

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**STİREN İLE N-İZOPROPİLAKRİLAMİT VE
GLİSİDİLMETAKRİLAT'IN KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Lütfü BULUT

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Cengiz SOYKAN**

Yozgat 2014

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**STİREN İLE N-İZOPROPİLAKRİLAMİT VE
GLİSİDİLMETAKRİLAT'IN KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Lütfü BULUT

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Cengiz SOYKAN**

Yozgat 2014

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110111004 numaralı öğrencisi Lütfü BULUT'un hazırladığı “**Stiren ile N-İzopropilakrilamit ve Glisidilmetakrilat’ın Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 20/06/2014 Cuma günü saat 14:30’da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Cengiz SOYKAN (Danışman)



Üye : Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../2014 tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR LİSESİ	x
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	3
2.1. Polimerlerin Tanımı	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.2.1. Molekül Ağırlığına Göre Polimerler	3
2.2.2. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre Polimerler	4
2.2.3. Yapılarına Göre Polimerler	4
2.2.4. Zincir Yapısına Göre Polimerler	4
2.2.5. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Polimerler	5
2.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	5
2.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	6
2.3.2. Termogravimetrik Metot (TG)	6
2.3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	6
3. RADİKAL POLİMERİZASYONU	7
3.1. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler	9

3.2. Radikalik Polimerizasyonda Reaksiyonlar	10
3.3. İdeal Polimerizasyon Mekanizması	14
4. KOPOLİMERİZASYON	16
4.1. Kopolimerizasyon Kinetiği	17
4.1.1. Kopolimer Denklemi	17
4.1.2. Monomer Reaktivlik Oranları	19
4.2. Kopolimerizasyon Çeşitleri	19
4.3. Monomer Reaktivlik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri	20
4.4. Kopolimerleşme Eşitliği	21
4.4.1. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi	22
4.4.2. Fineman-Ross (F-R) Yöntemi	22
5. STİREN VE METAKRİLAT POLİMERLERİ	23
5.1. Stiren Polimerleri	23
5.1.1. Polistiren	23
5.1.1.1. Polistirenin Kullanım Alanları	24
5.1.2. P(S-AN) veya SAN (Stiren, Akrilonitril Kopolimeri)	24
5.1.3. PPMS (Poliparametilstiren)	25
5.1.4. P(S – B) (Butadien – Stiren Kopolimerleri)	25
5.2. Metakrilat Polimerleri	25
5.2.1. Stiren ve Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	26
6. LİTERATÜR TARAMASI	30
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
7.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	49
7.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	49
7.3. Deneylerde Kullanılan Yöntemler	50

7.4. Reaksiyonda Kullanılan Monomerin ve Başlatıcının Saflaştırılması	51
7.5. Stiren Monomerinin Homopolimerizasyonu	51
7.6. Glisidil Metakrilat Monomerinin Homopolimerizasyonu	52
7.7. Stiren (St) Monomerinin Glisidil Metakrilat (GMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	52
7.7.1. Poli(St-ko-GMA) Kopolimerlerinin Sentezi	52
7.7.2. Poli(St-ko-GMA) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi	53
7.7.3. St-ko-GMA Polimer Sisteminin Karakterizasyonu	54
7.7.4. St-ko-GMA Polimer Sisteminin Termal Analiz Çalışmaları	63
7.7.5. St-ko-GMA Polimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranları Hesaplamaları.....	65
7.7.6. ST/GMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi.....	69
7.8. Stiren (St) Monomerinin N-İzopropilakrilamit (NIPAM) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	69
7.8.1. Poli(St-ko-NIPAM) Kopolimerlerinin Sentezi	69
7.8.2. Poli(St-ko-NIPAM) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi	70
7.8.3. St-ko-NIPAM Polimer Sisteminin Karakterizasyonu	71
7.8.4. St-ko-NIPAM Polimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranları Hesaplamaları	76
7.8.5. ST/NIPAM Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi.....	81
SONUÇLAR VE YORUMLAR	82
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	91

STİREN İLE N-İZOPROPİLAKRİLAMİT VE GLİSİDİL METAKRİLAT'IN KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Lütfü BULUT

Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

2014; Sayfa: 91

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

ÖZET

Bu çalışmada, Stiren (ST) ile N-İzopropilakrilamit (NIPAM) ve Glisidil metakrilat (GMA)'ın değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltisinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de %10'un altındaki dönüşümlerde hazırlandı. Kopolimerlerin FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Raman spektrumları yorumlandı. Kopolimer bileşimleri elementel analiz ve ¹H-NMR spektrumları ile belirlendi. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen-Tüdös (K-T) metotlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplandı. Stiren'den daha büyük r değerine sahip GMA'nın ST'den daha reaktif olduğu görülmüştür. ST/GMA kopolimer sistemi için kopolimer türünün GMA birimlerinde daha zengin olduğu alternatif kopolimer yapısında olduğu belirlenmiştir. ST ve NIPAM için r değerleri 1'den büyük olarak belirlenmiştir. ST/NIPAM kopolimer sistemi için kopolimer türünün blok kopolimer yapısında olduğu görülmüştür. Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile belirlendi. Kopolimer bileşimlerindeki stiren oranlarının artması ile kopolimerlerin termal kararlılıklarının arttığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Stiren, N-İzopropilakrilamit, Glisidil metakrilat, Kopolimerizasyon, Monomer Reaktivite Oranı.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STYRENE WITH N-IZOPROPYLACRYLAMİDE AND GLYCIDYL METHACRIYLATE COPOLYMERS

Lütfü BULUT

Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis

2014; Page: 91

Thesis Supervisor: Prof.Dr. Cengiz SOYKAN

ABSTRACT

In this study, copolymers having various styrene (ST) with N-izopropylacrylamide (NIPAM) and glycidyl methacrylate (GMA) contents were prepared in 1,4-dioxane solvent using 1% AIBN as initiator at 70 °C with the conversions below of 10%. The FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and Raman spectra of the copolymers are discussed. The copolymer composition were determined by elemental analysis and ¹H-NMR spectra. Monomer reactivity ratios were calculated both Finemann-Ross (F-R) and Kalen-Tüdös (K-T) methods, and a nonlinear error invariable model method with the computer program RREVM. The higher r_1 value of GMA confirms the higher reactivity of GMA than of ST. For ST/GMA copolymer system, the copolymer sequence will be of alternating nature with more GMA units. The r_1 value of ST is ≥ 1 and the r_2 value of NIPAM is ≥ 1 . For ST/NIPAM copolymer system, the copolymer sequence will be of block nature. The thermal stabilities were studied by TGA. Copolymers show a high thermal stability which increases with increasing styrene unit content in copolymers.

Keywords: Styrene, N-izopropylacrylamide, Glycidyl methacrylate, Copolymerization, Monomer Reactivity Ratios.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalıőmalarım süresince desteğini ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoőgörüsünden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Cengiz SOYKAN'a sonsuz saygı ve őükranlarımı sunarım.

Kimya Bölümü araştırma laboratuvarları imkanlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya, Raman analizleri boyunca yardımını ve desteğini esirgemeyen Arő. Gör. Hatice ARI'ya, elementel analizlerinde yardımcı olan Uzm. Mehmet GÜMÜŐ'e ve Kimya Bölümü hocalarıma çok teşekkür ederim.

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Çeşitli Doymamış Monomerlerin Zincir-Reaksiyonu Polimerizasyon Tipleri.....	8
Tablo 7.1: St ve GMA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.....	53
Tablo 7.2: ST-GMA Kopolimer Sistemindeki ST ve GMA Birimlerinin Yüzde Bileşimi.....	66
Tablo 7.3: St-ko-GMA Polimer Sistemi İçin F-R ve K-T Parametreleri.....	67
Tablo 7.4: St-ko-GMA Polimer Sistemi İçin Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivite Oranı Değerleri	68
Tablo 7.5: St ve NIPAM Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.....	70
Tablo 7.6: ST-NIPAM Kopolimer Sistemindeki ST ve NIPAM Birimlerinin Yüzde Bileşimi.....	76
Tablo 7.7: St-ko-NIPAM Polimer Sistemi İçin F-R ve K-T Parametreleri.....	78
Tablo 7.8: St-ko-NIPAM Polimer Sistemi İçin Serbest Radikal Kopolimerizasyonundan Hesaplanan Monomer Reaktivite Oranı Değerleri.....	80

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.1: Stiren Monomerinin Homopolimerizasyon Reaksiyonu.....	51
Şekil 7.2: Glisidil Metakrilat Monomerinin Homopolimerizasyon Reaksiyonu.....	52
Şekil 7.3: Poli(St-ko-GMA) Sentezi Reaksiyonu.....	53
Şekil 7.4: (a) Poli(ST), (b) Poli(St-ko-GMA): [0.10:0.90]; (c) Poli(St-ko-GMA): [0.20:0.80]; (d) Poli(St-ko-GMA): [0.30:0.70]; (e) Poli(St-ko-GMA): [0.45:0.55]; (f) Poli(St-ko-GMA): [0.56:0.44]; (g) Poli(St-ko-GMA): [0.66:0.34]; (h) Poli(St-ko-GMA): [0.77:0.23]' in FT-IR Spektrumları	55
Şekil 7.5: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.10 : 0.90] ¹ H-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 7.6: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.20 : 0.80] ¹ H-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 7.7: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.45 : 0.55] ¹ H-NMR Spektrumu.....	57
Şekil 7.8: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.56 : 0.44] ¹ H-NMR Spektrumu.....	57
Şekil 7.9: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.77 : 0.23] ¹ H-NMR Spektrumu.....	58
Şekil 7.10: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.45 : 0.55] ¹³ C-NMR Spektrumu	58
Şekil 7.11: Poli(GMA)'ın Raman Spektrumu.....	59
Şekil 7.12: Poli(Stiren)'in Raman Spektrumu.....	59
Şekil 7.13: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.10 : 0.90] Raman Spektrumu.....	60
Şekil 7.14: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.20 : 0.80] Raman Spektrumu.....	60
Şekil 7.15: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.30 : 0.70] Raman Spektrumu.....	61
Şekil 7.16: Poli(St-ko-GMA)'ın [0.45 : 0.55] Raman Spektrumu.....	61

Şekil 7.17:	Poli(St-ko-GMA)'ın [0.56 : 0.44] Raman Spektrumu.....	62
Şekil 7.18:	Poli(St-ko-GMA)'ın [0.66 : 0.34] Raman Spektrumu.....	62
Şekil 7.19:	Poli(St)'in TG/DTG-DTA Eğrisi.....	63
Şekil 7.20:	Poli(GMA)'ın TG/DTG-DTA Eğrisi.....	64
Şekil 7.21:	Poli(St-ko-GMA)'ın Farklı Bileşimindeki TGA'lar.....	65
Şekil 7.22:	St-ko-GMA Polimer Sisteminin F-R Grafiği.....	67
Şekil 7.23:	St-ko-GMA Polimer Sisteminin K-T Grafiği.....	68
Şekil 7.24:	ST/GMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan r_1 ve r_2 Değerleri İçin %95 Güvenirlilik Bölgesi.....	69
Şekil 7.25:	(St-ko-NIPAM) Kopolimerinin Sentezi.....	70
Şekil 7.26:	(a) Poli(ST), (b) Poli(St-ko-NIPAM): [0.12:0.88], (c) Poli(St-ko-NIPAM): [0.46:0.54], (d) Poli(St-ko-NIPAM): [0.55:0.45], (e) Poli(St-ko-NIPAM): [0.77:0.23] in FT-IR Spektrumları	72
Şekil 7.27:	Poli(St-ko-NIPAM)'ın [0.55 : 0.45] ^1H -NMR Spektrumu.....	73
Şekil 7.28:	Poli(St-ko-NIPAM)'ın [0.55 : 0.45] ^{13}C -NMR Spektrumu.....	74
Şekil 7.29:	Poli(St-ko-NIPAM)'ın [0.28 : 0.72] Raman Spektrumu	74
Şekil 7.30:	Poli(St-ko-NIPAM)'ın [0.55 : 0.45] Raman Spektrumu.....	75
Şekil 7.31:	Poli(St-ko-NIPAM)'ın [0.77 : 0.23] Raman Spektrumu	75
Şekil 7.32:	Poli(St-ko-NIPAM)'ın Farklı Bileşimindeki TGA'lar	76
Şekil 7.33:	St-ko-NIPAM Polimer Sisteminin F-R Grafiği.....	79
Şekil 7.34:	St-ko-NIPAM Polimer Sisteminin K-T Grafiği.....	79
Şekil 7.35:	ST/NIPAM Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan r_1 ve r_2 Değerleri İçin %95 Güvenirlilik Bölgesi.....	81

KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AMS	:	Alfa-Metil Stiren
AIBN	:	Azobisisobütironitril
ATRP	:	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
BSA	:	Sığır Serum Albümini
BPO	:	Benzoil Peroksit
DLS	:	Dinamik Işık Saçılımı
DMF	:	Dimetil Formaldehit
DSC	:	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
EA	:	Etil Akrilat
EL-MS	:	Elektron Etkisi Kütle Spektroskopisi
F-R	:	Finemann-Ross Yöntemi
FTIR	:	Fourier Transformlı İnfrared Spektroskopisi
GMA	:	Glisidil Metakrilat
GPC	:	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HEA	:	Hidroksietil Akrilat
HEMA	:	Hidroksietilmetakrilat
K-T	:	Kelen Tüdös Yöntemi
LCST	:	Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığı
MA	:	Metil Akrilat
M-L	:	Mayo-Lewis Yöntemi
MTM	:	Metiltiyenil Metakrilat
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans

PDI	:	Polidispersite İndeksi
PFS	:	Pentaflorostiren
PPMS	:	Poliparametilstiren
PS	:	Polistiren
PVC	:	Polivinilklorür
RS	:	Rayleigh Saçılması
SAN	:	Stirenakrilonitril
SDBS	:	Sodyumdodesilbenzen-sülfonat
ST	:	Stiren
TEM	:	Transmisyon Elektron Mikroskobu
T _m	:	Kristal Erime Sıcaklığı
T _g	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	:	Termal Gravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

İnsanlar ilk çağlardan bu yana pamuk, keten, selüloz, kauçuk gibi doğal polimerler kullanmaktadır. Bu maddelerin yapılarının zincire benzer uzun moleküllerden oluşan makromoleküller olduğu ilk kez 1920’de Staudinger tarafından önerilmiştir. 1930’larda Staudinger’in bu görüşü ve polimer çözeltilerinin viskozitelerinin polimer moleküllerinin şekil ve büyüklüğüne bağlı olduğu kabul edilmiştir. Bu alan üzerindeki çalışmaların hızla artması ile birçok fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özellikleri farklı sentetik polimerler üretilebilmiştir [1].

Polimer konusundaki diğer çalışmalar Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit, 1839 yılında Goodyear tarafından yapıldı ve patenti alındı. 1910 yılında Belçika’lı Baekelend, bakalit diye bilinen bileşiği keşfetti ve üretime geçildi. 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü, geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. 1978 yılında dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon ton civarında olmuştur. 1990’lı yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon tona çıkmıştır [2].

Polimer kimyasındaki hızlı gelişmeler, günlük yaşantıda kullanılan polimer malzemelere alternatif olabilecek, doğal hayata zarar vermeyen ve canlılara hizmet edebilecek nitelikte yeni malzemeler üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bunun için gereken birinci koşul, elde edilecek olan polimer malzemenin doğa ve organizmaya uyumlu olması, ikinci koşul ise belirli bir zaman dilimi içinde herhangi bir zarar vermeden doğaya karışması ve bozunmasıdır. Bu gereksinimleri sağlayan polimerler, başta doğal polimerler olmakla birlikte, biyobozunur polimerler sınıfındaki doğal ve sentetik poliesterlerdir. Fakat bu polimerler her zaman istenilen amaca uygun nitelikte değildir. Örneğin, tıpta yapay organ, yapay doku, vücut içi yada dışı protez, cerrahi aletler, eczacılıkta ilaç salım kapsülü olarak kullanılacak bir polimer için gereken özellikler çoğu zaman bir homopolimer ile sağlanamamaktadır. Temel

olarak polimerin hidrofobik yada hidrofilik özellik göstermesi, esnek olması ve ısıya, radyasyona, basınca vs. dayanıklı olması, sterilize edilebilmesi ve daha sonra istenilen işlevi yerine getirebilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla bu kadar özelliğin bir araya getirilebilmesi için bu polimerlerde modifikasyona ihtiyaç duyulmaktadır [1].

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; Makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür [3].

2. POLİMERLER

2.1. Polimerlerin Tanımı

Polimerler, büyük moleküller oluşturabilecek uygun fonksiyonel gruplar taşıyan basit moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan üstün fiziksel özelliklere sahip yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Madde yapısında yer alan bu birimlere “mer” adı verilir.

Polimer maddelerin uzunlukları hep aynı olmayıp değişik sayıda mer ihtiva ederler. Polimer molekülü başına düşen ortalama mer sayısı polimerizasyon derecesi olarak tanımlanır. Her bir polimer molekülünde (zincirinde) farklı sayıda mer birimi yer alabileceğinden polimer zincirlerinin ağırlıkları farklı olur. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlığı ortalama molekül ağırlığı olarak verilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı; sayıca ortalama, ağırlıkça ortalama, z-ortalama ve viskozite ortalama molekül ağırlığı şeklinde verilir.

Polimerleri sınıflandırmak için değişik yöntemler kullanılabilir. Seçilecek özelliğe bağlı olarak polimerler değişik gruplar altında toplanabilir.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

2.2.1. Molekül Ağırlığına Göre Polimerler

a) Oligomerler: Molekül ağırlığı 1500 den düşük olan dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu gruba girer. Zincir uzunlukları 50 A^0 dan küçüktür, destillenebilirler, kristal halinde veya amorf yapıda olabilirler.

b) Polimerler:

i) Düşük Molekül Ağırlıklı Polimerler: Molekül ağırlıkları 1500-5000 arasında olan polimerler bu gruba girer. Zincir uzunlukları $50-500 \text{ A}^0$ arasında olup destillenemezler. Lineer yapıdaysalar, şişmeden çözünürler ve çözeltilerinin viskoziteleri düşüktür.

ii) Orta Molekül Ağırlıklı Polimerler: Molekül ağırlıkları 5000-10000 arasındadır. Zincir uzunlukları ise $500-2500 \text{ A}^0$ arasında olup, zincir uzunluğuna bağlı olarak doğrusal yapıda olanlar çözünürler ve şişmede gösterebilirler.

iii) Yüksek Molekül Ağırlıklı Polimerler: Molekül ağırlıkları 10000 in üzerinde ve zincir uzunlukları 2500 \AA dan daha büyük olan polimerlerdir. Bu polimerler destillenemezler, doğrusal yapıda olanlar şişme göstererek çözünürler.

iv) Ağ Yapılı Polimerler: Polimer zincirlerinin birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak oluşturdukları dev moleküllerdir. Bu polimerlerin çözünmesi söz konusu değildir.

2.2.2. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre Polimerler

a) Doğal Polimerler: Doğada bol miktarda bulunan polimerlerdir. Ağaçlardan elde edilen selüloz en önemli doğal polimerdir. Diğer doğal polimerler arasında proteinler, poliamitler (yün), kauçuk (cis-poliizopren) örnek olarak verilebilir.

b) Sentetik (Yapay) Polimerler: Kimyasal yöntemlerle sentezlenen polimerlerdir. Polietilen, poli(vinil klorür), poliesterler, poli(tetrafloroetilen) gibi polimerler. Sentetik (yapay) polimerlerin sentezinde kullanılan temel girdilerin kaynağı petroldür.

2.2.3. Yapılarına Göre Polimerler

a) Organik Polimerler: Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içeren polimerler.

b) İnorganik Polimerler: Ana zincirde başta karbon atomu yerine periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri olan Si, Ge, B, P gibi elementlerin yer aldığı polimerler.

2.2.4. Zincir Yapısına Göre Polimerler

a) Homopolimerler: Tek bir monomer biriminin tekrarlanması sonucu oluşan polimerler.

b) Kopolimer: Yapısında birden fazla monomer türü bulunduran polimerler kopolimer olarak tanımlanır. Kopolimeri meydana getiren monomerler A ve B ile gösterilirse,

A ve B' nin yanyana gelişi rastgele ise;

ABBAABAABBBBAAAB “rastgele (random) kopolimer”

A ve B periyodik olarak tekrarlanarak belli bir düzene uyarak sıralama var ise;

ABABABABAB “tekrarlanan (alternating) kopolimer”

Eğer An homopolimeri ile Bn homopolimerinin bir araya gelmesiyle oluştuysa “blok kopolimer” denir

AAAAAAAABBBBBBBB

Bazı durumlarda farklı birimlerden oluşan bir polimer zinciri yine farklı bir birimden oluşan bir polimer zincirine zincir sonlar dışında bir yerden bağlanmasıyla oluşan kopolimere “aşı kopolimer (graft)” denir.

2.2.5. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Polimerler

a) **Lineer:** Polimer zincirleri doğrusal bir yapıda ise “Lineer Polimerler” olarak adlandırılır.

b) **Dallanmış:** Eğer polimer ana zinciri üzerinde yer alan bir karbon atomu bir başka polimer zincirine bağlanmış ise “dallanmış polimer” olarak adlandırılır.

c) **Çapraz Bağlı:** Dallanmış bir polimerde her yan zincir bir ana zincire aittir. Eğer yan zincir birden fazla ana zincire (genelde iki) ait ise “çapraz bağlı” polimerler, çapraz bağ sayısının artışı ise “ağ yapı polimerleri” oluşturur [4].

2.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

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. Gerek T_g gerekse T_m'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

2.3.2. Termogravimetrik Metot (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktiveleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

2.3.3. 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 [5].

3. RADİKAL POLİMERİZASYONU

Serbest radikal zincir reaksiyonu, 1930'lu yıllardan beri bilinmekte olup hala, özel polimerler üretimine olanak veren sayısız endüstriyel ve kimyasal araştırmalara devam edilmektedir. Dünyadaki plastik üretiminin hemen hemen yarısı, bu mekanizma ile yapılan polimerlerden elde edilmektedir.

Zincir polimerizasyonu ile üretilen önemli ürünler arasında polietilen, polipropilen, polistiren, poli(metil metakrilat), poli(vinil klorür) ve politetrafluoroetilen gibi plastikler; poliizopren, polikloropren, polibütadien, stiren ve akrilonitrille polibütadien kopolimerleri gibi elastomerler; viniliden klorür ve akrilonitril kopolimerlerine dayanan fiberler sayılabilir.

Zincir büyüme polimerizasyonunda tek monomer molekülleri, büyüyen zincirlere sırayla ve hızla reaksiyona girerler. Çok düşük monomer konsantrasyonlarında bile reaksiyon hızlıdır.

Doymamış moleküllerin zincir büyüme reaksiyonları radikaller veya iyonlarla başlatılır. Başlatıcı bir monomer birimine etki ederek diğer bir monomerle bağlanabilecek aktif merkezli bir ara bileşik oluşturur; bu ara bileşiğe yeni bir monomerin katılmasıyla daha büyük bir aktif merkezli bileşik meydana gelir ve böyle devam ederek zincir hızla büyür.

Büyüyen zincirdeki serbest radikal bir monomer molekülüne, bir zincir transfercisine veya bir polimer molekülüne geçebilir. Zincir büyümesi reaktif merkezin kaybolmasıyla sonlanacağından, transfer edilen reaktif merkez diğer bir polimer zincirinin veya bir polimer zincirindeki bir dalın büyümesini başlatır. Bir polimerizasyonda transferci maddeler kullanılarak molekül ağırlığında istenilen kontroller sağlanabilir. Büyüyen serbest-radikal zincirler birleşmeyle veya orantısız olarak sonlanabilirler.

Büyüyen tanecikler bir iyon ise sonlanma (orantısız ve birleşme) reaksiyonları, aynı yüklü iyonlar arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle, gerçekleşemez. Geçiş-metalleri katalizörleri ile yapılan anyonik, katyonik, grup transferi ve koordinasyon veya eklenme (Zeigler-tip) polimerizasyonlarına iyonik-başlatıcılı polimerizasyonlar

denir. Çok saflaştırılmış bir sistemde gerçekleştirilen bir iyonik polimerizasyonda gerçek bir sonlanma kademesi bulunmaz, yine de, transfer reaksiyonu olabilir. Sonlanma ve zincir transferinin olmadığı durumda, "yaşayan" bir polimer vardır. Katyonik reaktif merkezlerin olduğu büyüyen zincirler, proton çıkarma ve polimerin ucunda bir çift bağ oluşmasıyla sonlanabilirler. Zincir-büyüme polimerizasyonları, zincir taşıyıcılara etki edebilen safsızlıklara karşı çok hassastır; bu tip safsızlıklar polimer zincirlerine eklenerek polimeri sonlandırır.

Doymamış monomerler çeşitli şekillerde polimerleşebilirler, çünkü monomerin polimere dönüşme ΔG 'si negatiftir. ΔG 'nin negatif olması, her durumdaki reaksiyon koşullarında önemli seviyede bir reaksiyon hızını garanti etmez. Zincir-reaksiyonu polimerizasyonlarında kullanılan radikal, anyonik ve katyonik başlatıcılar rasgele değil, monomere göre seçilir. Başlatıcıların monomere göre farklı davranışları Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Karbon-karbon ve karbon-oksijen çift bağları, zincir polimerizasyonuna uğrayan iki termal bağ tipidir. Endüstriyel yönden C=C monomerlerinin polimerizasyonu C=O monomerlerinden daha önemlidir.

Tablo 3.1. Çeşitli doymamış monomerlerin zincir-reaksiyonu polimerizasyon tipleri

Monomer	Başlama Tipi: ^(a)	Radikal	Katyonik	Anyonik
etilen		+	-	+
1-dialkil olefinler (α -olefinler)		-	+	-
1,1-alkil-olefinler		-	+	-
1,3-dienler		+	+	+
stiren, α -metil stirenler		+	+	+
halojenli olefinler		+	-	-
vinil esterler RCOOCH=CH ₂		+	-	-
akrilatlar, metakrilatlar		+	-	+
akrilonitril, metakrilonitril		+	-	+
akrilamid, metakrilamid		+	-	+
vinil eterler		-	+	-
N-vinil karbazol		+	+	-
N-vinil prolidinon		+	+	-
aldehitler, ketonlar		-	+	+

^(a) + ve -, yüksek molekül ağırlıklı ürünün oluştuğunu veya oluşmadığını gösterir.

Karbonil grubu radikal başlatıcılarla polimerleşmeye yatkın değildir. Karbonil bağının yüksek polaritede olması bir radikal taneciğin katılmasını engeller. Aldehitler anyonik ve katyonik başlatıcılarla polimerleşirler. Ketonlar, bazı özel haller dışında, sterik nedenlerle reaktif değildir.

Karbon-karbon çift bağı hem iyonik, hem de radikal başlatıcılarla polimerleşebilir. Tablo3.1'de alkil, alkilen, aril, halojenli olefinler, alkoksi, ester, amid, nitril ve heterosiklik süstitüentli monomerler görülmektedir. α -alkil-etilenler, α,α -dialkilenler ve vinil eterler dışındaki tüm monomerler radikal başlatıcılarla polimerleşebilir. İyonik zincir polimerizasyonları radikal zincir polimerizasyonlarından daha seçicidir. Katyonik başlama monomerleri sınırlıdır. Bunların, alkoksi, alkil, α,α -dialkil, fenil ve vinil gibi elektron itme özelliği olan süstitüentler içermesi gerekir; böylece, oluşan çoğalan karbonyum iyonu kararlı halde tutulur. Anyonik başlama ise sadece çoğalan karbanyon iyonunu CN, COOR, COR, C₆H₅ ve CH=CH₂ gibi elektron çekici gruplarla kararlı hale getirilebilecek monomerlerle gerçekleşir. Her iki tip monomer de radikal başlatıcılarla polimerleşebilir, çünkü elektron-çekme ve elektron-itme bir radikal çoğalma merkezini kararlı kılar. Stiren ve konjuge dienler hem radikal hem de iyonik başlatıcılarla polimerleşir, çünkü fenil ve vinil süstitüentler radikal ve iyonik çoğalma merkezlerini kararlı hale getirirler. Etilen ve α -alkiletilenler, Ziegler-Natta katalizörleri gibi bazı organometalik başlatıcılarla da polimerleşebilirler. α,β -disüstitüe etilenler sterik engellenme nedeniyle hiç bir başlatıcıyla polimerleşemezler, ancak kopolimerleşebilirler [6].

3.1. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Genel olarak monomerler olefinik yapıdakiler, monosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler.

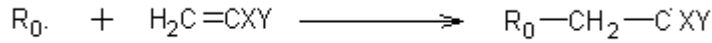
Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar daha zayıftır (Fessenden and Fessenden 1992). Radikal polimerizasyonlarında,

monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağıın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

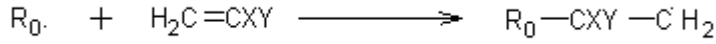
3.2. Radikalik Polimerizasyonda Reaksiyonlar

Serbest-radikal polimerizasyonu dört temel kademedен oluşur; başlama, çoğalma, sonlanma ve zincir transferi.

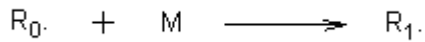
Başlama: Bir başlatıcıdan "birincil radikal" denilen bir serbest radikal ($R_0\cdot$) çıkarılır ve bir monomere eklenir; böylece oluşan monomer bir "aktif merkez", devamlı olarak çoğalabilen bir serbest radikaldir.



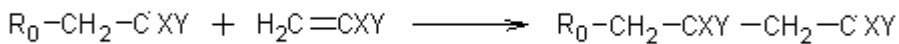
veya birincil radikal monomerin diğer ucuna girebilir:

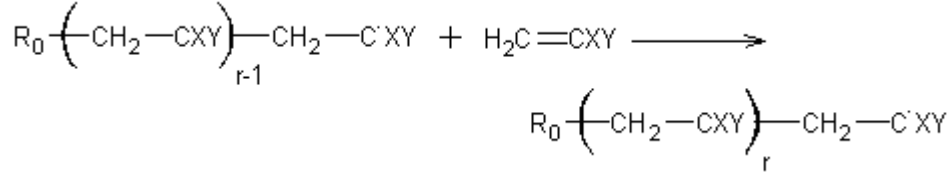


Çoğalan radikaller $R_r\cdot$ ile gösterilecektir; buradaki alt, başlangıç radikali $R_0\cdot$ 'a eklenen monomer birimlerinin sayısını gösterir. Buna göre, monomer M ile tanımlandığında yukarıdaki denklemler aşağıdaki şekilde basitleşir.



Çoğalma: Çoğalma veya büyüme reaksiyonu monomer moleküllerinin radikal taneciklere hızla katılmasıdır. Olay, aşağıdaki denklemdе görüldüğü gibi çoğunlukla baş-kuyruk katılması şeklinde olur.

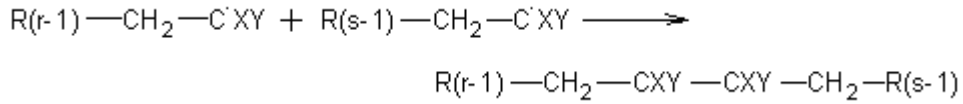




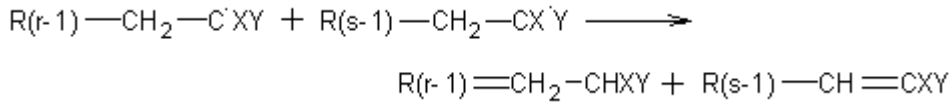
Değişik bağlanmalar da olabilir; nadiren de olsa, baş-baş, kuyruk-baş ve kuyruk-kuyruk şeklinde bağlanmalar yapılabilir.

Sonlanma: Sonlanmada polimer zincirlerinin büyümesi, çoğalan radikallerin yok edilmesiyle engellenir. Sonlanma, engelleyici maddelerin bulunmaması durumunda bimoleküler radikallerin birbirleriyle etkileşimi sonucunda gerçekleşir. Bu işlemler radikal birleşmesi veya orantısızlaşma reaksiyonlarıdır.

birleşmeyle sonlanma veya,



orantısız sonlanma

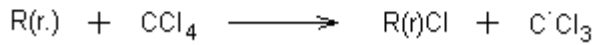


Bu denklemlerde R (veya R.)'deki monomer birimlerinin sayısı bir alt (r ve s gibi) ile gösterilmiştir. Orantısız sonlanmada biri doymuş diğeri bir uçta çift bağ içeren iki polimer molekülü oluşur; transfer edilen hidrojen atomunun orantısız sonlanma denkleminde olduğu gibi bir metilen grubundan alınması zorunluluğu yoktur, bir Y veya X sübstitüentinden de alınabilir. Monomerlerin çoğu her iki tip sonlanmayı da gösterir; metil metakrilatta orantısız sonlanma, birleşme ile sonlanmaya göre oda sıcaklığında yaklaşık iki kat daha hızlıdır ve sıcaklığın yükselmesi ile daha da artar. Diğer yandan, stiren ve akrilonitril radikalleri daha çok birleşmeyle sonlanırlar.

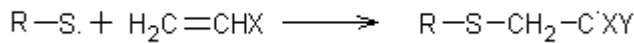
Zincir polimerizasyonları için başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyon kademelerinin gerekli ve yeterli olmasına karşın polimerizasyon sırasında başka reaksiyonlar da oluşur. Bunlardan bir radikal ve bir monomer arasında meydana

gelen reaksiyonlar zincir transferi, önleme ve geciktirme reaksiyonları adı altında sınıflandırılabilir.

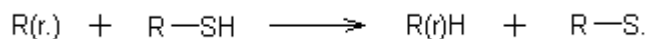
Zincir-Transferi: Doymuş moleküllerden atom (çoğunlukla hidrojen) çıkarma serbest radikallerde çok karşılaşılan bir reaksiyondur ve dolayısıyla serbest-radikal polimerizasyonu için de geçerlidir. Bu özelliğin zincir-transferi işlemine neden olacağı ilk defa 1937 yılında Flory tarafından açıklanmıştır; çoğalan bir radikalın büyümesinin durması, çoğalabilecek özellikte yeni küçük bir radikalın oluşmasına yol açar. Zincir transferi yapabilen çok değişik tanecikler vardır; bunlara "zincir transferciler" denir. Zincir transferi reaksiyonu büyüyen zincirlerin monomerle, solventle, diğer katkı maddeleriyle ve başlatıcılarla reaksiyona girmesidir. Hidrojen atomundan başka, özellikle halojenler (fluor hariç) transfer edilebilirler. Monomere ve karbon tetraklorüre transfer aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir.



Genel olarak, zincir transferinin tüm polimerizasyon işlemine etkisini, meydana gelen transfer radikalının reaktivitesi belirler. Transfer radikali monomere karşı çok reaktif ise hızla oluşur ve çoğalmaya başlar.



Böyle durumlarda transfer, reaktif radikallerin sistemdeki konsantrasyonunu değiştirmez, dolayısıyla bütündeki polimerizasyon hızı etkilenmez. Ortalama kinetik zincir uzunluğu (tek bir başlama ile oluşan monomer moleküllerinin sayısı) da etkilenmez. Ancak polimer zincir uzunluğu (maddenin zincir uzunluğu) transferle azalarak küçük bir moleküle dönüşeceğinden polimerik ürünün molar kütlesi düşer. Transferci maddeler endüstride molar kütleleri kontrol etmek için kullanılırlar ve "modifer (düzenleyici)" olarak adlandırılırlar. Alkil merkaptanlar, S-H bağı zayıf olduğundan aktif transfercilerdir ve bu amaçla çok kullanılan maddelerdir:



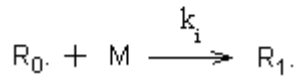
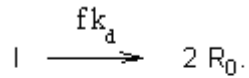
büyüyen bir zincirin aktifliğini de yok eder. Sonuç olarak, polimerik ürünün molar kütle sayısı-ortalaması etkilenmez, molar kütle-ağırlık ortalaması artar [6].

3.3. İdeal Polimerizasyon Mekanizması

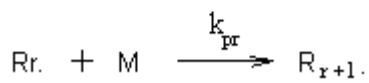
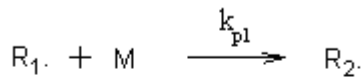
Serbest-radikal polimerizasyonundaki reaksiyon kademelerini kısaltılmış denklemlerle inceleyelim.

Bu denklemlerde I=başlatıcıyı belirtmektedir. Alt indislerine göre hız sabitleri: k_d =başlatıcının bozunması, k_i =başlama, k_p =çoğalma, k_m =monomere transfer, k_s =solvente veya başka bir maddeye transfer, k_{tc} =birleşmeyle sonlanma, k_{td} =orantısız sonlanmayı gösterir. M=monomer, S=solvent (veya diğer madde), P_r , r tane monomer birimi içeren ölü bir polimeri tanımlar; f verim faktörüdür [6].

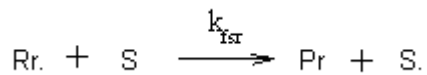
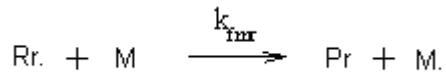
Başlama (initiation):



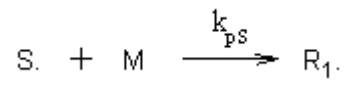
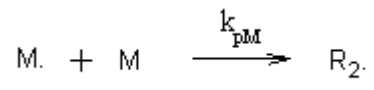
Çoğalma (propagation):



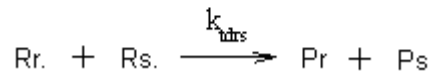
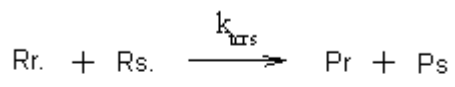
Monomere veya çözücüye transfer:



Transfer radikalleri ile tekrar başlama:



Sonlanma (termination):



4. KOPOLİMERİZASYON

İki ya da daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirlerine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Ancak kopolimerler, iki çeşit homopolimerin bir karışımı değildir ve her kopolimer molekülünde farklı monomer birimleri birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmışlardır.

Polimer kimyasının geniş bir bilim dalı olarak kurulduğu 1950 yıllarından sonra, makromoleküller üzerindeki bilimsel ve endüstriyel ilgi giderek kopolimerizasyon reaksiyonlarına kaymıştır. Bunun çeşitli nedenleri bulunmaktadır. Zincir polimerizasyonlarında monomerlerin, radikallerin, karbonyum iyonlarının ve karbanyonların reaktifliği üzerindeki bilgilerin çoğu kopolimerizasyon reaksiyonlarının incelenmesine dayanır. Özellikle kimyasal yapının reaktiflik üzerindeki etkisini anlamak için monomerlerin kopolimerizasyondaki davranışlarının bilinmesi yararlı olmaktadır.

Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Polimer kimyacı, bu işlemde yararlanarak, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü, kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir. Kopolimerizasyon işleminin uygulamada getirdiği çeşitlendirmeleri görmek için polistirenin incelenmesi klasik bir örnek olarak bilinmektedir. Polistiren kırılan, darbe direnci düşük, çözücülere dayanıksız bir plastik olup oldukça sınırlı yerlerde kullanılır. Stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerik ürünler ise polistirenin kullanım alanlarını genişletmekte ve bu polimerin bildiğimiz en faydalı maddelerden biri olmasını sağlamaktadır. Yıllık üretimin 5 milyon ton dolaylarında oluşu bu görüşü açıkça kanıtlar. Stirenin kopolimerleri (ve terpolimerleri) sadece plastik olarak değil, elastomer olarak da kullanılır. Stirenin akrilonitril ile kopolimerizasyonu ile darbe direnci yüksek, çözücülere dayanıklı polimerler elde edilir. Bütadien ile verdiği

kopolimerler ise elastomerik özelliklere yol açar. Stirenin akrilonitril ve bütadien ile verdiği terpolimerde ise her üç özellik aynı zamanda geliştirilebilir. Etilen-propilen kopolimerlerinde, ikinci bileşenin miktarını değiştirmekle plastik özelliklerinden elastomer özelliklerine geçen polimerler yapılmıştır [6].

4.1. Kopolimerizasyon Kinetiği

4.1.1. Kopolimer Denklemi

Kopolimerizasyon reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktivliği (bu zincir bir serbest radikal, bir karbonyum iyonu ya da bir karbanyon olabilir) sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır. M_1 ve M_2 monomerlerinin kopolimerizasyonunu ele alalım. Reaksiyon süresince büyümekte olan iki tür radikal bulunacaktır. Bunlardan birinin son birimi M_1 öbürünün ise M_2 olur. Bu zincir radikallerini M_1^* ve M_2^* ile gösterebiliriz. Bu radikallere yeni monomer moleküllerinin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğunu kabul edersek, dört türlü çoğalma reaksiyonu olabileceğini görürüz.

Reaksiyon	Hız
$M_1^* + M_1 \rightarrow M_1^*$	$k_{11} [M_1^*] [M_1]$
$M_1^* + M_2 \rightarrow M_2^*$	$k_{12} [M_1^*] [M_2]$
$M_2^* + M_1 \rightarrow M_1^*$	$k_{21} [M_2^*] [M_1]$
$M_2^* + M_2 \rightarrow M_2^*$	$k_{22} [M_2^*] [M_2]$

Burada k_{11} , son grubu M_1 olan polimerik zincir radikalinin M_1 monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hızı sabitini, k_{12} ise son grubu gene M_1 olan polimerik zincir radikalinin M_2 monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hız sabitini gösterir.

M_1^* türündeki radikaller yukarıdaki dizide üçüncü reaksiyonla (hız sabiti k_{21}) ve ayrıca başlama reaksiyonu ile oluşur. İkinci reaksiyonla (hız sabiti k_{12}) ve radikal sonlanma reaksiyonları ile yok olur. Kararlı-halde bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olacaktır. Zincirler uzun ise, başlama ve sonlanma olayları dizideki denklemlere kıyasla önemini yitireceği için, kararlı-hal koşulu,

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad (4.1)$$

bağıntısıyla verilebilir. Aynı denklem kararlı-hal koşulunun M_2^* radikallerine uygulanmasıyla da elde edilebilir. M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$-d [M_1] / dt = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (4.2)$$

$$-d [M_2] / dt = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad (4.3)$$

yazılabilir. (4.2) ve (4.3) denklemlerini bölmek ve radikal konsantrasyonlarından birini (4.1) denklemi ile götürmekle,

$$d [M_1] / d [M_2] = [M_1] / [M_2] \times (r_1 [M_1] + [M_2]) / (r_2 [M_2] + [M_1]) \quad (4.4)$$

bağıntısı elde edilir. Burada, r_1 ve r_2 monomer reaktivite oranlarını gösterdiğine göre:

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad \text{ve} \quad r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (4.5)$$

(4.4) denkleminin "kopolimerizasyon denklemi ya da kopolimer bileşimi denklemi" denir. Bu denklemin çıkartılmasında kararlı-hal koşulundan yararlanılmış olmakla beraber, bu koşula dayanmadan istatistik yöntemlerle de aynı bağıntının elde edilebileceği gösterilmiştir. Kopolimerizasyon denkleminin sol tarafındaki $d[M_1]/d[M_2]$ terimi, reaksiyona girmemiş bulunan monomerlerin oranı $[M_1]/[M_2]$ olduğunda, meydana gelen polimere giren iki monomerin oranını gösterir. Genel olarak bu iki oranın farklı olmaları kolayca söylenebilir. Bu nedenle polimerizasyonun ilerlemesi ile reaksiyona girmeyen monomerlerin oranı değişir ve sonuç olarak da meydana gelen kopolimerin bileşimi sürekli bir değişme gösterir.

Kopolimerizasyon denklemi konsantrasyonlarla belirtilebileceği gibi mol kesirleri ile de verilebilir. f_1 ve f_2 sıvı fazdaki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirlerini, F_1 ve F_2 ise bu monomerlerin kopolimer içindeki mol kesirlerini gösterebilir. Burada,

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / ([M_1] + [M_2]) \quad (4.6)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = d [M_1] / (d [M_1] + d [M_2]) \quad (4.7)$$

bağıntıları yazılabilir. Bu bağıntıları (4.4) denklemi ile birleştirerek,

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \quad (4.8)$$

denklemini elde edilir. Bu bağıntıda kopolimer bileşimi, kopolimer içindeki M_1 monomerinin mol kesri cinsinden verilmiş olup (4.4) denklemi ile verilen kopolimerizasyon denkleminde çoğu kez daha kullanışlıdır. Monomer bileşimi $f_1=(1-f_2)$ olduğunda, eğer r_1 ve r_2 monomer reaktivite oranları bilirse, bir an için polimere giren maddelerin bileşimi (4.8) denkleminde hesaplanabilir. Kolayca görüleceği gibi, burada da F_1 mol kesri genellikle f_1 'den farklıdır. Bu nedenle polimerizasyonun ilerlemesi ile hem f_1 ve hem de F_1 değişecektir [6].

4.1.2. Monomer Reaktivite Oranları

Monomer reaktivite oranlarını tanımlayan r_1 ve r_2 parametreleri, verilen bir radikalın kendi monomerini katma hızı sabitinin öbür monomeri katma hızı sabitine oranını gösterir. Bu nedenle $r_1>1$ ise, verilen M_1^* radikalının M_1 monomerini katmayı yeğlediğini, $r_1<1$ ise M_2 monomerini katmak istediğini gösterir. Stiren (M_1) ve metil metakrilat (M_2) monomerlerinin karışımından oluşan bir kopolimerizasyon sisteminde $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, $r_1=0.52$ ve $r_2=0.46$ olarak bulunmuştur. Bu halde her bir radikalın öbür monomeri kendi monomerine göre iki kat hızlı katacağı anlaşılır.

Yukarıda verilen (4.4) ve (4.8) kopolimerizasyon denklemlerinde başlama ve sonlanma hız sabitleri bulunmadığından, kopolimerin bileşimi toplu reaksiyon hızına ve başlatıcı konsantrasyonuna bağlı kalmaz. Birçok hallerde reaktivite oranlarının, sistemde bulunan önleyici, zincir transfercisi gibi maddelerden ya da çözücüden etkilenmediği bulunmuştur [6].

4.2. Kopolimerizasyon Çeşitleri

İdeal Kopolimerizasyon: Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan M_1^* ve M_2^* radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Kolayca görüleceği gibi, bu durumun gerçekleşmesi için,

$$k_{11} / k_{12} = k_{21} / k_{22}, \quad r_1 = 1 / r_2, \quad r_1 r_2 = 1 \quad (4.9)$$

olmalıdır. Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olmak üzere

rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak, stiren ve 2-viniltiofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1=0.35$ ve $r_2=3.10$, $r_1.r_2=1.09$).

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

Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ($r_1=0.30$ ve $r_2=0.07$, $r_1.r_2 = 0.021$).

Blok Kopolimerizasyon: r_1 ve r_2 reaktiflik parametrelerinin her ikisi de birden büyükse ($r_1.r_2 > 1$) bir blok kopolimer oluşması eğilimi belirir. Kopolimer zincirinde herbir monomerden oluşan parçalar birbirlerine bağlanır. Blok kopolimer verme eğilimi sınırlı sayıdaki kopolimerizasyon sistemlerinde gözlenmiş olup koordinasyon katalizörleri ile başlatılan reaksiyonlarla elde edilmiştir. r_1 ve r_2 'nin her ikisi de birden çok büyük değerler alırsa, her iki monomer, aynı zamanda, homopolimerler vererek polimerleşir. Bu aşırı durum sadece iki-üç sistemde gözlenmiştir [6].

4.3. Monomer Reaktiflik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir [7]. İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin farklı

aktivitelere sahip olmalarıdır. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır [8].

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

4.4. Kopolimerleşme Eşitliği

Yapılan çalışmalar sonucu kopolimerleşme eşitliği şöyle gösterilmiştir;

$$d[M_1] = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]^2 + [M_2][M_1]}{r_2[M_1]^2 + [M_2][M_1]} \quad (4.10)$$

Burada $d[M_1]/d[M_2]$; t anında zincire eklenen farklı monomerlerin zincire bağlanma oranı, $r_1=k_{11}/k_{12}$; $r_2=k_{22}/k_{21}$ reaktiflik oranıdır.

Bir kopolimerde her monomerden ne kadar bağlandığı bu r_1 ve r_2 değerleri biliniyorsa yukarıdaki eşitlik yardımıyla kolayca bulunabilir. Eğer M_1 monomeri daha aktif ise kopolimere daha çok eklenecek ve dolayısıyla çözelti M_1 bakımından fakirleşecektir. M_1/M_2 değerine bağlı olarak düşük dönüşümlerde gerçekleşen kopolimer bileşimi incelenerek r_1 ve r_2 değerleri deneysel olarak bulunur. r_1 ve r_2 reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir. Bunlar;

1. Kelen–Tüdös (K-T) yöntemi
2. Mayo–Lewis (M-L) yöntemi
3. Finemann–Ross (F-R) yöntemi
4. Alfrey-Price (Q-e eşitliği) yöntemi
5. Spektroskopik yöntem

6. RREVM bilgisayar non-linear metotları

4.4.1. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde düşük dönüşümlerde kopolimer hazırlanır. Kopolimerlerin elementel analizleri yapılır. Elementel analizleri yapılan kopolimerlerin bileşimlerindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimer monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ξ grafiğe geçirilir.

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha \quad (4.11)$$

Grafik kullanılarak (4.11) eşitliğinde doğrunun eğimi (r_1+r_2/α) değerini, kayması ise r_2/α değerini verir. Buradan r_1 ve r_2 değerleri bulunur [9].

4.4.2. Fineman-Ross (F-R) Yöntemi

K-T yönteminde kullanıldığı gibi G ve H değerleri hesaplanır. G ve H bağıntısı; $G=Hr_1 - r_2$ şeklindedir.

G-H doğrusunun eğimi r_1 değerini, kayması ise r_2 değerini verir [10].

5. STİREN VE METAKRİLAT POLİMERLERİ

5.1. Stiren Polimerleri

5.1.1. Polistiren

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

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

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

5.1.1.1. Polistirenin Kullanım Alanları

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

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

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

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

5.1.2. P(S-AN) veya SAN (Stiren, Akrlonitril Kopolimeri)

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

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

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

5.1.3. PPMS (Poliparametilstiren)

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

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

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

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

5.2. Metakrilat Polimerleri

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

5.2.1. Stiren ve Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

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

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

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

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

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

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

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

AIBN başlatıcılığında stirenin limonen ile ksilende radikal kopolimerizasyonu 80 °C de ve 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Kopolimerin FTIR ve ¹H-NMR spektrumlarındaki 3000 ve 1715 cm⁻¹ deki bandlar ve 6,8 δ ve 5,3 δ deki pikler stirenin fenil protonlarına ve limonenin trisübstite olefin protonlarına karşılık gelmektedir. Reaksiyon kinetiği de incelenmiş, r₁(St)=0,0625 ve r₂(Lim)=0,014 olarak Kelen-Tüdos metodu ile hesaplanmıştır.

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

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

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

modifiye polistirenlerin kullanım alanlarının genişletilebilmesi ve endüstriyel atık sularındaki metallerin uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri belirlenmiştir.

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

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

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

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

Switala-Zeliazkow (1999) tarafından yapılan diğer çalışmada stirenin fumarik asitle DMF ortamında 70 °C da radikal kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kopolimerler FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve TG metotları ile analiz edilmişlerdir [5].

6. LİTERATÜR TARAMASI

Wang ve arkadaşları; düşük frekanslı mekanik spektroskopisi, N-izopropil akrilamid-akrilik asit (AA-ko-NIPAM) kopolimerlerinin sulu çözeltileri dinamiğini incelemek için üç farklı yöntem uygulamışlardır. Mekanik kayıp çukuru, AA (f(AA)) F(AA) = 25 ve % 50 mol arasında düşük moleküler fraksiyonu çözümünde tespit edilmişken, kayıp zirve F(AA) = 75% mol ile çözümünde göstermişlerdir. Önceleri parça cam fazların itici misellerinin düşük kritik çözelti sıcaklığına bağlı olduğu düşünülürken, daha sonraları ise bu yüksek yoğunluktaki NIPAM-AA/Su karışımının alfa gevşeme davranışı ile ilişkilendirmişlerdir. Alfa gevşemesinin gevşeme zamanı, basit bir Arrhenius sıcaklık bağımlılığı ile göstermişlerdir. Aktivasyon enerjisi H'nin 53 kJ / mol 'e benzer olduğu ve daha büyük H değerinin kopolimer çözeltisi içinde birden çok güçlü hidrojen bağının olduğunu ileri sürmüşlerdir. Gerçekleştirilen çalışma, koloidal sistem maddelerinin oranları kontrol altına alındığında, kolloidlerin tasarım ve üretiminde yardımcı olacak sistemlerin farklı dinamik davranışlar sergileyebildiklerini göstermişlerdir [11].

Quynh ve arkadaşları; Poli (N-izopropil akrilamid-ko-hidroksietil metakrilat) [P(NIPAM-ko-HEMA)] kopolimerleri değişik oranlardaki monomer bileşimlerini esas alarak sentezlemişlerdir. Isıya duyarlı ve biyolojik nanopartiküller hazırlamak için, ısıya duyarlı yeni aşı kopolimer, poli (L-laktit)-graft-poli (N-izopropilakrilamid-ko-hidroksietil metakrilat) [PLLA-g-(NIPAM-ko-HEMA)] -normal vücut sıcaklığına yakın alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) ile- PNIPAM-Cohen varlığında, L-laktid'in halka açılma polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Aşı kopolimerlerinin amfifilik özelliği PNIPAM bazlı hidrofilik omurga üzerine PLLA hidrofobik zincirlerinin aşılması ile gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu alan emisyonu ve dinamik ışık saçılımında gözlemlendiği üzere, graft kopolimerlerin çapı 150-240 nm düzgün küresel miseller içine kendi kendilerine monte edilebilmiştir. Deksametazon bu nano yapıya, nispeten yüksek yükleme kapasitesi ile diyaliz sırasında ve kendi cam tüp içerisindeki serbest sıcaklığına bağlı olarak yüklenmiştir. LCST'in üstünde, ilaçların çoğunun ilaç yüklü miseller halinde salınmasına karşın, ilaçların büyük bir çoğunluğu miseller içinde 48 saat sonrasında dahi halen LCST'nin altında kaldığını görmüşlerdir [12].

Lee ve arkadaşları; yüzey aktif maddelerinin Poli(N-izopropilakrilamid) ve Poli(N-izopropil akrilamid-ko-dimetilaminoetilmetakrilat) üzerindeki faz geçişi etkileri, yoğun bir şekilde turbidometri kullanarak araştırmışlardır. Etiltrimetil amonyumklorür konsantrasyonu (CTAC) 0.01' den 0.32%' ye yükseldiği zaman, PNIPAM bulutlanma noktası 32 dereceden 38.5 dereceye yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonu (SDS) 0.01'den 0.08%' e yükseldiğinde, bulutlanma noktası 32.5 dereceden 38 dereceye yükselmiştir. SDS ile elde edilen bulut noktalarının, CTAC ile elde edilen değerlerden daha yüksek olduğunu saptamışlardır. Buna ilaveten, SDS sıcaklık duyarlılığını CTAC'ın yaptığına oranla daha efektif şekilde bastırıldığını görmüşlerdir. Polimer zincirleri üzerinde yüzey aktif maddelerinin yüzeyde tutulması bulanıklık noktasının yükselmesinin nedeni olarak göz önüne alınabileceği söylenmiştir. Diğer taraftan; Tween 20, bulanıklık noktası ve homopolimerin sıcaklık duyarlılığı üzerinde, iyonik olmayışından dolayı küçük bir etkiye sahiptir. Yüzey aktif maddelerinin P(NIPAM-ko-DMAEMA) faz geçişi üzerindeki etkisi, PNIPAM faz geçişi üzerindeki etkisi ile benzerlik gösteren bir eğilim biçimde ortaya koymuşlardır [13].

Turan ve arkadaşları; zincir transfer ajanının varlığında, tek elektron transferi radikal yaşayan polimerizasyonu (SET-LRP) yöntemi, düşük molekül ağırlığına sahip Poli(N-izopropilakrilamid) [poly(NIPAM)] sentezi ve düşük polidispersite'nin endekslenmesinde kullanmışlardır. Çalışmayı; 90 °C'de çözücü olarak N,N'-dimetilformamid (DMF) gibi bir katalizör, başlatıcı olarak 2-bromopropiyonil bromür, zincir transfer maddesi (TH) gibi 2-merkaptolanol, ve Cu (I) / 2,2'-bipiridin kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Üretilen Poli(NIPAM)'nın moleküler ağırlığının önemli derecede yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, polidispersite değeri 1,18'den küçük çıkmıştır. Zincir transfer bileşenini (C(tr)) 0,051 bulmuşlardır. TH varlığında SET-LRP'nin kinetik analizi kontrollü polimerizasyon özellikleri ile birinci dereceden kinetik davranış gösterdiğini tesbit etmişler ve $k(p) \gg k(tr)$ olduğunu görmüşlerdir. Düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) üzerinde molekül ağırlığı etkisi refraktometri ile incelemişlerdir. Elde edilen deneysel sonuçlar açıkça LCST değerlerinin yavaşça yükselirken molekül ağırlığının azaldığını göstermişlerdir [14].

Yu ve arkadaşları; sıcaklığa duyarlı P(NIPAM-ko-Hmam)-b-PEO-bp-(NIPAM-ko-Hmam) üçlü blok kopolimerleri, donma-pompa-çözülme döngüleri ihmal edilerek atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) metodu ile sentezlemişlerdir. Sentezlenmiş blok kopolimerlerin bileşimi, yapısı ve molekül ağırlığını ¹H- NMR ve GPC ile belirlemişlerdir. Triblok kopolimer içinde PEO (ya da PEG), faz geçişleri seyreltik sulu çözeltiler içindeki farklı kopolimerlerin geçirgenlik ölçümleri, lazer partikül boyutu ölçümleri, viskozite analizi ve yüzey gerilimi ölçümlerini yapmışlardır. Kopolimerdeki zincir uzunluğunu etkileyen faktörler düşük kritik çözelti sıcaklığını P(LCST) için incelemişlerdir. Her bir ısıya duyarlı bir üçlü blok kopolimerinin miselleşme davranışı floresan prob ölçümleri ve triblok kopolimerleri LCST üstündeki kararlı misellerini gösteren transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile incelemişlerdir [15].

Plamper ve arkadaşları; N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve N İstatistiksel kopolimerleri, N-dietil akrilamid (DEAAM)'in çok yüksek sıcaklıklarda homopolimeri iki ayrı faz olmalarına karşın, kendi bulut noktaları 30 dereceye yakın bir belirginlik olduğunu göstermişlerdir. Bir diblok kopolimer olan PDEAAM-b-PNIPAM ısıya duyarlı özellikleri ve homopolimerleri ile kıyaslandığında, bunların karışımları, ve aynı moleküler ağırlığı dağılımına sahip istatistiksel kopolimer yapısında oldukları kontrollü radikal polimerizasyonu ve tersinir zincir transferi polimerizasyonu (RAFT) ile hazırlamışlardır. Spektral karakterizasyonu amid I 'bandındaki değişimleri kızılötesi spektroskopisi (IR) ve türbidimetri ile incelemişlerdir [16].

Cao ve arkadaşları bu çalışmada; blok polimerlerin yeni bir türü olan polistiren-b-poli [(N-izopropil akrilamid)-ko-(vinil klorür benzil)] (PS-bp (NIPAM-ko-VBC)) zincir transferi polimerizasyonu yolu ile hazırlamışlardır. Daha sonrasında pentasiyano (4 - (dimetilamino-piridin)) ferrat (Fe-DMAP) ile kuaternizasyon işlemi ile VBC birimine bağlamışlardır. Fe (II) koordine PS-bp [NIPAM-ko-(VBC-Fe-DMAP)] blok kopolimerlerini ¹H-NMR, FT-IR ve TGA ile karakterize etmişlerdir. Blok kopolimerlerin birleşme davranışını TEM ile inceleyip ve misel morfolojisi karakterize etmişlerdir. PS-bp (NIPAM-ko-VBC) blok polimeri ve Fe-koordine blok

kopolimerlerinin her ikisinde de DMF / MeOH karışık çözücüsünün içinde küresel misellerin olduğu bulmuşlardır [17].

Wang ve arkadaşları bu çalışmada; alkilizothiuronium içeren stiren monomerinin, radikal polimerizasyonu ile Poli(NIPAM-ko-TCT) ısıya duyarlı polimerinin sentezlenmiş NIPAM ile kopolimerize edilebilen (TST) 4-vinilbenzil klorür ve tiyoüre ile nasıl hazırlanabileceğini göstermişlerdir. Sonrasında ise, PbS @ P (NIPAM-ko-TCT) PbS kompleksleri alkilizothiuronium ve Pb(Aco)(2) arasındaki etkileşimine göre düşük alkali bir sulu çözelti içinde hazırlanmıştır ve kimyasal yapılar detaylı bir şekilde Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR 1), XRD (X-ışını difraksiyonu) ve floresans spektrumu teknikleri ile karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca, nanometre parçalı cihaz, dinamik ışık saçılımı (DLS) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile polimer miseller ve komplekslerinin boyut ve fizyonomi özelliklerini araştırmışlardır. Floresan yoğunluğu, PNIPAM'ın LCST (düşük kritik çözelti sıcaklığı) özelliği ile olduğu ve sıcaklık ile birlikte arttığını belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda floresansın yoğunluğunu, kompleksin konsantrasyonunun artırılması ve sıcaklık yükseltilmesi ilavesi ile gidermişlerdir [18].

O'Connor ve arkadaşları bu çalışmada; blok kopolimerler içeren sıcaklığa duyarlı poli(N-izopropilakrilamid, NIPAM) hazırlanması için yeni bir yöntem önermişlerdir. DMA, tert-bütül akrilat ve stiren içeren blok kopolimerlerin hazırlanmasında etkili olan süperkritik karbondioksit [scCO₂] içinde NIPAM bir ters süspansiyon NMP'de kullanmışlardır. Poli (DMA)-b-poli (NIPAM) ve poli (akrilik asit)-b-poli (NIPAM) için sulu bulutlanma noktası sıcaklık analizi, belirli bir AB blok kopolimeri için poli (NIPAM) zincir uzunluğu üzerinde etkili olduğunu belirlemişlerdir [19].

Zhang ve arkadaşları bu çalışmada; yıldız şekilli organik / inorganik melez yüzölçümlü oligomerik silsesquioxane (POSS) kullanılarak poli(L-laktid) (PLLA) halka-açma polimerizasyon ve başlatıcı olarak yüzölçümlü oligomerik silsesquioxane (PR)'nin kullanılmasıyla poli (L-laktik asit)'i [poli(LLA)] hazırlamışlardır. POSS içeren yıldız şekilli melez PLLA (POSSPLLA) in molekül ağırlığı başlatıcı ve LLA besleme oranı ile kontrol edilebileceğini ortaya koymuşlardır. Sulu çözeltide POSS (PLLA-b-PNIPAM) blok kopolimerlerin davranışını dinamik ışık saçılımı (DLS), transmisyon

elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelemiştir. DLS ile sıcaklığa duyarlı PNIPAM blok taneciklerdeki faz geçişinin tersinir olduğunu tespit etmiştir. TEM analizleri ile yıldız şeklinde POSS (PLLA-b-PNIPAM) amfifilik blok kopolimerlerin sulu çözelti içinde veziküller içinde kendilerini bir araya getirebileceklerini ortaya koymuşlardır. POSSPLLA ve POSS (PLLA-b-PNIPAM) blok kopolimerler, avantajlı özelliklere sahip yeni organik ve inorganik maddelerin melez bir sınıfı olarak biyolojik ve tıbbi alanlarda da kullanılabilme potansiyeline sahip olduklarını görmüşlerdir [20].

Yi ve arkadaşları bu çalışmada; bir termal duyarlı kopolimer, poli(N-izopropilakrilamid-ko-stiren) [Poli(NIPAM-ko-St)] ($M(n) = 9.5 \times 10^5$ g / mol ve $M_w / M(n) = 1.51$) sabun içermeyen emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlemiştir. Su içinde kopolimerin faz durumu Rayleigh saçılması (RS) tekniğini kullanarak araştırmışlardır. RS spektrumu moleküler konformasyon geçiş ve faz ayırma sırasında moleküler zincirlerin toplamı ortaya çıkmıştır. Avrami formülü vasıtasıyla Poli(NIPAM-ko-St) faz ayrılması belirgin aktivasyon enerjisi aracılığıyla (NIPAM-ko-St) sulu çözeltisi için hesap etmişlerdir. Ayrıca, bu modelin faz ayırma süreci olarak tanımlanmasının mümkün olabileceği sonucuna varmışlardır [21].

Wienhofer ve arkadaşları bu çalışmada; Nitroksit'in başlatıcı olarak kullanılması ile metil metakrilat (MMA) ve stiren (ST) in kopolimerlerini hazırlamışlardır. Her bir nitroksit sonlandırılmış kopolimerideki stiren monomerinin yanı sıra, beta-transferini (orantısızlaştırma, hidroksilamin ortadan kaldırılması) atlayacaktır varsayımı altında, MMA polimerizasyonu için canlı bir polimerizasyon sistemini oluşturmuşlardır. ESI kütle spektrometresi uygulayarak oligomerlerin dizi analizini başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemle zincir sonu kompozisyonu analizini başarıyla yapmışlardır. Nitroksit sonlandırılmış kopolimerlerin kütle spektrometresi parçalanma davranışları hakkında bilgi edinmek için, ilk olarak homo-oligomerler farkı analizi yoluna ve sonrada eş-oligomerler örnekleri analizi yoluna gitmişlerdir. Stiren, n-bütül akrilat, ve N-izobütülakrilamit ile hazırlanan kopolimerlerin oluşturduğu oligomerler, maleik asit anhidrid ve stirenle hazırlanmış alternatif oligomerleri bu yöntemle incelemiştir. 5-10 monomer içeren oligomerler için

yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçların yüksek molekül ağırlıklı polimerler için geliştirilen modeller ile uyum içinde olduğunu görmüşlerdir [22].

Liu ve arkadaşları bu çalışmada; yüzey modifikasyonu geliştirilmiş asit stabilitesi artırılmış hidrofilik yapıdaki poli(N-izopropil akrilamid-ko-akrilamid) [Poli(NIPAM-ko-Am)]' lar yüzey tabakası ile kaplanmış kompozit poliamid'lere ters osmoz yöntemiyle bağlanmış ve zarlarının klor direncini artırması üzerine odaklanmışlardır. 0,5 mol / L HCl ve 2000 ppm NaCl ve buna bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda hipoklorit sulu çözeltileri, klor ile maruz kalma deneyleri için kullanmışlardır. Membran özelliklerini ters osmoz performansı ve yüzey kimyası yapı bakımından karakterize etmişlerdir. Poli(NIPAM-ko-Am) yüzey kaplama tabakası, moleküller arası hidrojen bağının artırılması yoluyla aromatik poliamid ince film amid grubu üzerine klor ile hidrolizi hidrojenin değiştirilmesini engellemekte ve ilgili asit ve klor saldırısını önlemektedir. Poli(NIPAM-co-Am) kaplı geliştirilmiş membran asit kararlılığı ve klor direnci ile kompozit poliamid ince film membranın yeni bir türü olarak potansiyel bir kullanım alanını ortaya koymuşlardır [23].

Yu ve arkadaşları bu çalışmada; ticari ince film kompozit aromatik poliamid üzerine ters osmoz zarı olarak N-izopropilakrilamid-ko-akrilik asit kopolimerleri [Poli(NIPAm-ko-AAC)] yatırılması ile modifiye edilmiş ve modifiye membran özellikleri geliştirilmiş membranlar sentezlemişlerdir. Poli(NIPAm-ko-AAC) kopolimerleri serbest radikal kopolimerizasyonu ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış ve bunların sulu çözeltileri poliamid membranların yüzeyini değiştirmede kullanmışlardır. Poli(NIPAm-ko-AAC) tabakasının tortu kısmı nötr PH değerinde membran yüzeyinin hidrofiliğini ve yükünü artırdığını gösterirken su geçirmesine ek bir direnç göstermiştir. Membran tuzu geçirgenliğini, yüzey modifikasyonu etkisi farklı pH altında farklı tuzlar ile geçirgenlik deneyleri ile incelemişlerdir. Sığır serum albümini (BSA) sulu bir çözeltisi ve farklı sıcaklıklarda de-iyonize su ile yıkama deneyleri ile kirlenme deneylerinin sonuçları da Poli(NIPAm-ko-AAC) kaplama katmanının BSA ve temizleme etkinliği için kirlenmeye karşı dayanıklı olduğunu göstermişlerdir [24].

Ge ve arkadaşları bu çalışmada; sıcaklığa duyarlı çift hidrofilik (AB) (n) multiblok ve ABA triblok kopolimerleri N,N-dimetilakrilamid (DMA) ve değişen uzunluklarda

N-izopropilakrilamid (NIPAM)'ten zincir transfer polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Zincir transfer ajanı olarak politrityokarbonat kullanmışlardır. Yüksek konsantrasyonlarda multiblok ve ABA triblok kopolimerlerin jelleşme davranışları üzerinde Hofmeister etkileri (çeşitli sodyum tuzları ilavesi) karşılaştırılmış ve arasında bir ilişki kurmaya çalışmışlardır. Düşük ve yüksek polimer konsantrasyonlarda multiblok kopolimerlerin davranış ve jelleşme özellikleri PDMA ve belirli bir aralık içinde yer alan PNIPAM dizi uzunluğuna sahip tek PDMA_m-(p)-PNIPAM (q) multiblok kopolimerlerin yüksek sıcaklıkta fiziksel jel oluşturabilir olduğunu bulmuşlardır. Reoloji ölçümleri multiblok kopolimerlerin oldukça düşük bir kritik jelleşme sıcaklığı (COT)'na ve daha yüksek jel depolamaya sahip olduğunu, PNIPAM-b-PDMA-b-PNIPAM triblok kopolimerlerine kıyasla düşük modül G (jel) ye sahip olduklarını bulmuşlardır. İnorganik tuzlar yokluğunda ve varlığında sulu multiblok kopolimer çözeltilerin eşsiz thermogelling davranışa sahip olduğu, ABA triblok kopolimerlerin biyo ve biyo-medical malzemeler gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamalar için kullanılabileceğini bildirmişlerdir [25].

Quynh ve arkadaşları bu çalışmada; farklı poli(N-izopropilakrilamid-ko-hidroksietil metakrilat) kopolimerleri [Poli (NIPAM-ko-HEMA)] serbest radikal ve radyasyon polimerizasyon yöntemleri kullanılarak N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve hidroksietil metakrilat (HEMA) komonomerlerinden sentezlemişlerdir. PLLA-g-(NIPAM-ko-HEMA) aşılı kopolimerleri halka açılma polimerizasyonu ile L-laktid ve Poli (NIPAM-ko-HEMA) kopolimerlerden hazırlamışlardır. NMR analizleri hem PLLA zincirleri hem de Poli(NIPAM-ko-HEMA) omurgası üzerine PLLA birimlerinin aşılandığını göstermişlerdir. Graft kopolimerlerin optik özelliklerinin yüksek olduğu, bulutlanma noktası sıcaklığının PNIPAM homopolimerinkinden yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri ile graft kopolimerlerin düzenli küresel yapılar halinde miseller içinde toplandığını göstermişlerdir. Çalışmada, hazırlanan graft kopolimerlerin dokularda kontrollü ilaç salımı sistemi olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [26].

Mei ve arkadaşları bu çalışmada; sıcaklığa duyarlı PNIPAm(110)-PEO(100)-PPO(65)-PEO(10)-PNIPAm(110) beşbloklu üçlü polimerleri tipik bir atom transferi radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile sentezlemişlerdir, Modifiye edilmiş

poli(etilen oksit)(100)-poli(propilen oksit)-(65)-poli(etilen oksit) (100)-PEO(100)-PPO(65)-PEO(100) olduğu gibi N-izopropilakrilamid (NIPAm) makro başlatıcı olarak kopolimerleşmeyi başlatabilir. Mikro-diferansiyel taramalı kalorimetri (mikro-DSC) verileri pentablok terpolimerin termal davranışını PPO bloğundaki faz geçişine bağlanabileceğini göstermişlerdir. 31 ve 34 °C de iki düşük kritik çözelti sıcaklıklarında (LCSTs) ve sulu çözelti içinde, sırasıyla PNIPAm lar blok halinde yer almışlardır. Sulu çözelti içinde pentablok terpolimerin zincir uyumundaki davranışlarını statik ve dinamik lazer ışık saçılması kombinasyonu (SLS-DLS) ile ayrıntılı olarak incelemişlerdir. SLS-DLS sonuçları gevşek "iştirakçi" ve tek bir bobin zincirleri PEO, PPO ve PNIPAm bloklar su içinde çözünür olan düşük bir sıcaklıkta, sulu çözelti içerisinde yaşamaya uyumlu olduğunu göstermişlerdir. TEM ve kriyo-TEM görüntüleri görsel konsantrasyon arttıkça düşük ısıda "ortak" oluşumunu engellediğini 38 °C ve 21 °C'de ve geniş stabil miseller gevşek "iştirakçi" oluşumunu doğrulamışlardır [27].

Turan ve arkadaşları bu çalışmada; silikon gofret yüzeyinde sıcaklığa duyarlı poli(N-İzopropilakrilamid) [poli (NIPAM)] fırçaları atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemiyle hazırlamışlardır. Elde edilen polimer fırçaları fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu ve elipsometri teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Polimer fırçaların ortalama molekül ağırlığı ve polidispersite indeksi değerlerini jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlemişlerdir. Polimer fırça temas açısı ölçümleri sağlayabileceği önerilmiş, serbest poli (NIPAM)'ın sulu çözelti içinde tahta sıcaklık aralığının 25-45 °C bir faz geçişi şeklinde olduğunu belirlemişlerdir [28].

Zhang ve arkadaşları bu çalışmada; N-izopropilakrilamid (NIPAM) esaslı hidroksietil metakrilat (HEMA) ve akrilamid (AM) monomerleri varlığında Poli(NIPAM-HEMA-AM) kopolimerleri serbest radikal yöntemle sıcaklığa duyarlı ve suda çözünür polimerler olarak sentezlemişlerdir. Polimerleri, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrum (FTIR) yöntemi ile karakterize etmişlerdir. Bu tür polimer çözeltilerinin düşük kritik sıcaklığı (LCST) yanı sıra, viskozite-sıcaklık özelliklerine monomer oranlarının etkileri ve katkı maddelerinin etkilerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, polimer konsantrasyonun polimer çözeltilerinin LCST üzerinde

önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. HEMA birimlerinin birleşmesinin daha yüksek bir LCST içinde olduğunu görmüşlerdir. Sodyum dodesilbenzensülfonat ilavesi (SDBS) LCST'yi arttırırken, bu tür yüzey aktif madde ve tuz gibi küçük moleküllerin ilavesinde LCST üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu, NaCl ilavesinin LCST'yi azalttığını göstermişlerdir [29].

Li ve Cao bu çalışmada; N-izopropilakrilamid(NIPAM) ile N,N-dimetilakrilamid (DMA)'in blok kopolimerleri zincir transfer radikal polimerizasyon tekniği ile (2-dodesilsülfanilthiokarbonil- sülfanil-2-metil propionik asit'in RAFT reaktifi gibi kullanarak hazırlamışlardır. Poli(NIPAM-b-DMA) ve Poli(NIPAM-ko-DMA) blok kopolimerlerinin rastgele kopolimer davranışı gösterdiği dinamik ışık saçılımı (DLS) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizlerinden anlaşılmıştır. Poli(NIPAM-ko-DMA) ve Poli(NIPAM-b-DMA) kopolimerleri 36 °C gibi çok daha düşük kritik çözelti (LCST) sıcaklığına sahip olduğunu görmüşlerdir. AFM sonuçları ile Poli(NIPAM-b-DMA) moleküllerini, LCST (25 °C) altında ortalama çapı 20 nm olan eliptik parçacıkları oluşturduğunu göstermişlerdir. Poli(NIPAM-ko-DMA) moleküllerinin SiO₂ şeklinde ağ yapılandırması, bobin ve agrega eğilimi gösterdiği AFM ile anlaşılmıştır. Poli(NIPAM-ko-DMA) ile Poli (NIPAM-b-PDMA) segmentleri arasında hidrofobik segment geçişlerinin yer alabileceğini görmüşlerdir [30].

Gamage ve arkadaşları bu çalışmada; basit bir spincasting prosedürle mika yüzeylerde nanoyapılı katmanları oluşturmak için poli-N-izopropil-akrilamid/akrilik asit kopolimerlerinin kullanılabilceğini amaçlamışlardır. Monomer besleme oranları ve kopolimer analizleri sonuçları kopolimer tipinin istatistiksel kopolimer olduğunu göstermiştir. Kopolimer yüzeyleri ve kopolimer-hava arayüzünü atomik kuvvet mikroskobu (manyetik AC modu) ile karakterize etmişlerdir. Perfloro-oktil-iyodür ile akrilik asit fonksiyonlarının Nanopores yapıları arasında değişiklik meydana gelmesi ile postpolimerizasyon eğilimi azalmıştır. Kanal fonksiyonunu bozmadan mikobakteriyel kanal proteini barındırılan ultraflat katmanları ile MSPA üretiminin bireysel polimer zincirlerinin çapraz bağlaması ile olabileceğini öne sürmüşlerdir. Kuvvetli hidrofobik perfloro-oktil etiketler içeren kopolimerleri kullanmışlardır. Analiz sonuçlarında ortalama gözenek çapının 23.8 + / - P için 4.4 nm [(NIPAM)

(95.5)-ko-(AA) (4,5)] (PDI, polidispersite indeksi = 1.55) ve 21.8 + / - P [(NIPAM için 4.2 nm) (95.3)-ko-(AA) (4.7)] (PDI = 1.25) olduğunu göstermişlerdir. Nanopores derinliği yaklaşık olarak 4 nm olarak hesaplanmıştır. P yatırma zamanı [(NIPAM) (95)-CO-(AA) (2,8)-AAC (8) F (17) (2.2.)] (PDI = 1.29) olarak belirlenmiş, sonuçta elde edilen yağ-mika yüzeyinin ortalama gözenek çapının 35.8 nm olduğunu tesbit etmişlerdir [31].

Schwecke ve Kaminsky bu çalışmada; p-metilstiren, p-tert-butilstirenin ve α -metilstiren ile stiren'in sindiyotaktik kopolimerleri florinlenmiş yarı-sandviç katalizör sistemini kullanarak elde etmişlerdir. P-alkilstiren varlığında verimlerin yüksek olduğunu görmüşlerdir. Molar kütlelerin p-alkilstiren komonomerler kullanarak artırılabilceğini anlamışlardır. α -metilstiren ile stirenin kopolimerizasyonunda sterik etkiden dolayı zayıf birleşmenin olduğunu anlamışlardır. Stiren homopolimerinin erime noktasının kopolimerlerin erime noktasından daha düşük olduğunu bulmuşlardır. p-tert-butilstirenli kopolimerlerin daha yüksek kristallenme değerine sahip olduğunu belirlemişlerdir [32].

Seo ve arkadaşları bu çalışmada; metil akrilat (MA), etil akrilat (EA), ve n-bütül akrilat (BA) ile stiren (St) arasında başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanarak bir sürekli karıştırılmalı tank reaktör içinde 80 ° C'de toluen içinde kopolimerizasyonlar gerçekleştirmişlerdir .Reaksiyon hacmi ve süresini sırasıyla 0.6 litre ve 3 saat olarak uygulamışlardır. Kopolimer bileşimlerini elementel analiz ile tespit etmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını, Fineman-Ross (FR) ve Kelen-Tüdös (KT) yöntemlerini kullanarak belirlemişlerdir: FR ile (r (St) = 0.66, r (MA) = 0.17 ve KT ile (r (St) = 0.87, r (MA) = 0.16) olarak bulmuşlardır. FR ile r (St) = 0.73, r (EA) = 0.21 ve KT ile (r (St) = 0.72 r (EA) = 0.18) olarak, FR ile r (St) = 0.79, r (BA) = 0.20 ve KT ile (r (St) = 0.62 r (BA) = 0.18) olarak belirlemişlerdir. Dönüşüm ve kopolimerizasyon hızı için teorik sonuçları deneysel sonuçlar ile karşılaştırmışlardır. Dinamik kararlı hale ulaşmak için ortalama sürenin üç buçuk kat artırılması gerektiğini hesaplamışlardır [33].

Fujiwara ve arkadaşları bu çalışmada; katı poli(vinil klorür)-stiren blok kopolimerleri sodyum dodesil sülfat kullanarak 65 °C'de ultrasonik radyasyon ile hazırlamışlardır. Stiren-poli (vinil klorür) kopolimerizasyonu başlangıç hızı (R_p) için $[Stiren] /$

[Sodyum dodesil sülfat] ½ oranında bulmuşlardır. 54.00 g 2.506 g Poli(vinil klorür) partiküllerine 24.23 g stiren ve ağırlıkça %0.500 sodyum dodesil sülfat sulu çözeltisi ilave edildiğinde 60 dakika sonra, [Stiren] / [Sodyum dodesil sülfat] oranını yaklaşık %50 ve % 20 olarak bulmuşlardır [34].

Biswal ve arkadaşları bu çalışmada; 2-etilheksilakrilat ile stiren'in kopolimerizasyonunu bir mikrodalga fırın içinde komonomerler arasında değişen konsantrasyonlarda başlatıcı olarak benzoil peroksit varlığında gerçekleştirmişlerdir. Kopolimerlere, montmorillonit (MMT) kil maddesi aslında su emme kapasitesi ve basınca duyarlı yapıştırıcı özellikleri geliştirilmiş nanokompozit hazırlamak amacıyla eklemiştir. Kopolimerleri ve nanokompozit malzemeleri Fourier Transform Infrared (FTIR), ¹H-ve ¹³C-NMR spektroskopisi, termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TG-DTA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), taramalı elektron mikroskobu, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize etmişlerdir. XRD ve TEM sonuçları MMT tabakaların polimerizasyon işlemi esnasında kısmen enterkale edildiğini göstermiştir. Nanokompozit malzemelerin yapışkan özelliklerini, su emicilik ve farklı koşullarda Biyodegradasyon değerleri gelecekteki uygulamalar için referans olabileceğini göstermişlerdir [35].

Yıldırım ve Balkan bu çalışmada; stiren (ST) ile alil monomerler (alil izotiyosiyanat) (AP) monomer ve kopolimerleri argon (Ar) atmosferinde, aynı mol oranlarında karıştırılarak ve Co-60 kaynaklardan elde edilen çeşitli emilen dozlardaki (55, 110, 165 kGy) gama radyasyonu kullanarak hazırlamışlardır. Poli (AP-ko-ST), ve poli (AITC-ko-ST) leri emilen radyasyon dozlarının hepsinde de hazırlamışlardır. Maksimum kopolimerizasyon verimini, sırasıyla, poli (AP-ko-ST) ve poli (AITC-ko-ST) için %16.35 ve %6.52 yüzde olarak hesaplamışlardır. Aynı ışınlama şartları altında poli (AP-ko-ST) kopolimerlerinin molekül ağırlığı değerlerinin poli (AITC-ko-ST) 'ya göre daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Aynı ışınlama koşulları altında, AP nin AITC ye göre stiren üzerinde daha reaktif olduğunu göstermişlerdir. Poli(AP-ko-ST) kopolimerlerinin ısıl kararlılığının poli(AITC-ko-ST) ye göre daha yüksek olduğunu görmüşlerdir [36].

Pal ve arkadaşları bu çalışmada; (asetoasetoksil) etil metakrilat ile stiren (ST) ve metil metakrilat (MMA)'ın kopolimerleri 100 psi oksijen altında bir serbest radikal başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril varlığında sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin yüksek ekzotermik ısıl parçalanmaları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile bozunma ürünleri üzerine elektron etkisi kütle spektroskopisi (EI-MS) ile çalışmışlardır. NMR spektroskopisi ve EI-MS analiz sonuçları kopolimer ana zincirleri üzerinde alternatif peroksi gruplarının oluştuğunu göstermiştir. Monomer reaktivite oranı ^1H - ve ^{13}C -NMR analizi ile elde edilen bileşimleri kullanarak, Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleriyle hesaplamışlardır [37].

Dossi ve arkadaşları bu çalışmada; 2-hidroksietil akrilat (HEA) ve stiren (ST)'in serbest radikal kopolimerizasyonu üzerine yayılma kinetiği çalışmaları yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan bir hesaplama yöntemiyle incelemişlerdir. HEA / ST kopolimerizasyonu için monomer reaktivite oranlarının sıcaklığa bağımlılığını incelemek için kopolimerleri 50 °C ve 125 °C de hazırlamışlardır. 50 °C'de ST reaktivite oranını, $r(\text{ST})$ 0.31, HEA reaktivite oranını, $r(\text{HEA})$, 0.14 ve 125 °C'de ise $r(\text{HEA}) = 0.17$ ve $r(\text{ST}) = 0.29$ olarak bulmuşlardır. Bu değerler monomer besleme oranları kullanılarak teorik hesaplama yöntemlerinin uygulanması ile de hesaplayarak karşılaştırmış ve uyum içinde olduklarını görmüşlerdir [38].

Fan ve arkadaşları bu çalışmada; yeni bir teorik model camsı geçiş sıcaklığı ($T(g)$) nin belirlenmesinde metilmetakrilat-stiren ve metilmetakrilat-akrilonitril ikili kopolimer sistemlerinde uygulamışlardır. Kopolimerler başlatıcı olarak azo-bis-izobütironitril (AIBN) kullanarak hacim kopolimerizasyonu tekniği ile hazırlamışlardır. Kopolimer bileşimlerini NMR tekniği ile camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile tespit etmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını Mayo-Lewis denklemi ile belirlemişlerdir. Çalışmada kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı için geliştirilen teorik denklem ilk kez kullanılmıştır ve bu denklemde ilgili periyodik kopolimerlerin triads ve Tg 'nin mol kesirlerini kullanmışlardır. Bu denklem yaygın olarak kullanılan Johnston denklemi ve Barton denklemi ile karşılaştırıldığında üstün yönlerinin olduğunu görmüşlerdir. Bu denklemin çeşitli kopolimer sistemlerindeki kopolimer

örneklerinin camsı geçiş sıcaklıklarının tahmininde başarı ile uygulanabileceğini belirtmişlerdir [39].

Hlalele ve Klumperman bu çalışmada; eş zamanlı olarak $^1\text{H-NMR}$ ve $^{31}\text{P-NMR}$ bileşik tekniklerini stiren ve n-bütül akrilat'ın Nitroksit aracılı kopolimerizasyonunu araştırmak için kullanmışlardır. Alkoksilamini MAMA-DEPN kopolimerizasyonunu başlatmak için tasarlamışlardır. Polimer zincirlerinin sonlanma aşamalarını eş zamanlı $^{31}\text{P-NMR}$ ile ölçmüşlerdir. DEPN tarafından etkilenen stiren ve n-bütül akrilat kopolimerlerinin davranışları simülasyon Predici paket programını kullanarak incelemişlerdir. Sonlandırıcı birimi olarak n-butül akrilat ile zincir tersinir reaksiyonların deaktivasyon hızı katsayılarının parametrelerinin tesbitinde Predici programını etkili bir biçimde kullanmışlar ve deneysel veriler ile simüle edilmiş veriler arasında uyumlu sonuçların olduğunu görmüşlerdir [40].

Leblanc ve arkadaşları bu çalışmada; nikel kompleksleri [(X, O) NIR (PPh (3))] (X = N ya da P) etilenin polimerizasyonu için tasarlanmış ve butilakrilatın (BuA) homo ve kopolimerizasyonunda, metil metakrilat (MMA), ve stiren (ST) in polimerizasyonlarında başlatıcı olarak etkili bir biçimde kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Bir radikal başlatıcı olarak kopolimerizasyon sistemlerinde reaktivite oranlarının hesaplanmasında kullanılabileceğini göstermişlerdir. Nikel komplekslerinin radikal başlatma veriminin sıcaklığın arttırılması ile ve de PPh_3 ilavesi ile geliştirilir olduğunu göstermişlerdir. Radikal başlatıcı ve katalizör olarak nikel komplekslerinin ikili rolü BuA ve MMA ile etilenin kopolimerizasyonda başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermişlerdir. Etilen ve polar monomerlerinden multiblok kopolimerleri bir ikili katalitik / radikal mekanizma ile ilk kez elde etmişlerdir [41].

Patel ve Oswal bu çalışmada; AIBN başlatıcısı kullanarak N-4-azodiphenilmaleimide (ADPMI) ile metil metakrilat (MMA) ve stiren (ST)'in homopolimerleri ve kopolimerleri serbest radikal yöntemle $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de THF çözücüsü içinde gerçekleştirmişlerdir. ADPMI-MMA ve ADPMI-ST kopolimerleri, monomerlerin farklı monomer besleme oranlarını kullanarak hazırlamışlardır. Polimer numuneler çözünürlük testlerini, viskozite ölçümlerini, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ spektral analizleri ve termo-gravimetrik analiz ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Fineman-Ross ve

Kelen-Tüdös yöntemlerle belirlenen monomer reaktivite oranı değerlerini r_1 ve r_2 sırasıyla ADPMI / MMA sistemi için 0.16 ve 0.63 ve ADPMI / ST sistemi içinde 0.26 ve 0.25 olarak bulmuşlardır. ADPMI için Alfrey-Price değerini $(Q_e) = 2.27$ ve sırasıyla ADPMI / MMA ve ADPMI / ST sistemleri için $e = 1.92$ ve 0.41 olarak bulmuşlardır. Kopolimerlerin termal kararlılıklarının kopolimer örneklerindeki ADPMI oranının artması ile arttığını tespit etmişlerdir [42].

Liang ve Hutchinson bu çalışmada; üç fonksiyonel metakrilat, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), glisidil metakrilat (GMA), ve n-butil metakrilat (BMA) ile stiren (ST)'in serbest radikal polimerizasyon kinetiğini incelemişlerdir. Kopolimerlerin yapısını nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile aydınlatmışlardır. Kopolimerlerin çözelti özellikleri, n-butanol, toluen, ve DMF (N,N-dimetilformamide) çözücülerini kullanarak incelemişlerdir. Bu çözücülerini, polarite ve molekül yapısına bağlı olarak seçmişlerdir. Her üç polar çözücü ile gözlenen monomer reaktivite oranları sistematik bir şekilde karşılaştırıldığında ST / HEMA kopolimer kompozisyonu üzerinde bir etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Sadece butanol'un ST / BMA kopolimer bileşimini etkilediğini ve çözücü seçiminin ST / GMA sistemi için kopolimer sistemi üzerinde hiçbir etkisinin olmadığını belirlemişlerdir [43].

Kavlak ve arkadaşları bu çalışmada; yeni fonksiyonel terpolimerler sitrakonik anhidrit (CA), stiren (S) ve vinylphosphonic asit (VPA) üçlü polimerizasyonu kompleks radikal polimerizasyonu ile farklı bileşimlerde sentezlemişlerdir. Üçlü polimerler FTIR, Raman, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT-135 $^{31}\text{P-NMR}$ kullanılarak karakterize edilmiş, molekül ağırlıklarını GPC ve termal özelliklerini TGA ve DSC yöntemleri ile incelemişlerdir. Monomer bileşimlerini H-NMR spektroskopik analizleri ile belirlemiş ve monomer reaktivite oranlarını hesaplamışlardır. Reaktivite oranı değerlerini terpolimer tipinin rastgele terpolimerizasyon yönünde bir eğilimde olduğunu göstermişlerdir. Üçlü polimerlerin molekül ağırlığı ve termal kararlılığı terpolimerdeki artan VPA oranı ile artmıştır. Dinamik mekanik özellikleri DMA ile incelenmiş ve tüm terpolimerlerin amorf polimer yapıda tipik viskoelastik davranış gösterdiklerini belirlemişlerdir. Çözelti özelliklerini de viskozimetri ve titrasyon ölçümleri ile incelemişlerdir [44].

Liang ve arkadaşları bu çalışmada; alfa-metil stiren (AMS) ile glisidil metakrilat (GMA)'ın kopolimerlerini sentezlemiş ve karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Kopolimerleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), Fourier transformlu infrared spektroskopisi (FTIR), nükleer manyetik rezonans ((1)H-NMR) ve termogravimetri(TG) ile karakterize etmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını Kelen-Tüdös yöntemi ile tespit etmişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını sırasıyla 0.105 + / - 0.012 ve 0.883 + / - 0.046 olarak belirlemişlerdir. Termal bozunmaları termogravimetri (TG) ile incelenmiş ve kopolimerlerin termal kararlılıklarının kopolimer bileşimindeki AMS oranının artması ile azaldığını görmüşlerdir [45].

Soljic ve arkadaşları; N,N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEM) ve metil metakrilat ile dodesil metakrilat (DDMA) (MMA) ya da stiren (ST) arasında üçlü polimerizasyon kinetiğini çalışmışlardır. Üçlü polimer reaksiyonlarını peroksit başlatıcısı kullanarak, toluen çözeltisinde, 70 °C de yapmışlardır. Terpolimer ve monomer bileşimi arasındaki bağımlılığı başarıyla Alfrey-Goldfinger denklemi ile incelemişlerdir. MMA içeren bir sistemde, gerçek azeotropik noktanın varlığı ile geniş bölgede pseudoazeotropik DMAEM gözlenmiş ve deneysel olarak teyit etmişlerdir. MMA: 56:41:3 arasında DDMA molar oranı olarak belirlemişlerdir. ST içeren sistemde kimyasal heterojenlik %10 mol oranında anlamlı olmuştur. Kopolimerizasyon reaktivite oranlarını doğrusal ve doğrusal olmayan yöntemler kullanarak belirlemişlerdir. Sentezlenen terpolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, homopolimerlerinin değerlerini ve terpolimerdeki monomer oranlarına bağlı olarak değişimlerini incelemişlerdir. Camsı geçiş sıcaklığının terpolimerdeki MMA veya ST içeriği artışı ile arttığını ve terpolimerdeki DDMA oranının azalması ile azaldığını görmüşlerdir [46].

Ihara ve arkadaşları; Metil 2-norbornen-2-karboksilat [1] ve 2-fenil-2-norbornen [2] ile stiren ve alkil akrilatların serbest radikal kopolimerizasyonu davranışlarını incelemişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını Fineman-Ross yöntemi ile tayin etmişlerdir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri ile belirlenmiş, ana kopolimer zincirinde yer alan norbornen yapılarının etkisi ve tekrarlanan stiren birimlerinin etkisini karşılaştırarak sonuçlarını yorumlamışlardır [47].

Yan ve arkadaşları; 1-okso-2,6,7-trioksa-1-phosphabicyclo [2,2,2] okt-4-il metil akrilat ile (iki fosfor içeren akrilatlar 10-okso-10-hidro-9-oksa -10 lambda (5)-phosphaphenanthrene-10-il) metil akrilat monomerleri stiren (St) ile serbest radikal olarak kopolimerlerini hazırlamışlardır. $r(1)$ reaktivite oranı değerlerini akrilatlar için sırasıyla 0.342 ve 0.225 olarak ve $r(2)$ reaktivite oranı değerlerini St için sırasıyla 0,432 ve 0,503 şeklinde belirlemişlerdir. Kopolimerlerin termal kararlılıkları azot atmosferinde ve hava şartlarında termogravimetrik analiz (TGA) ile test edilmiş, ve yanabilirlikleri dikey yanma testlerini ve sınırlayıcı oksijen indisi ölçümünü kullanarak test etmişlerdir. TGA ve yanma testlerinin sonuçları termal kararlılığın fosfor içeriği ile değiştiğini göstermiştir. Fosfor içeren akrilatların stiren ile hazırlanan stirenik kopolimerler için potansiyel alev geciktirici monomerler olduğu sonucuna varmışlardır [48].

Semsarzadeh ve arkadaşları; Triklorometil sonlandırılmış poli (vinil asetat) makrobaşılatıcısı ile başlatılan stiren (ST) ve metil akrilat (MA)'ın atom transfer radikal yığın kopolimerizasyonunu 90 °C derecede, CuCl / PMDETA katalizör sistemi varlığında yapmışlardır. Molekül ağırlığını ve polidispersite özelliklerini araştırmışlardır. Yüksek monomer-polimer dönüşümlerin kopolimer bileşimlerini ¹H-NMR spektroskopik analizleri ile belirlemişlerdir. St ve MA reaktivite oranlarını genişletilmiş Kelen-Tüdös (KT) ve Mao-Huglin (MH) yöntemleri ile hesaplamış ve $r(\text{St}) = 1.018 + / - 0.060$, $r(\text{MA}) = 0.177 + / - 0.025$ ve $r(\text{St}) = 1,016 + / - 0,053$, $r(\text{MA}) = 0.179 + / - 0.023$ olarak bulmuşlardır. Sonuçların kopolimerizasyon sisteminin rastgele bir kopolimer oluşturmak eğiliminde olduğunu göstermişlerdir [49].

Soljic ve arkadaşları; bu çalışmada; serbest radikal kopolimerizasyon yöntemi ile, 70 °C 'de başlatıcı olarak 1-di (tert-butilperoksit) kullanarak toluen çözeltisi içinde N-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEM) ile stiren (ST) ve metil metakrilat (MMA)'ın kopolimerizasyon davranışlarını incelemişlerdir. Monomer reaktivite oranlarını doğrusal ve doğrusal olmayan yöntemler kullanarak düşük dönüşümleri belirlemişlerdir.

DMAEM / ST sistemi için ortalama değerleri $r(1) = 0.43$ ve $r(2) = 1.74$ olarak; DMAEM / MMA sistemi için ortalama değerleri $r(1) = 0.85$ ve $r(2) = 0.86$ olarak

bulmuşlardır. DMAEM / ST için ilk kopolimerizasyon oranının, Rp, % 30 mol oranına kadar yükseldiğini ve daha sonra sabit bir değere ulaştığını gözlemişlerdir. DMAEM / MMA kopolimerizasyon sistemi için besleme bileşiminin Rp üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını görmüşlerdir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını (Tg) kalorimetrik olarak tayin edilmiş ve ayrıca Johnston eşitliği kullanarak hesaplanmışlardır. Her iki sistem için kopolimer kompozisyonuna bağlı olarak Tg'nin lineer bir biçimde ST veya MMA oranlarının artması ile arttığını gözlemlemişlerdir [50].

Yan ve arkadaşları; fosfor içeren bir monomer (10-okso-10-hidro-9-oksa-10 lambda (5)-phosphaphenanthrene-10-il)-metil akrilat (M-1) ile stiren (M-2)'in kopolimerlerini elde etmişlerdir. Kopolimerlerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlemişlerdir. Monomer ve polimer yapılarını FT-IR ve ¹H-NMR ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Monomer (M-1) ve stiren (M-2) serbest radikal polimerizasyonu için reaktivite oranlarını incelemişlerdir. Hesaplanan sonuçları şu şekilde bulmuşlardır: r(1) = 0.225, r(2) = 0,503; Q(1) = 0.413, E(1) = 0.476; azeotropik noktası = 0.37. TGA ve DTG eğrileri stiren oranı kopolimerde arttıkça kopolimerlerin termal kararlılıklarının arttığını göstermiştir [51].

Pugh ve arkadaşları; 2,3,4,5,6-Pentaflorostiren (PFS) monomerini t-butilperoksi başlatıcısı kullanarak 25 °C'de stiren, 1-vinilnaftalin ve 2-vinilnaftalin ile değişik oranlardaki kopolimerleri serbest radikalik yöntemle hazırlamışlardır. Monomer reaktivite oranlarını değişik yöntemlerle hesaplamışlar, monomer reaktivite oranlarına sübstitüentlerin etkilerini, polimerizasyon sıcaklığının etkilerini incelemişlerdir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlenmiş ve bulunan değerleri karşılaştırarak yorumlamışlardır [52].

2009'da Patel ve arkadaşları; 4-metilkumarilakrilat monomerini [(4-MCA)], 7-hidroksi-4-metilkumarin ile akriloilklorürden sentezlenmiş ve geneksel yöntemler ile karakterize etmişlerdir. 4-metilkumarilakrilat'ın stiren ile kopolimerleri 70 °C'de, 2,2'-azobisisobütironitril başlatıcısı varlığında N,N-dimetilformamid (DMF) çözücüsünde değişik monomer besleme oranlarında sentezlemişlerdir. Kopolimerleri

kızılötesi spektroskopisi (IR) ile karakterize etmişlerdir . Kopolimer bileşimlerini nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ile belirlemişlerdir. Monomer reaktiflik oranlarını Fineman-Ross (FR) ve Kelen-Tüdös (KT) lineer doğrusal yöntemleri ile tayin etmişlerdir. FR yöntemi ile 4-metilkumarilakrilat ve stiren'in reaktivite oranlarını değerleri sırasıyla 1.36 ve 0.62, KT yöntemi ilede sırasıyla 1.24 ve 0.58 olarak bulmuşlardır [53].

Bu çalışmada Arunbabu ve arkadaşları 2009'da; poli [stiren-ko-(sodyum stiren sülfonat)], poli(St-co-NaStS) sülfonat gruplarının özellikleri, potansiyel kullanımı nedeniyle çok geniş alanda ilgi çekmektedir. Kopolimerizasyon kinetiği önemli ölçüde polimerizasyonda NaStS ile besleme sonucunda bir artış göstermiştir. Monomer reaktivite oranlarını Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleri ile NMR verilerinden belirlemişlerdir. Stiren (r_1) ve NaStS (R_2) reaktiflik oranlarını sırasıyla 0.5 ve 10 olarak bulmuşlardır. Kopolimerlerin parçacık boyutunun kolloidal NaStS bileşimine bağlı olarak değiştiğini belirlemişlerdir. Kopolimerlerin termal kararlılığının NaStS miktarının artması ile arttığını görmüşlerdir. Kopolimer camısı geçiş sıcaklıklarının artan NaStS oranı ile arttığını gözlemlemişlerdir [54].

Brar ve Goyal; stiren (St) ve glisidil metakrilat (GMA)'ın kopolimerlerini farklı koşullar altında atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile sentezlemişlerdir. Başlatıcı etkisi, ligandlar, çözücüler ve lineer birinci mertebeye kinetik değerleri ve polidispersite indeksi (PDI), sıcaklığın etkisi parametreleri kütle polimerizasyonu için araştırılmış ve sonuçlarını optimize etmişlerdir. Birinci derece kinetik, N, N', N'', N'''- pentametildietilentriamin (PMDETA) / katalizör olarak CuBr ile etil 2-bromo izobutirat (EBiB) için elde edilmiştir, düşük molekül ağırlık dağılımları ve polidispersite (PDI) değerleri arasında doğrusal olarak artan bir eğilimi gözlemlemişlerdir. Farklı bileşimlerdeki kopolimerleri, monomerlerin farklı besleme oranlarını kullanarak sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin bileşimlerini ayrıca nicel olarak ^{13}C ve ^1H -NMR spektrumları ile doğrulamışlardır. Monomer reaktivite oranlarını genetik algoritma yöntemi kullanarak Mayo-Lewis denklemi yardımıyla belirlemişlerdir. Glisidil metakrilat ve stiren monomerleri için reaktivite oranları değerlerini $r(\text{GMA}) = 0.73$ ve $r(\text{St}) = 0.42$, olarak elde etmişlerdir [55].

Semsarzadeh ve Abdollahi; triklorometil sonlandırılmış poli (vinil asetat) telomer makrobaşlatıcısı ile stiren (St) ve metil metakrilat (MMA) 90 °C de CuCl / PMDETA varlığında atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirmişlerdir. Değişik mol oranlarında kopolimerler hazırlanmış, monomer-kopolimer dönüşümlerini gravimetrik olarak belirlemişlerdir. Kopolimer bileşimlerini ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile belirlemişlerdir. St ve MMA reaktivite oranlarını genişletilmiş Kelen-Tüdös (KT) ve Mao-Huglin (MH) yöntemleri ile hesaplamışlardır ve $r(\text{St}) = 0.605 + / - 0,058$, $r(\text{MMA}) = 0.429 + / - 10.042$ ve $r(\text{St}) = 0,602 + / - 0,043$, $r(\text{MMA}) = 0.430 + / - 0.032$ olarak bulunmuş, bu değerlerin sırasıyla St ve MMA konvansiyonel serbest radikal kopolimerizasyonu ile bildirilenlerle iyi bir uyum içinde olduğu ve % 95 ortak güven sınırı tahminini reaktivite oranların doğruluğunu değerlendirmek için kullanmışlardır. Sonuçların, kopolimerizasyon sisteminin rastgele bir kopolimer oluşturmak eğiliminde olduğunu göstermişlerdir [56].

2008'de Bendaikha ve arkadaşları; Poli (1,3 dioksolan) (PDXL) metakrilat ve 2-hidroksipropil metakrilat varlığında (2-HPMA) makrobaşlatıcılar varlığında Stiren (St) ve metil metakrilat (MMA) monomerlerini değişik monomer besleme mol oranlarındaki kopolimerlerini hazırlamışlardır. Kopolimer moleküler ağırlıklarını ve polidispersite indeksi boyut ayırma kromatografisi (SEC) ile belirlemişlerdir. Makromonomerler ve komonomerlerin kopolimerizasyondaki bileşimleri ¹H-NMR ile belirlenmiş ve monomeri reaktivite oranı kopolimerizasyon sonuçlarından hesaplamışlardır. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarında, kopolimerlerdeki PDXL miktarındaki bir artış ile azalma gözlemlemişlerdir [57].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Monomerler: Stiren (St) (Merck), N-İzopropilakrilamid(NIPAM) (Aldrich), Glisidil metakrilat (GMA) (Merck).

Başlatıcı: 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) (Merck).

Kurutucular: Magnezyum sülfat (MgSO₄) (Acros), Kalsiyum klorür (CaCl₂).

Çözücüler: 1,4-dioksan (Merck), Aseton (Merck), %5'lik NaOH (Merck) ve KOH (Merck) çözeltileri.

Çöktürücüler: n-hekzan (Merck), Metanol (Merck).

İnert Gaz: Argon gazı.

7.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Cam malzeme olarak; polimerizasyon tüpleri, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri kullanılmıştır. Kullanılan cihazlar ise şunlardır:

- Varian Gemini 300 MHz ¹H ve ¹³C-NMR spektrofotometresi (Sakarya Üniversitesi)
- Mattson-1000 FT-IR spektrofotometresi (Sakarya Üniversitesi)
- Renishaw Raman spektroskopisi (Bozok Üniversitesi)
- Perkin Elmer TGA (Adıyaman Üniversitesi)
- LECO-932 CHNS-O elementel analiz cihazı (Bozok Üniversitesi)
- Elektro-mag su banyosu
- Elektro-mag etüv
- Heidolph MR Hei-Standard Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

- Desikatör

7.3. Deneylerde Kullanılan Yöntemler

Kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, kullanılan reaktiflerin yapısı ve aktifliği ve başlatıcının etkinliğidir. Bu parametreler göz önüne alınarak polimerleşme reaksiyonları için en uygun şartlar belirlenmiştir. Deney reaksiyonları yukarıda belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin karakterize edilme basamaklarında; elementel analiz, FT-IR, NMR, Raman, ve termal analiz (TGA/DTA) cihazlarından faydalanılmıştır.

FTIR tekniği ile polimer molekülündeki fonksiyonel grupların yerleri tespit edilmiştir. Polimerlerin IR spektrumları, polimerin NaCl pencere üzerinde ince film haline getirilmesi ve pres altında ince pelet haline getirilmesi ile alınmıştır. Alınan IR spektrumlarının yorumlanmasında IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır.

Raman spektroskopisi tekniğiyle de IR spektrumlarından elde edilen yapıların doğruluğu kontrol edilmiştir. Raman spektrumları 785 nm dalga boyunda Diyod Laser CCD dedektör ile 1200 L/mm ağındaki 4000-100 cm^{-1} aralığı taranarak elde edilmiştir.

NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgiler edinilmiştir. Polimer moleküllerinin CDCl_3 'te çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumlanmasında NMR korelasyon tabloları, bazı yardımcı kitap ve çeşitli literatür bilgilerinden faydalanılmıştır.

Kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlenmiştir.

7.4. Reaksiyonda Kullanılan Monomerin ve Başlatıcının Saflaştırılması

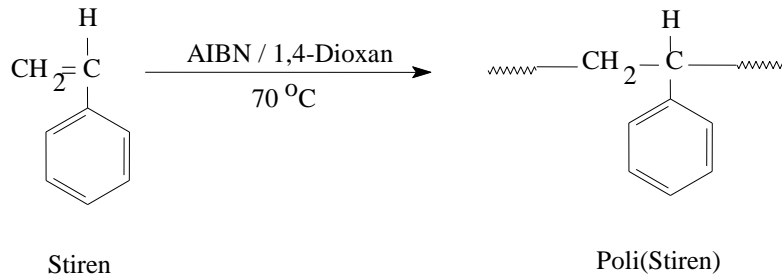
Ticari Monomerlerin Saflaştırılması: % 5'lik baz çözeltisi (NaOH veya KOH) ile yeteri kadar stiren, N-İzopropilakrilamid ve Glisidil metakrilat monomerleri yıkandı. Hidrokinonu uzaklaştırılan monomerler üzerine susuz MgSO₄ dökülerek kurutuldu. Kurutulan monomerler süzülerek kullanıldı.

Başlatıcının Saflaştırılması: 8-10 gram AIBN su banyosunda 40-50 °C'de ısıtılarak 40-50 mL etil alkol içerisinde çözüldü ve çözelti sıcakken süzüldü. Süzüntü buzlu su banyosunda soğutuldu ve çöken AIBN kristalleri süzülerek oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu.

7.5. Stiren Monomerinin Homopolimerizasyonu

Stiren monomeri su ile üç defa ekstrakte edilerek su kısmı atıldı. Diğer fazdaki kısım koyu renkli bir şişeye alınarak üzerine susuz MgSO₄ ilave edildi ve karışımdaki suyun uzaklaşması için 24 saat bekletildi. 24 saatin sonunda karışım süzülerek stiren monomeri kurumaya bırakıldı.

Polimerizasyon tüpüne 1 gram monomer, 0.01 gram başlatıcı (AIBN) ve 10 mL çözücü (1,4-dioksan) eklendi. Polimerizasyon tüpü, 2 dakika argon gazından geçirildikten sonra kapağı parafilm ile sıkıca sarılarak kapatıldı. Ardından polimerizasyon tüpü, polimerizasyon işlemi için 70°C'deki su banyosuna yerleştirilerek 1 saat bekletildi. Oluşan homopolimer metanol içerisinde çöktürülerek süzüldü ve kurumaya bırakıldı.

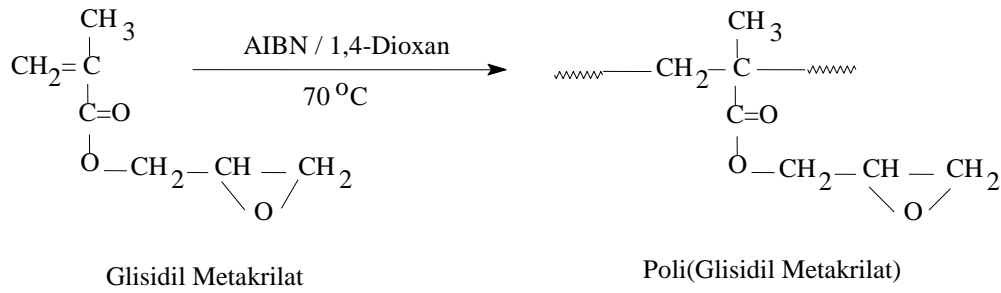


Şekil 7.1. Stiren monomerinin homopolimerizasyon reaksiyonu.

7.6. Glisidil Metakrilat Monomerinin Homopolimerizasyonu

Glisidil metakrilat monomeri su ile üç defa ekstrakte edilerek su kısmı atıldı. Diğer fazdaki kısım koyu renkli bir şişeye alınarak üzerine susuz MgSO₄ ilave edildi ve karışımdaki suyun uzaklaşması için 24 saat bekletildi. 24 saatin sonunda karışım süzülerek glisidil metakrilat monomeri kurumaya bırakıldı.

Polimerizasyon tüpüne 1 gram monomer, 0.01 gram başlatıcı (AIBN) ve 10 mL çözücü (1,4-dioksan) eklendi. Polimerizasyon tüpü, 2 dakika argon gazından geçirildikten sonra kapağı parafilm ile sıkıca sarılarak kapatıldı. Ardından polimerizasyon tüpü, polimerizasyon işlemi için 70°C'deki su banyosuna yerleştirilerek 1 saat bekletildi. Oluşan homopolimer n-hekzan içerisinde çöktürülerek süzüldü ve kurumaya bırakıldı.



Şekil 7.2. Glisidil metakrilat monomerinin homopolimerizasyon reaksiyonu.

7.7. Stiren (St) Monomerinin Glisidil Metakrilat (GMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

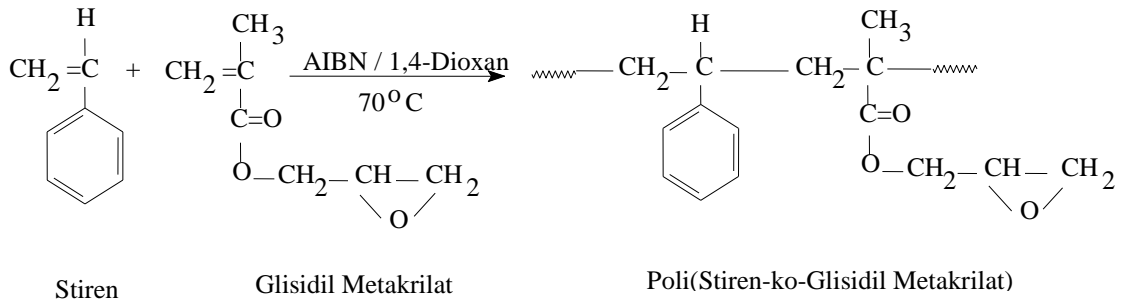
7.7.1. Poli(St-ko-GMA) Kopolimerlerinin Sentezi

Stiren ve glisidil metakrilat (GMA) monomerlerinden toplam mol sayısı $n_T=0.02$ mol olacak şekilde Tablo 7.1'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı.

Tablo 7.1. St ve GMA monomerlerinin başlangıç bileşimleri.

Örnek	% (St) mol	% (GMA) mol	St (g)	GMA (g)
1	10	90	0.2083	2.5589
2	25	75	0.5208	2.1324
3	40	60	0.8332	1.7059
4	50	50	1.0415	1.4216
5	60	40	1.2498	1.1373
6	75	25	1.5623	0.7108
7	90	10	1.8747	0.2843

Kopolimerizasyon işlemi için 7 tane polimerizasyon tüpüne tabloda verilen miktarlarda monomer eklendi. Her bir polimerizasyon tüpüne 10 mL çözücü (1,4-dioksan) eklenerek monomerler çözüldü. Toplam monomer miktarının % 1'i kadar başlatıcı (AIBN) alındı ve 10 mL çözücüde (1,4-dioksan) çözüldü. Bu karışımdan polimerizasyon tüplerine eşit miktarda eklendi. Sırasıyla polimerizasyon tüpleri 2 dakika argon gazından geçirilerek ağızları hava almayacak şekilde kapatıldı ve parafilm ile sarıldı. Bu tüpler 70°C'deki su banyosuna yerleştirildi ve 1 saat sonra tüpler su banyosundan alındı. Oluşan kopolimerler metanol içerisinde çöktürüldü.



Şekil 7.3. Poli(St-ko-GMA) sentezi reaksiyonu.

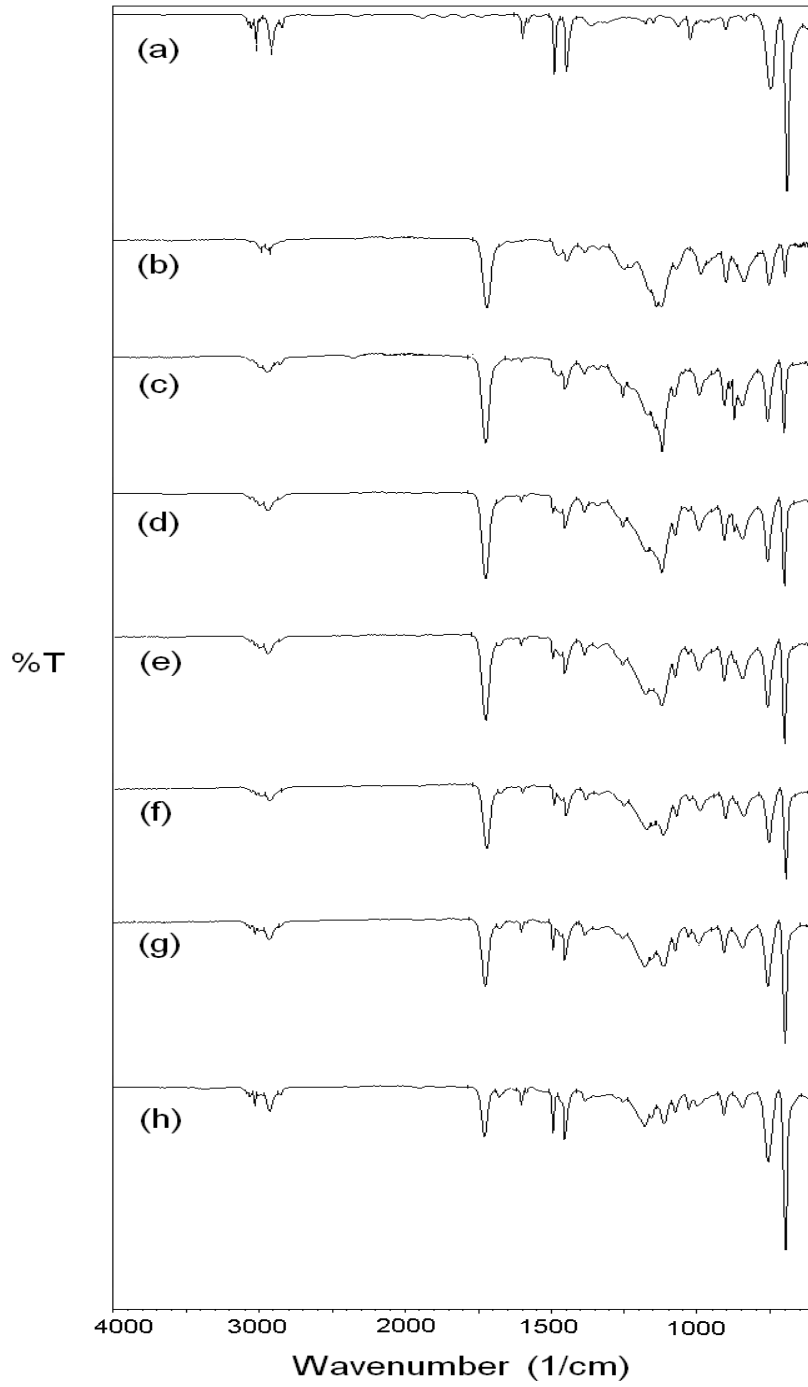
7.7.2. Poli(St-ko-GMA) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi

Her bir kopolimer için 7 adet beher hazırlanarak 1'den 7'ye kadar numaralandırıldı. 1 numaralı behere 100 mL çöktürücü (metanol) koyularak içine magnet atıldı ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Beher içindeki karışan çöktürücüye 1 numaralı polimerizasyon tüpünden alınan kopolimerin tamamı damlalık yardımıyla damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra beher içindeki çözelti, kopolimerin tamamen çökmesini sağlamak amacıyla yaklaşık 1-2 saat

karıştırılmadan soğuk ortamda bekletildi. Çöken kopolimer süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek açık havada kurumaya bırakıldı. Kuruyan kopolimer toz haline getirilerek numaralandırılan cam şişede saklandı. Diğer kopolimer sistemleri için de aynı işlemler uygulandı. Oluşan kopolimerler içerisinde bulunabilecek homopolimerlerin uzaklaştırılması için iki kez 1,4-dioksanda çözüldü ve tekrar metanol içerisinde çöktürülerek saflaştırıldı.

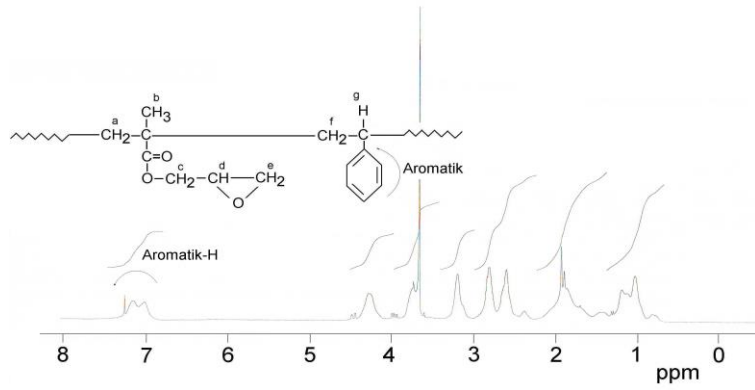
7.7.3. St-ko-GMA Polimer Sisteminin Karakterizasyonu

St-ko-GMA polimerinin değişik bileşimlerindeki FT-IR spektrumları Şekil 7.4'de verildi. 3050 cm^{-1} 'de görülen pik stirenin aromatik halkasındaki C-H bağlarından kaynaklanmaktadır. 2985 , 2940 ve 2865 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla simetrik ve asimetrik metil ve metilen gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1740 cm^{-1} deki pik GMA birimlerindeki ester karbonil (C=O) gruplarına, 1600 ve 1580 cm^{-1} deki pikler ise aromatik C=C lara aittir. Epoksi grubu 1260 ve 955 cm^{-1} 'de absorpsiyon yapmıştır. C-O absorpsiyonu 1165 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} aralığında görülmektedir.

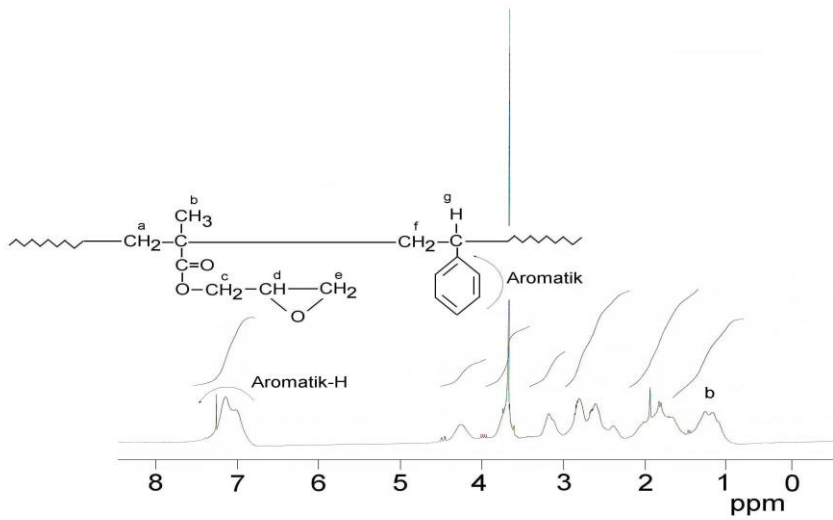


Şekil 7.4. (a) Poli(ST), (b) Poli(St-ko-GMA): [0.10:0.90]; (c) Poli(St-ko-GMA): [0.20:0.80]; (d) Poli(St-ko-GMA): [0.30:0.70]; (e) Poli(St-ko-GMA): [0.45:0.55]; (f) Poli(St-ko-GMA): [0.56:0.44]; (g) Poli(St-ko-GMA): [0.66:0.34]; (h) Poli(St-ko-GMA): [0.77:0.23]' in FT-IR Spektrumları.

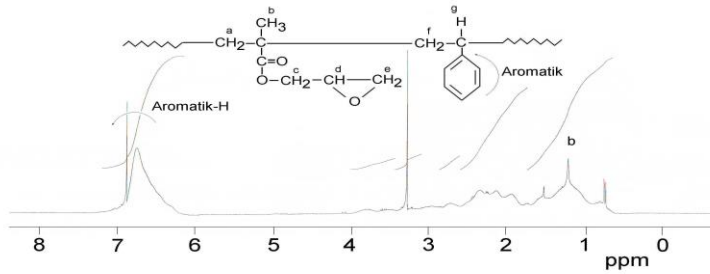
St-ko-GMA polimerinin değişik bileşimlerdeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9’da verildi. 6.3-7.2 ppm’de görülen sinyaller stiren birimlerinin aromatik halkasındaki protonlara aittir. 4.3 ve 3.7 ppm’de görülen iki sinyal ($-\text{CH}_2\text{O}$) grubundaki protonlara ait sinyallerdir. 3.2 ppm’de görülen sinyal epoksi grubundaki metilen protonlarından kaynaklanmaktadır. 1.2 ppm’de görülen sinyal GMA birimindeki α -metil protonlarına ait sinyallerdir.



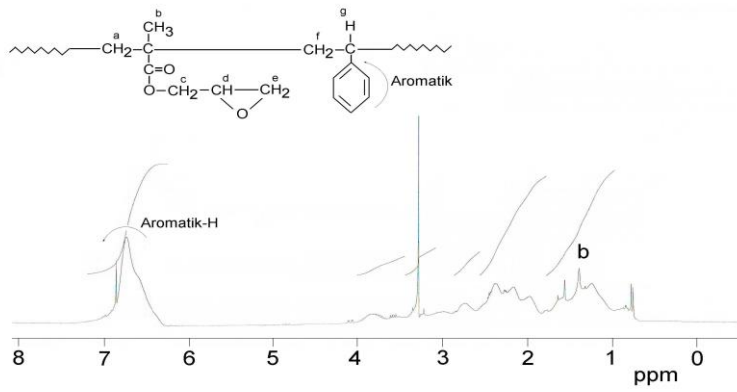
Şekil 7.5. Poli(St-ko-GMA): [0.10 : 0.90] $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.



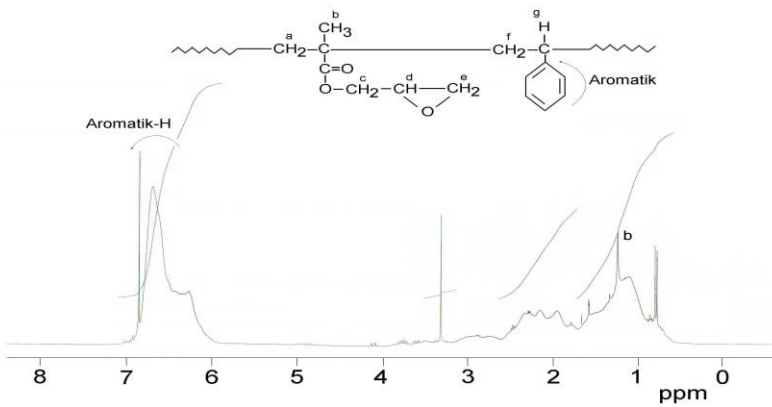
Şekil 7.6. Poli(St-ko-GMA): [0.20 : 0.80] $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.



Şekil 7.7. Poli(St-ko-GMA): [0.45 : 0.55] ¹H-NMR Spektrumu.

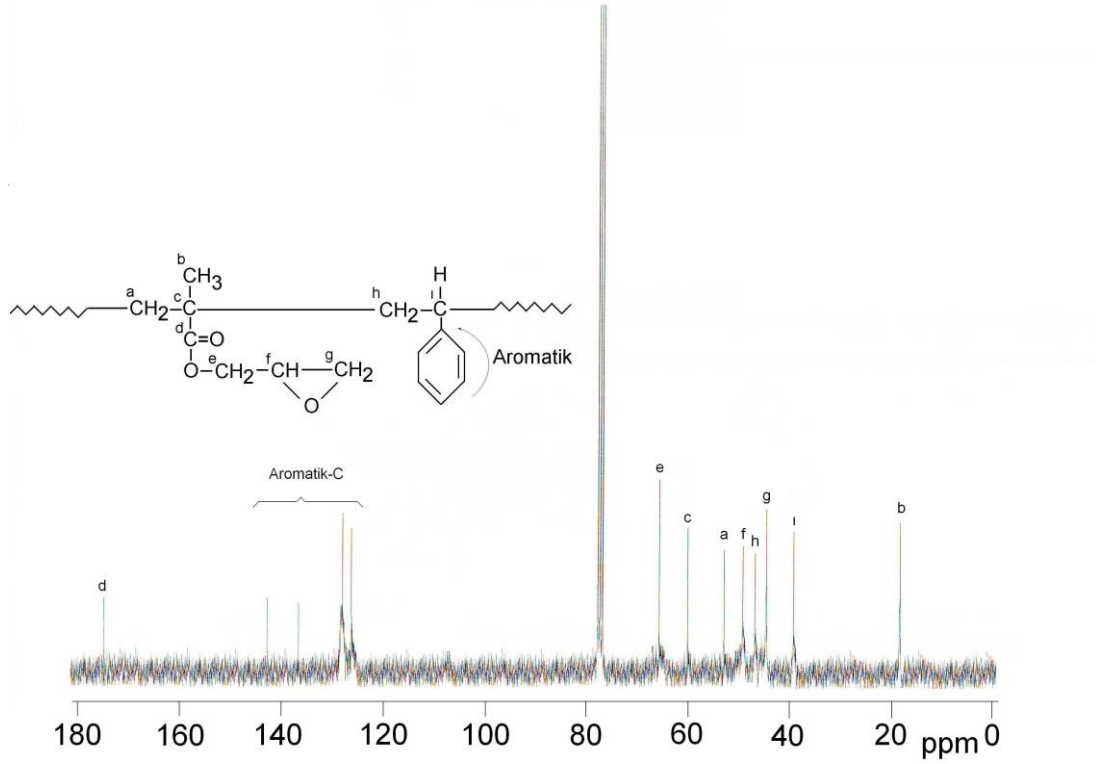


Şekil 7.8. Poli(St-ko-GMA): [0.56 : 0.44] ¹H-NMR Spektrumu.



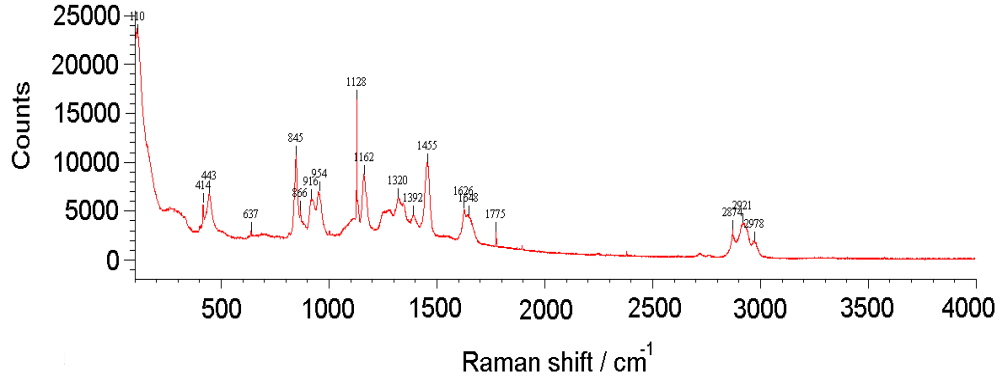
Şekil 7.9. Poli(St-ko-GMA): [0.77 : 0.23] ^1H -NMR Spektrumu.

St-ko-GMA polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 7.10'da verilmiştir. 123-143 ppm'de görülen sinyaller stiren birimlerinin aromatik halkasındaki karbonlara aittir. 178 ppm'deki kısa pik GMA birimindeki C=O grubu karbonuna aittir. Kopolimer molekülü yapısına ait diğer değerlendirmeler spektrum üzerinde gösterilmiştir.



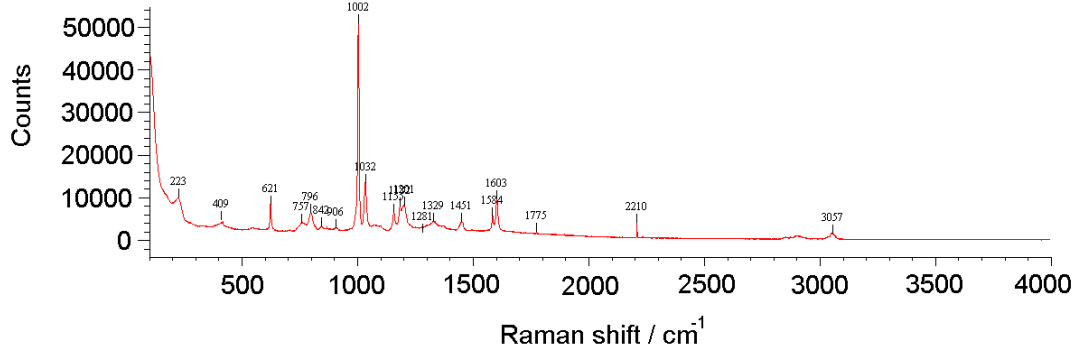
Şekil 7.10. Poli(St-ko-GMA) [0.45 : 0.55] ^{13}C -NMR Spektrumu.

Glisidil Metakrilat homopolimerinin Raman spektrumu Şekil 7.11'de verildi. Torsiyon hareketleri $110\text{-}443\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-O-C titreşimleri $1128\text{-}1162\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-H eğilme titreşimleri 1455 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimi 1648 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2933 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



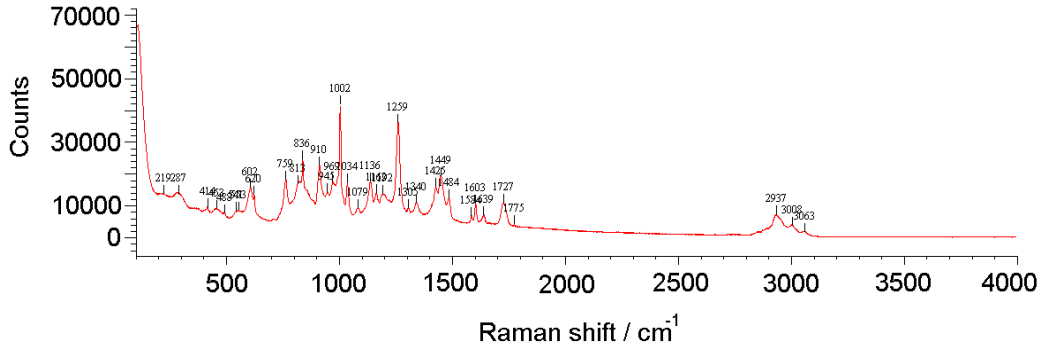
Şekil 7.11. Poli(GMA)'ın Raman Spektrumu.

Stiren homopolimerinin Raman spektrumu Şekil 7.12'de verildi. Torsiyon hareketleri 223-409 cm^{-1} 'de, C-H eğilme titreşimleri 1451 cm^{-1} 'de, aromatik C=C titreşimleri 1603 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimleri 3057 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

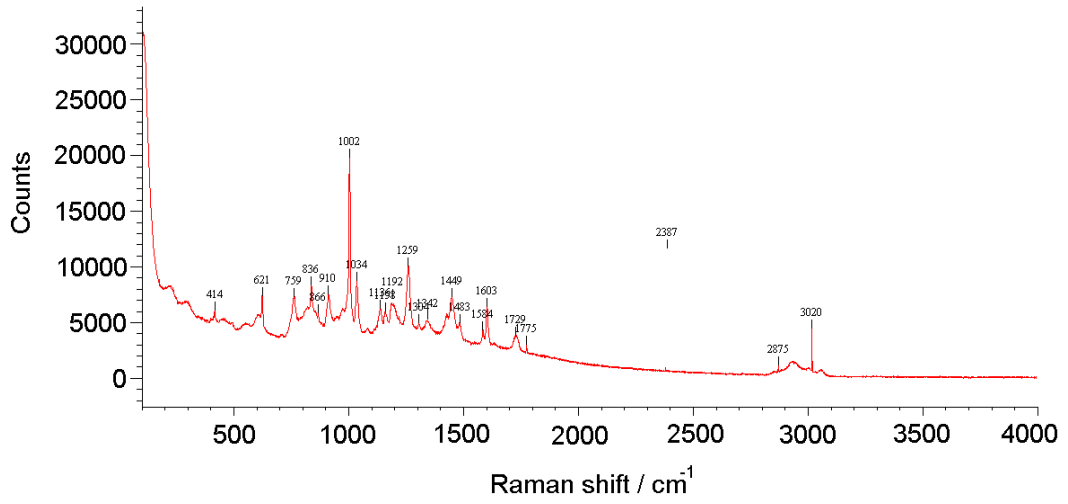


Şekil 7.12. Poli(Stiren)'in Raman Spektrumu.

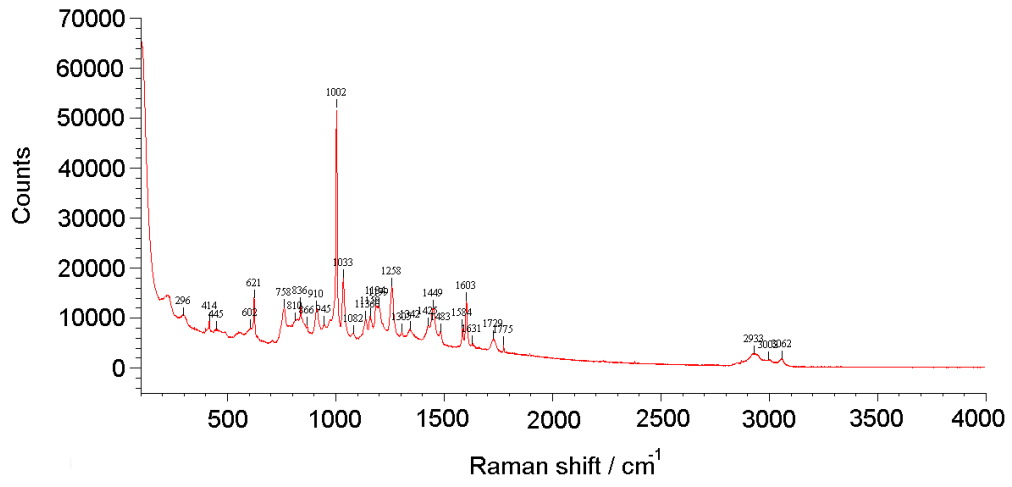
St-ko-GMA polimerinin değişik bileşimlerindeki Raman spektrumları Şekil 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17, 7.18'de verildi. Torsiyon hareketleri 296-445 cm^{-1} 'de, C-O-C titreşimleri 1002-1258 cm^{-1} 'de, C-H eğilme titreşimleri 1425-1483 cm^{-1} 'de, aromatik C=C titreşimleri 1603 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimi 1729 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2933 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimleri 3000-3062 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



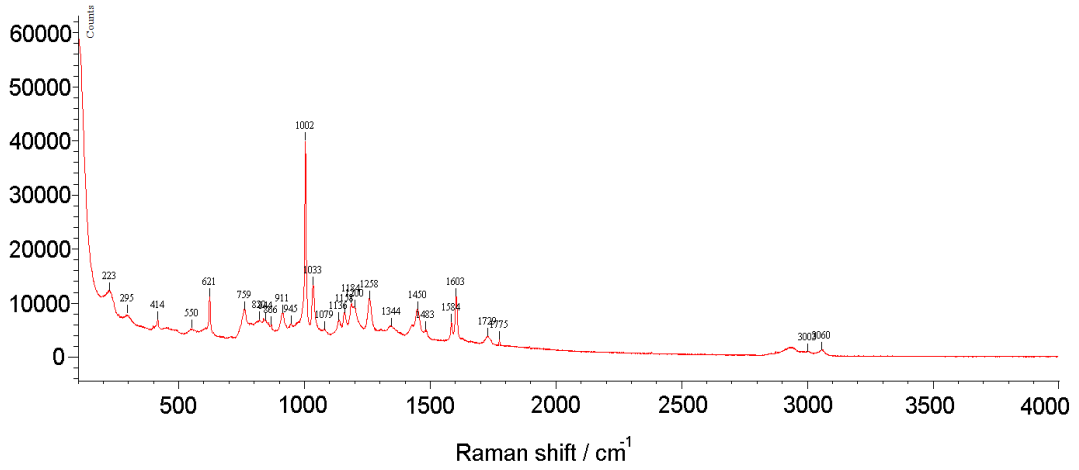
Şekil 7.13. Poli(St-ko-GMA): [0.10 : 0.90] Raman spektrumu.



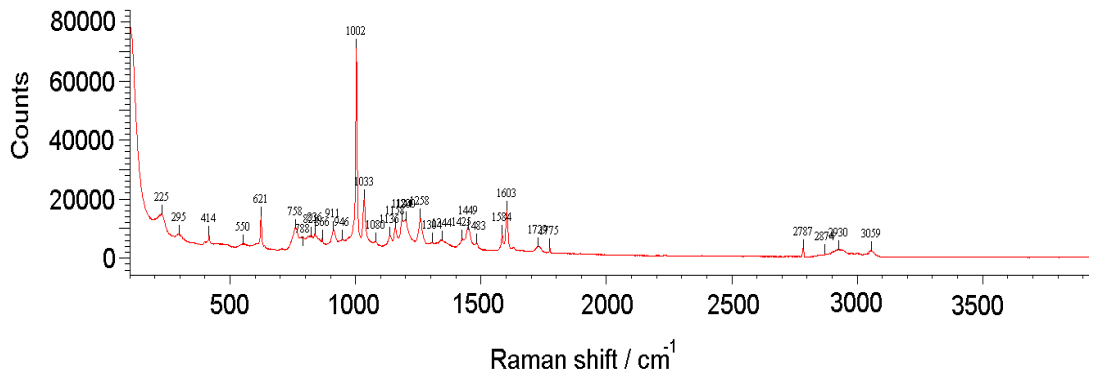
Şekil 7.14. Poli(St-ko-GMA): [0.20 : 0.80] Raman spektrumu.



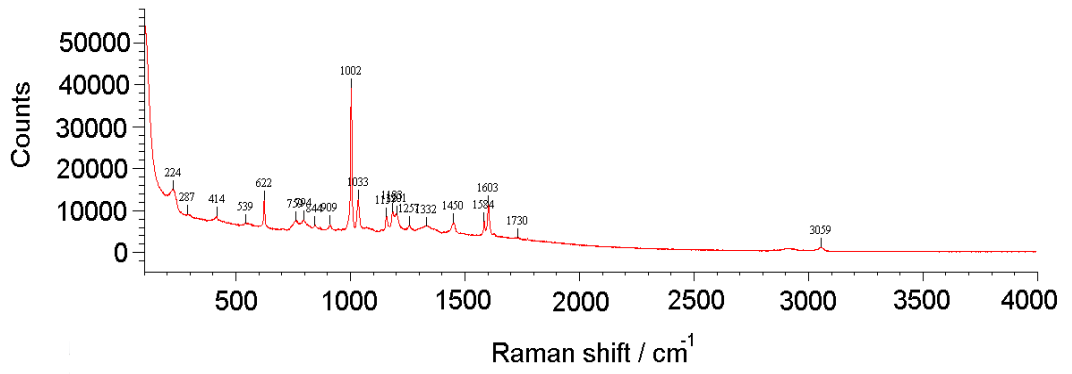
Şekil 7.15. Poli(St-ko-GMA): [0.30 : 0.70] Raman spektrumu.



Şekil 7.16. Poli(St-ko-GMA): [0.45 : 0.55] Raman spektrumu.



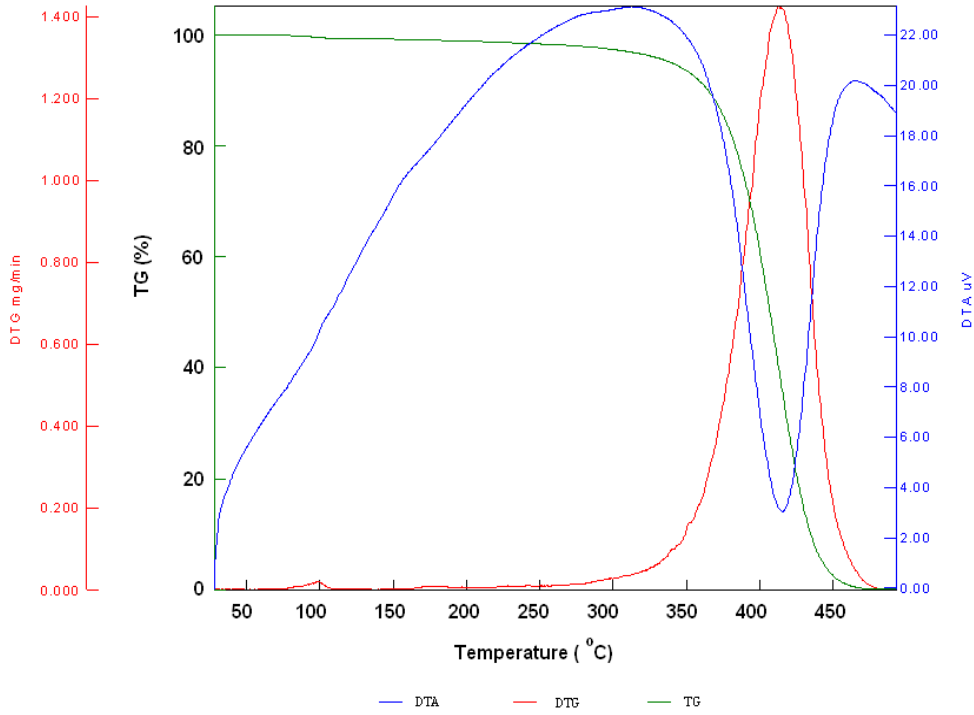
Şekil 7.17. Poli(St-ko-GMA): [0.56 : 0.44] Raman spektrumu.



Şekil 7.18. Poli(St-ko-GMA): [0.66 : 0.34] Raman spektrumu.

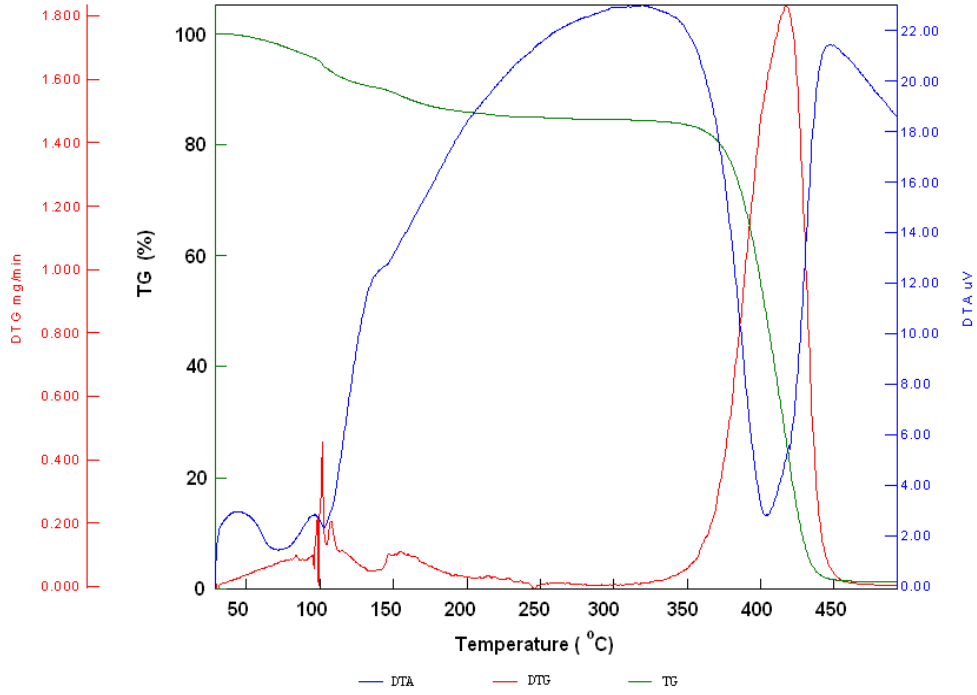
7.7.4. St-ko-GMA Polimer Sisteminin Termal Analiz Çalışmaları

Polimerlerin termal kararlılıkları TGA ile araştırılmış ve 10 °C/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak ölçülmüştür. Poli(Stiren)'in termogramı Şekil 7.19'da verilmiştir. Poli(stiren)'in TGA eğrisinde bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği, bozunmanın 250 °C civarında başladığı ve yaklaşık 460 °C'da son bulduğu ve hiç artık bırakmadığı görülmektedir.



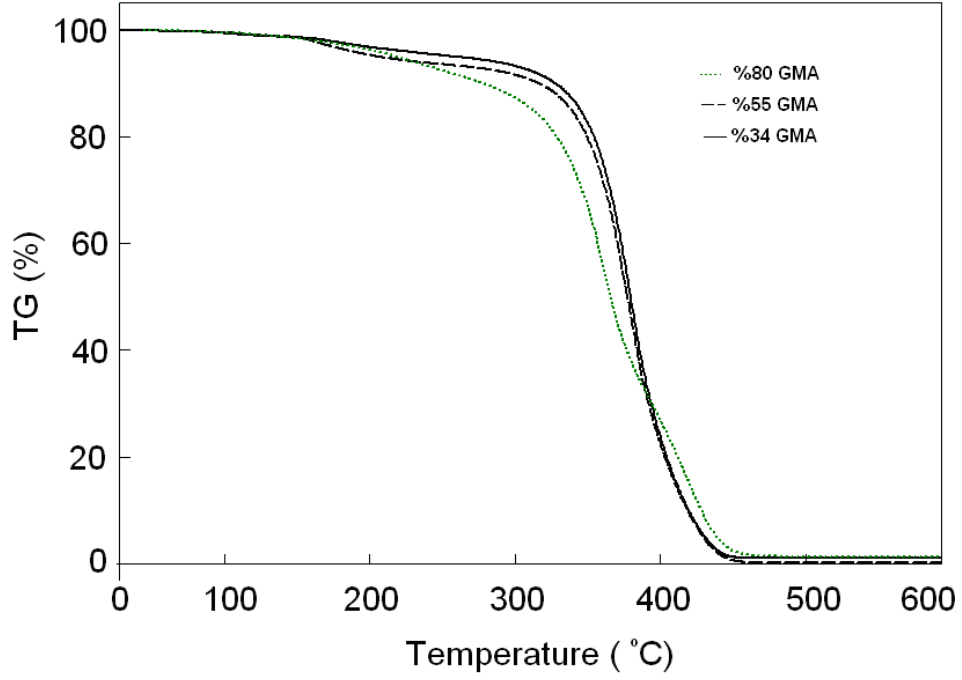
Şekil 7.19. Poli(St)'in TG/DTG-DTA eğrisi.

Poli(glisidil metakrilat)'ın termogramı Şekil 7.20'de verilmiştir. Poli(glisidil metakrilat)'ın TGA eğrisinde bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği, 100-125 °C civarındaki kütle kaybının polimerin bünyesindeki nemden kaynaklandığı söylenebilir. Bozunmanın 145 °C civarında başladığı ve yaklaşık 440 °C'de son bulduğu ve hiç artık bırakmadığı görülmektedir.



Şekil 7.20. Poli(GMA)'ın TG/DTG-DTA eğrisi.

St-ko-GMA polimerinin değişik bileşimlerindeki TGA eğrileri Şekil 7.21'de verilmiştir. TGA eğrisinde bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği, 100-125 °C civarındaki kütle kaybının polimerin bünyesindeki nemden kaynaklandığı söylenebilir. 145 °C civarında başlayan kütle kayıplarının 450 °C'de son bulduğu ve yine hiç artık bırakmadığı görülmektedir.



Şekil 7.21. Poli(St-ko-GMA)'ın farklı bileşimindeki TGA'lar.

7.7.5. St-ko-GMA Polimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranları Hesaplamaları

m_1 = Stirenin mol fraksiyonu

$1-m_1$ = GMA'ın mol fraksiyonu

ST, 5 tane aromatik (IA) protona ve 3 tane alifatik (Ia) protona sahiptir.

GMA, 10 tane alifatik (Al) protona sahiptir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki 6.5-7.5 ppm bölgesinde görülen aromatik protonların pik integrasyonları ve diğer bölgelerde çıkan alifatik protonların pik integrasyon değerlerinden yararlanarak kopolimer bileşimleri aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır:

$$C = I_{\text{aromatik}}/I_{\text{alifatik}} = IA/Ia$$

$$C = 5m_1/3m_1 + 10 \cdot (1-m_1) = 5m_1/10-7m_1$$

$$m_1 = 10C/5 + 7C$$

Tablo 7.2. ST-GMA kopolimer sistemindeki ST ve GMA birimlerinin yüzde bileşimi.

Örnek No	IA	Ia	C=IA/Ia	M ₁ (ST)	m ₂ (GMA)
1(0.10/0.90)	0.8	15.6	0.0512	0.095	0.905
2(0.25/0.75)	1.5	13.2	0.1136	0.196	0.804
3(0.40/0.60)	2.3	12.0	0.1910	0.300	0.700
4(0.50/0.50)	3.4	10.4	0.3270	0.448	0.552
5(0.60/0.40)	4.6	10.1	0.4554	0.556	0.444
6(0.75/0.25)	6.1	9.8	0.6220	0.664	0.336
7(0.90/0.10)	8.0	9.6	0.8330	0.770	0.230

Tablo 7.2'deki değerler kullanılarak Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri hesaplandı.

Örnek hesaplama:

$$X = M_{St} / M_{GMA} = 0.10 / 0.90 = 0.111$$

$$Y = (\% m_{St}) / (\% m_{GMA}) = 0.095 / 0.905 = 0.105$$

$$G = X(Y-1) / Y = [0.111(0.1050-1)] / (0.1050) = -0.946$$

$$F = X^2 / Y = (0.111)^2 / 0.105 = 0.117$$

F_{max} ve F_{min} değerlerinden α (arbitrary constant) değeri;

$$\alpha = (0.117 \times 24.193)^{1/2} = 1.682 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = G / (\alpha + F) = (-0.946) / (1.682 + 0.117) = -0.526$$

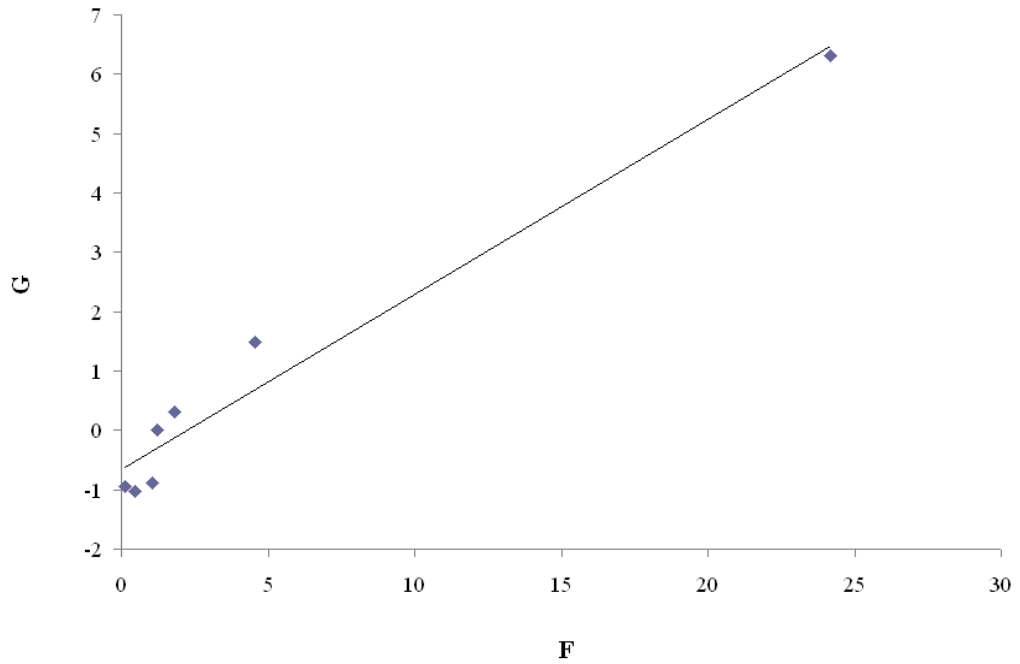
$$\xi = F / (\alpha + F) = (0.117) / (1.682 + 0.117) = 0.065$$

Tablo 7.3. St-ko-GMA polimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri.

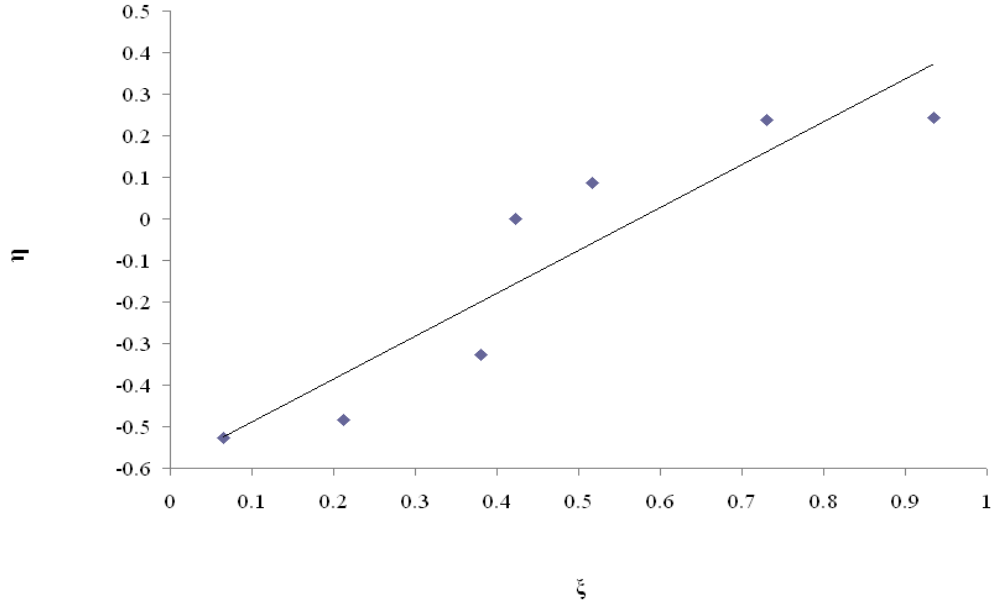
Örnek No	X=M ₁ /M ₂	Y=m ₁ /m ₂	G=X(Y-1)/Y	F=X ² /Y	η=G/α+F	ξ=F/α+F
1(0.10/0.90)	0.111	0.105	-0.946	0.117	-0.526	0.065
2(0.25/0.75)	0.333	0.244	-1.032	0.454	-0.483	0.212
3(0.40/0.60)	0.667	0.429	-0.888	1.037	-0.327	0.381
4(0.50/0.50)	1.000	0.812	-0.002	1.232	-0.001	0.423
5(0.60/0.40)	1.500	1.252	0.302	1.797	0.087	0.516
6(0.75/0.25)	3.000	1.976	1.482	4.555	0.238	0.730
7(0.90/0.10)	9.000	3.348	6.312	24.193	0.244	0.935

$$\alpha = (F_{\min} \times F_{\max})^{1/2} = 1.682$$

Fineman-Ross parametrelerinden G değerlerine karşılık F değerleri ve Kelen-Tüdös parametrelerinden η değerlerine karşılık ξ değerleri grafiğe geçirilmiştir. St-ko-GMA polimer sistemi için monomer reaktivite oranları F-R ve K-T grafiklerinden bulunmuştur.



Şekil 7.22. St-ko-GMA polimer sisteminin F-R grafiği.



Şekil 7.23. St-ko-GMA polimer sisteminin K-T grafiği.

Şekil 7.22'deki F-R grafiği $G = F r_{St} - r_{GMA}$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 0.2949x - 0.6597$ olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden $r_{St} = 0.2949$ ve kesim noktasından $r_{GMA} = 0.6597$ olarak hesaplandı.

Şekil 7.23'deki K-T grafiği $\eta = (r_{St} + r_{GMA} / \alpha) \xi - r_{GMA} / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 1.0314x - 0.5903$ olarak bulundu.

Denklemden;

$$r_{GMA} / \alpha = 0.5903 \text{ 'ten } (\alpha = 1.682), r_{GMA} = 0.9929$$

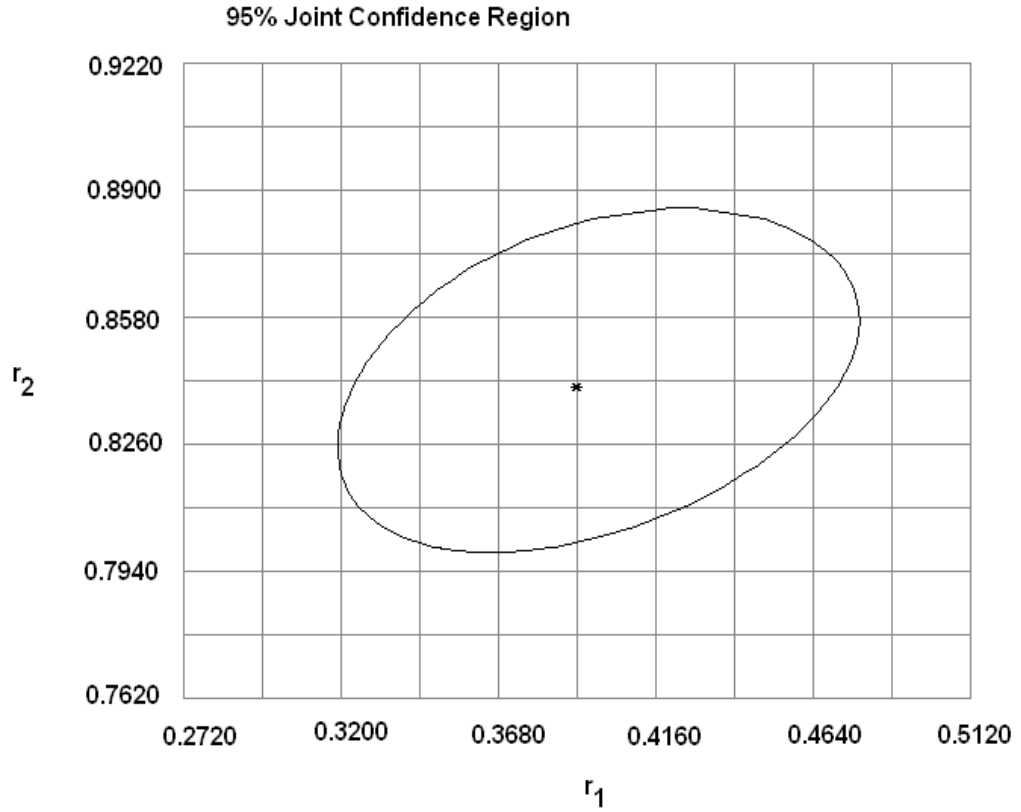
$$(r_{St} + r_{GMA} / \alpha) = 1.0314 \text{ 'den } r_{St} = 0.4411 \text{ olarak hesaplandı.}$$

Hesaplanan reaktivite oranları Tablo 7.4'te verildi.

Tablo 7.4. St-ko-GMA polimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri

Metod	R_{St}	R_{GMA}	$R_{St}R_{GMA}$
Fineman-Ross	0.2949	0.6597	0.1945
Kelen-Tüdös	0.4411	0.9929	0.4380
RREVM	0.3900	0.8340	0.3253

7.7.6. ST/GMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan % 95 Güvenirlik Bölgesi



Şekil 7.24. ST/GMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri için % 95 güvenirlilik bölgesi.

7.8. Stiren (St) Monomerinin N-İzopropilakrilamit (NIPAM) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

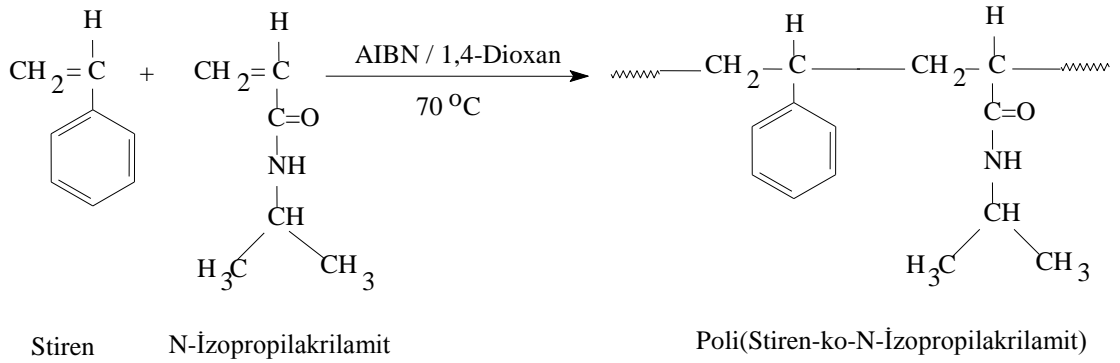
7.8.1. Poli(St-ko-NIPAM) Kopolimerlerinin Sentezi

Stiren ve N-İzopropilakrilamit (NIPAM) monomerlerinden toplam mol sayısı $n_T=0.02$ mol olacak şekilde Tablo 7.5'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı.

Tablo 7.5. St ve NIPAM monomerlerinin başlangıç bileşimleri.

Örnek	% (St) mol	% (NIPAM)mol	St (g)	NIPAM (g)
1	10	90	0.2083	2.0369
2	25	75	0.5208	1.6974
3	40	60	0.8332	1.3579
4	50	50	1.0415	1.1316
5	60	40	1.2498	0.9053
6	75	25	1.5623	0.5658
7	90	10	1.8747	0.2263

Kopolimerizasyon işlemi için 7 tane polimerizasyon tüpüne tabloda verilen miktarlarda monomer eklendi. Her bir polimerizasyon tüpüne 10 mL çözücü (1,4-dioksan) eklenerek monomerler çözüldü. Toplam monomer miktarının % 1'i kadar başlatıcı (AIBN) alındı ve 10 mL çözücüde (1,4-dioksan) çözüldü. Bu karışımdan polimerizasyon tüplerine eşit miktarda eklendi. Sırasıyla polimerizasyon tüpleri 2 dakika argon gazından geçirilerek ağızları hava almayacak şekilde kapatıldı ve parafilm ile sarıldı. Bu tüpler 70 °C'deki su banyosuna yerleştirildi ve 1 saat sonra tüpler su banyosundan alındı. Oluşan kopolimerler n-hekzan içerisinde çöktürüldü.



Şekil 7.25. Poli(St-ko-NIPAM) sentez reaksiyonu.

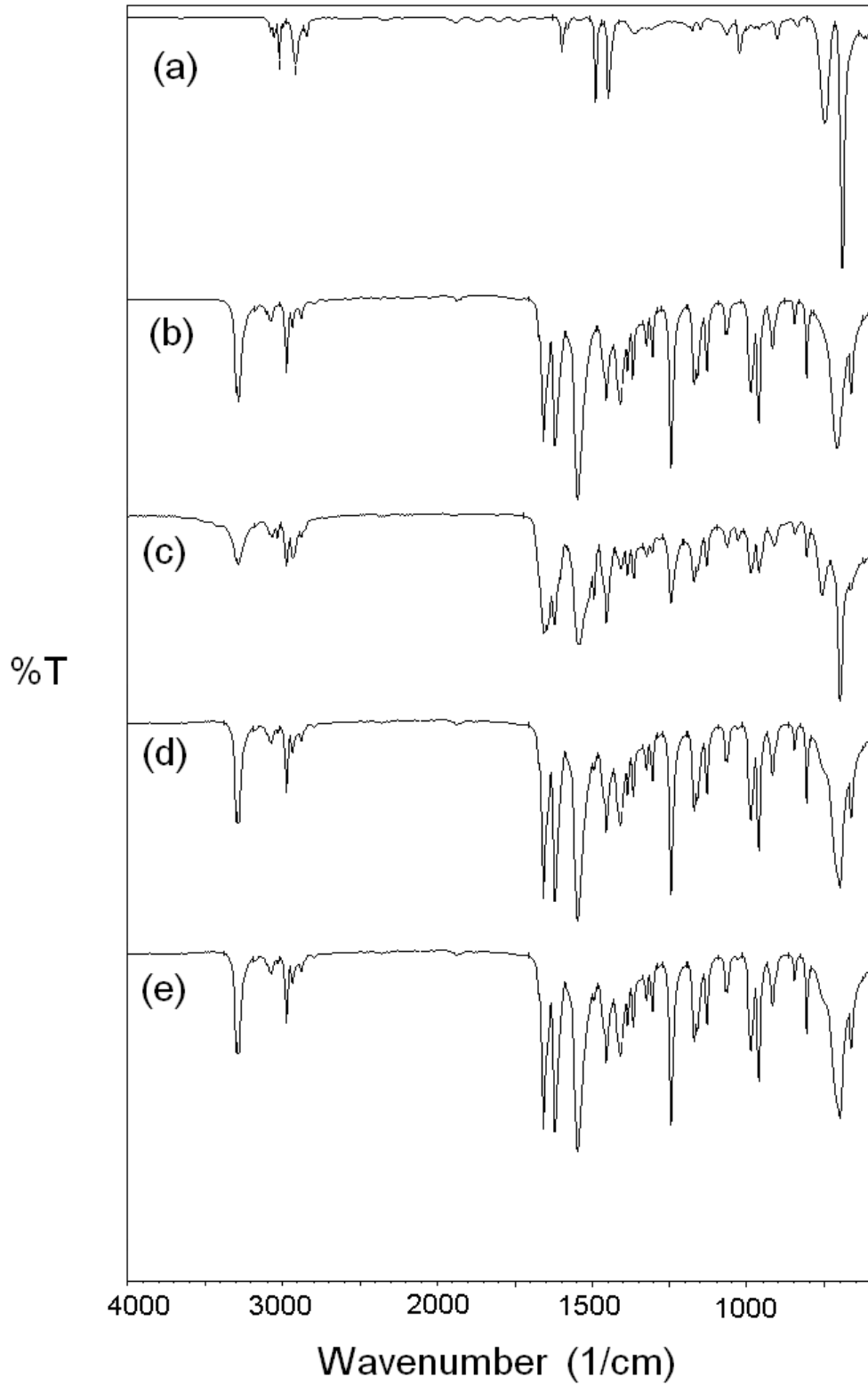
7.8.2. Poli(St-ko-NIPAM) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi

Her bir kopolimer için 7 adet beher hazırlanarak 1'den 7'ye kadar numaralandırıldı. 1 numaralı behere 100 mL çöktürücü (n-hekzan) koyularak içine magnet atıldı ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Beher içindeki karışan çöktürücüye 1 numaralı polimerizasyon tüpünden alınan kopolimerin tamamı damlalık yardımıyla damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra beher içindeki çözelti,

kopolimerin tamamen çökmesini sağlamak amacıyla yaklaşık 1-2 saat karıştırılmadan soğuk ortamda bekletildi. Çöken kopolimer süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek açık havada kurumaya bırakıldı. Kuruyan kopolimer toz haline getirilerek numaralandırılan cam şişede saklandı. Diğer kopolimer sistemleri için de aynı işlemler uygulandı. Oluşan kopolimerler içerisinde bulunabilecek homopolimerlerin uzaklaştırılması için iki kez 1,4-dioksanda çözüldü ve tekrar n-hekzan içerisinde çöktürülerek saflaştırıldı.

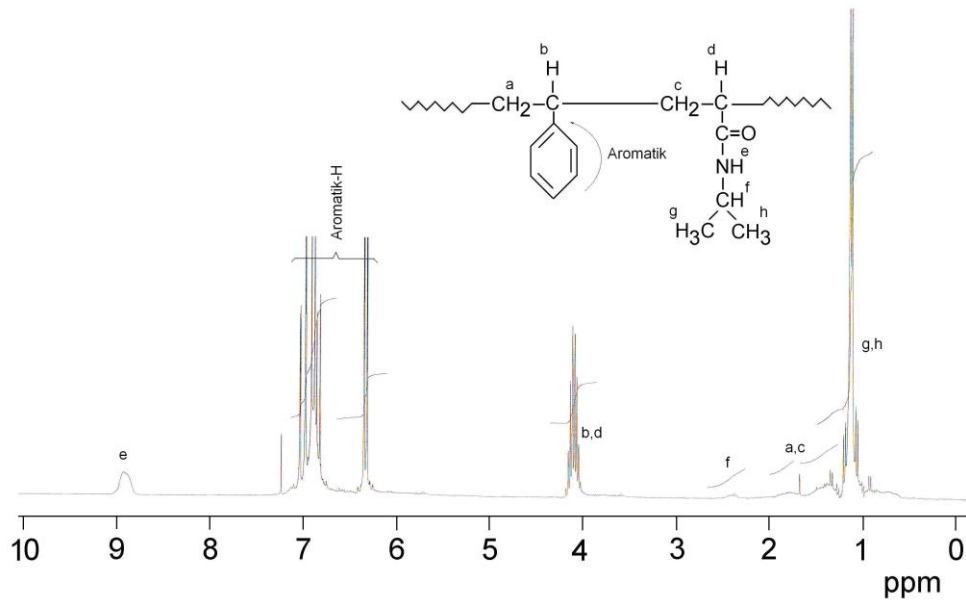
7.8.3. St-ko-NIPAM Polimer Sisteminin Karakterizasyonu

St-ko-NIPAM polimerinin değişik bileşimlerindeki FT-IR spektrumları Şekil 7.26'da verildi. 3280 cm^{-1} 'de görülen pik NH grubu gerilme titreşimidir. 3050 cm^{-1} 'de görülen pik stirenin aromatik halkasındaki C-H bağlarından kaynaklanmaktadır. 2985, 2940 ve 2865 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla simetrik ve asimetrik metil ve metilen gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1650 cm^{-1} deki pik NIPAM birimlerindeki amit karbonil (C=O) gruplarına, 1550 cm^{-1} deki pik ise aromatik C=C lara aittir. 1250 cm^{-1} 'de görülen pik C-N gerilme titreşimidir.



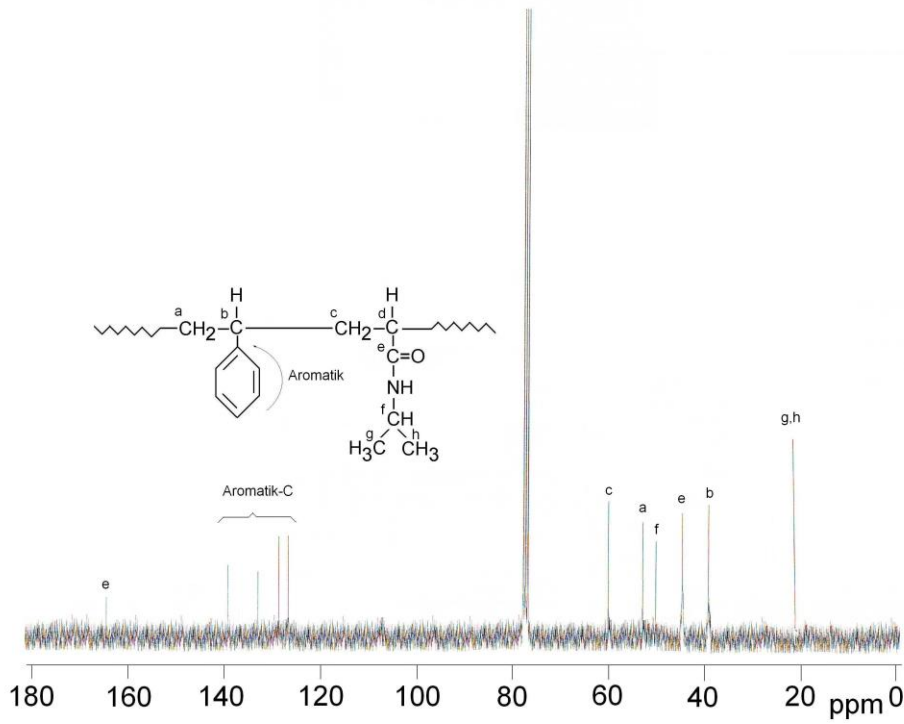
Şekil 7.26. (a) Poli(ST), (b) Poli(St-ko-NIPAM): [0.12:0.88], (c) Poli(St-ko-NIPAM): [0.46:0.54], (d) Poli(St-ko-NIPAM): [0.55:0.45], (e) Poli(St-ko-NIPAM): [0.77:0.23] in FT-IR Spektrumları.

St-ko-NIPAM polimerinin [0.55 : 0.45] bileşimindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 7.27'de verildi. 6.3-7.1 ppm'de görülen sinyaller stiren birimlerinin aromatik halkasındaki protonlara aittir. 8.9 ppm deki kısa pik NIPAM birimindeki N-H grubu protonuna aittir. Kopolimer molekülü yapısına ait diğer değerlendirmeler spektrum üzerinde gösterilmiştir.



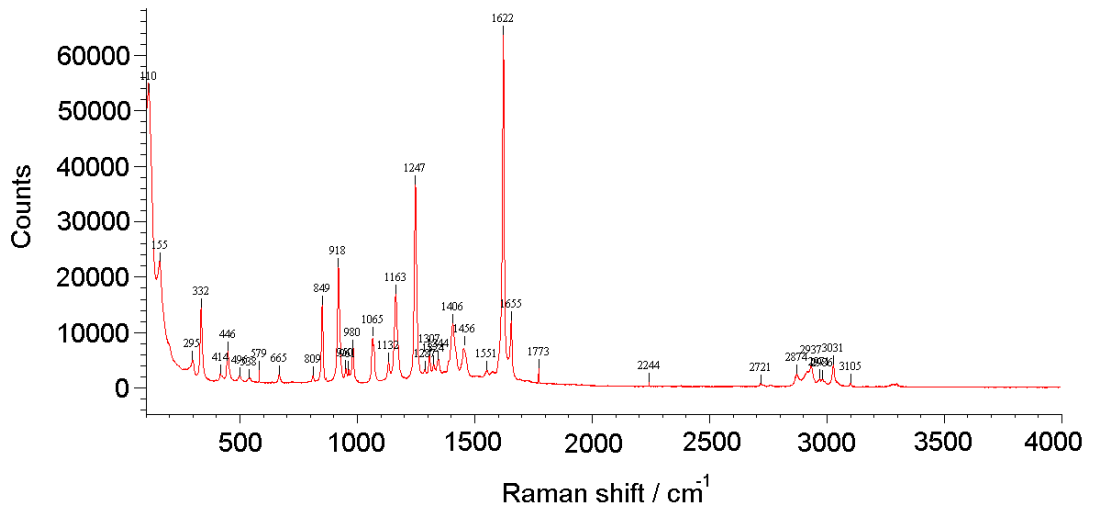
Şekil 7.27. Poli(St-ko-NIPAM) [0.55 : 0.45] $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

St-ko-NIPAM polimerinin [0.55 : 0.45] bileşimindeki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 7.28'de verildi. 123-143 ppm'de görülen sinyaller stiren birimlerinin aromatik halkasındaki karbonlara aittir. 166 ppm deki kısa pik NIPAM birimindeki amit H-N-C=O grubu karbonuna aittir. Kopolimer molekülü yapısına ait diğer değerlendirmeler spektrum üzerinde gösterilmiştir.

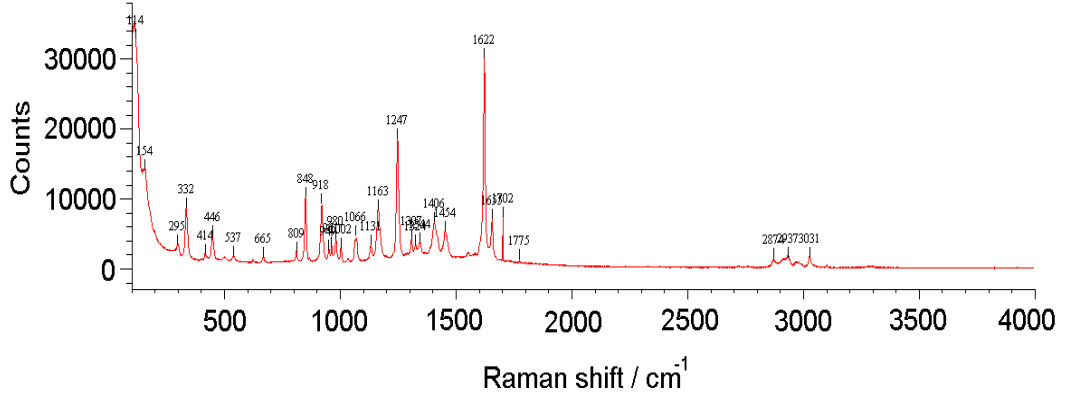


Şekil 7.28. Poli(St-ko-NIPAM) [0.55 : 0.45] ^{13}C -NMR spektrumu.

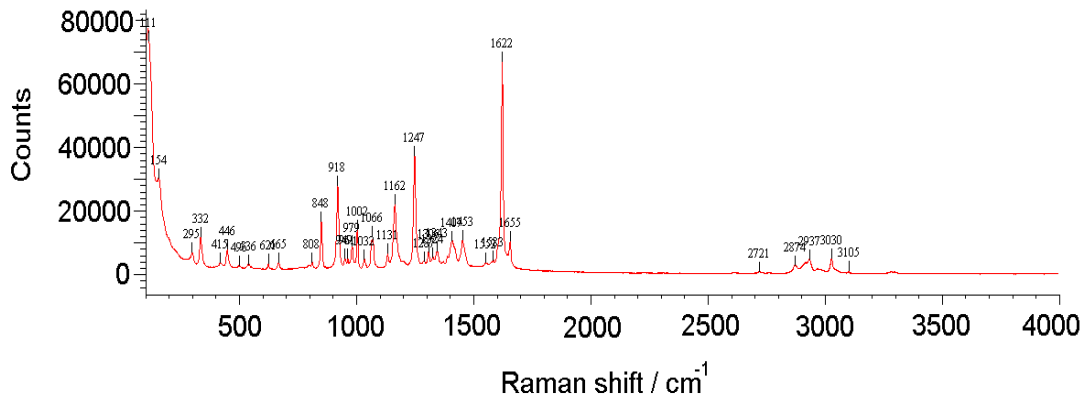
St-ko-NIPAM polimerinin değişik bileşimlerindeki Raman spektrumları Şekil 7.29, 7.30, 7.31’de verildi. Torsiyon hareketleri $110\text{-}445\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-N gerilme titreşimleri 1247 cm^{-1} ’de, aromatik C=C titreşimleri 1551 cm^{-1} ’de, N-H amit grubu eğilme titreşimleri 1622 cm^{-1} ’de, C=O amit karbonili 1655 cm^{-1} ’de, alifatik C-H gerilme titreşimleri $2874\text{-}2937\text{ cm}^{-1}$ ’de, aromatik C-H gerilme titreşimleri 3031 cm^{-1} ’de, N-H gerilme titreşimi 3105 cm^{-1} ’de gözlenmiştir.



Şekil 7.29. Poli(St-ko-NIPAM): [0.28 : 0.72] Raman spektrumu.

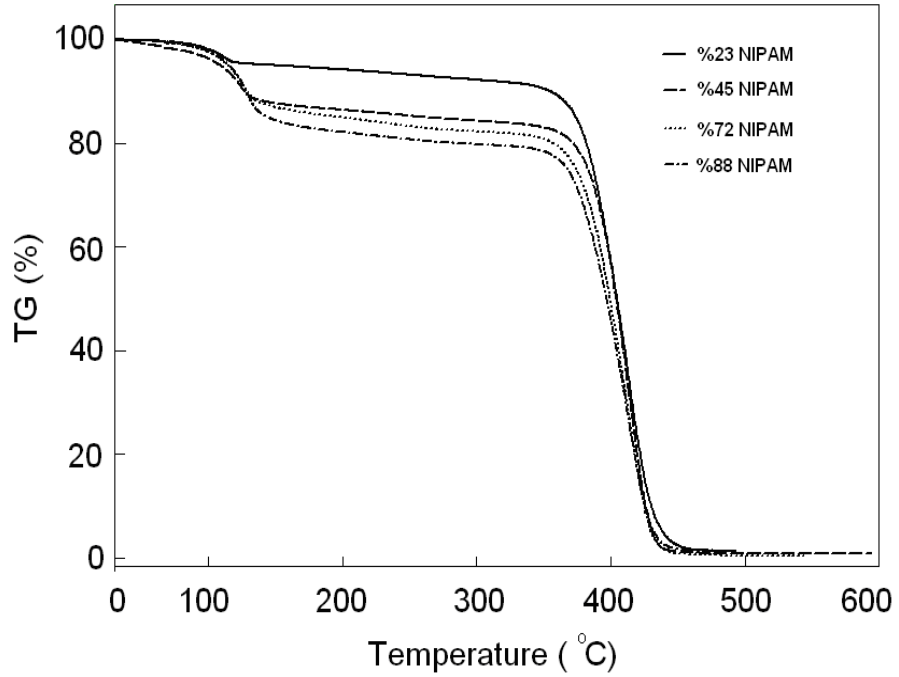


Şekil 7.30. Poli(St-ko-NIPAM): [0.55 : 0.45] Raman spektrumu.



Şekil 7.31. Poli(St-ko-NIPAM): [0.77 : 0.23] Raman spektrumu.

St-ko-NIPAM polimerinin değişik bileşimlerindeki TGA eğrileri Şekil 7.32’de verildi. TGA eğrilerinde bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği söylenebilir. 100-120 °C aralığında başlayan kütle kaybının NIPAM birimlerinin yüksek oranda su tutma kapasitesine sahip olmalarından dolayı bünyelerindeki suyu vermelerinden kaynaklandığı söylenebilir. 125 °C civarında başlayan kütle kayıplarının 430 °C’de son bulduğu ve yine hiç artık bırakmadığı görülmektedir. Kopolimer bileşimindeki stiren oranı arttıkça kopolimerlerin termal kararlılığının arttığı görülmektedir.



Şekil 7.32. Poli(St-ko-NIPAM)'in farklı bileşimindeki TGA'lar.

7.8.4. St-ko-NIPAM Polimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranları Hesaplamaları

Bu kopolimer sisteminde NIPAM molekülünde bulunan N azot farkından yararlanarak elementel analiz sonuçlarından kopolimer bileşimleri hesaplanmıştır.

Tablo 7.6. ST-NIPAM kopolimer sistemindeki ST ve NIPAM birimlerinin yüzde bileşimi

Örnek No	Elementel Analiz (%N)	m_1 (ST)	m_2 (NIPAM)
1 (0.10/0.90)	11.01	0.120	0.880
2(0.25/0.75)	9.11	0.282	0.718
3(0.40/0.60)	7.02	0.455	0.545
4(0.50/0.50)	5.81	0.552	0.448
5(0.60/0.40)	4.50	0.656	0.344
6(0.75/0.25)	3.01	0.773	0.227
7(0.90/0.10)	0.82	0.940	0.060

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve % mol kesirleri hesaplandı ve Tablo 7.6'daki değerler bulundu. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapıldı.

$$M_{ST} \text{ molekül ağırlığı} = 104 \text{ g/mol}$$

M_{NIPAM} molekül ağırlığı = 113 g/mol

$m_{ST} = M_{ST}$ 'in mol kesri

$m_{NIPAM} = M_{NIPAM}$ 'in mol kesri

Örnek-1 için hesaplama:

$$\% M_{NIPAM} = (11.01 \times 113) / (14 \times 1) = 88.87$$

$$\% M_{ST} = 100 - 88.99 = 11.13$$

$$m_{NIPAM} = 88.87 / 113 = 0.786$$

$$m_{ST} = 11.13 / 104 = 0.107$$

$$\% m_{NIPAM} = (0.786) / (0.786 + 0.107) = 0.880$$

$$\% m_{ST} = 1 - 0.880 = 0.120$$

Diğer örnekler için de elementel analiz sonuçları kullanılarak aynı şekilde hesaplamalar yapıldı.

Tablo 7.6'daki değerler kullanılarak Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri hesaplandı.

Örnek hesaplama:

$$X = M_{ST} / M_{NIPAM} = 0.10 / 0.90 = 0.111$$

$$Y = (\% m_{ST}) / (\% m_{NIPAM}) = 0.120 / 0.880 = 0.136$$

$$G = X(Y-1) / Y = [0.111(0.136-1)] / (0.136) = -0.705$$

$$F = X^2 / Y = (0.111)^2 / 0.136 = 0.090$$

F_{max} ve F_{min} değerlerinden α (arbitrary constant) değeri;

$$\alpha = (5.170 \times 0.090)^{1/2} = 0.682 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = G / (\alpha + F) = (-0.705) / (0.682 + 0.090) = -0.913$$

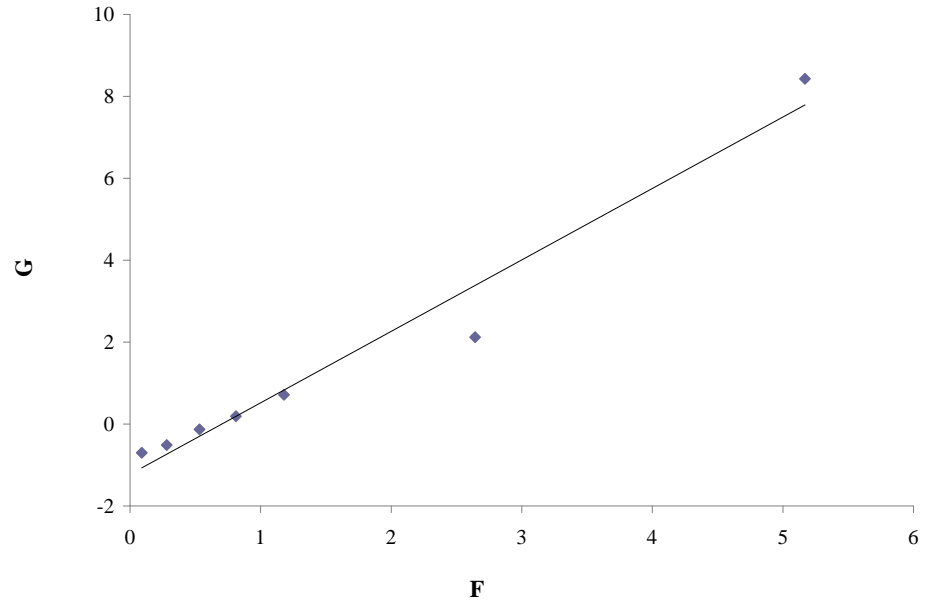
$$\xi = F / (\alpha + F) = (0.090) / (0.682 + 0.090) = 0.116$$

Tablo 7.7. St-ko-NIPAM polimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri.

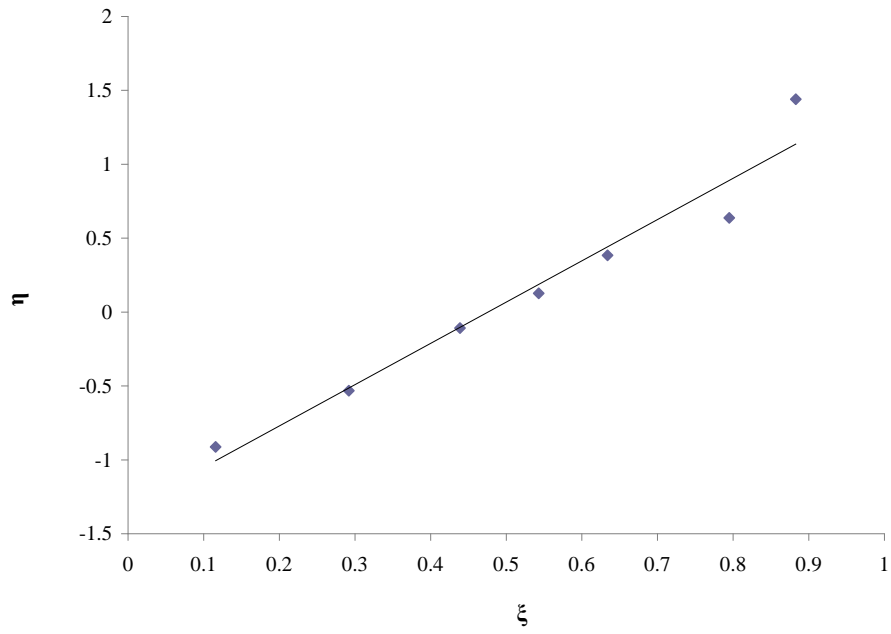
Örnek No	X=M ₁ /M ₂	Y=m ₁ /m ₂	G=X(Y-1)/Y	F=X ² /Y	H=G/α+F	ζ=F/ α+F
1(0.10/0.90)	0.111	0.136	-0.705	0.090	-0.913	0.116
2(0.25/0.75)	0.333	0.393	-0.514	0.282	-0.533	0.292
3(0.40/0.60)	0.667	0.835	-0.132	0.533	-0.109	0.439
4(0.50/0.50)	1.000	1.232	0.188	0.811	0.126	0.543
5(0.60/0.40)	1.500	1.907	0.713	1.180	0.383	0.634
6(0.75/0.25)	3.000	3.405	2.119	2.643	0.637	0.795
7(0.90/0.10)	9.000	15.667	8.426	5.170	1.440	0.883

$$\alpha = (F_{\min} \times F_{\max})^{1/2} = 0.682$$

Fineman-Ross parametrelerinden G değerlerine karşılık F değerleri ve Kelen-Tüdös parametrelerinden η değerlerine karşılık ξ değerleri grafiğe geçirildi. St-ko-NIPAM polimer sistemi için monomer reaktivite oranları F-R ve K-T grafiklerinden bulundu.



Şekil 7.33. St-ko-NIPAM polimer sisteminin F-R grafiği.



Şekil 7.34. St-ko-NIPAM polimer sisteminin K-T grafiği.

Şekil 7.33'deki F-R grafiği $G = F r_{St} - r_{NIPAM}$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 1.7432x - 1.2248$ olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden $r_{St} = 1.7432$ ve kesim noktasından $r_{NIPAM} = 1.2248$ olarak hesaplandı.

Şekil 7.34'deki K-T grafiği $\eta = (r_{St} + r_{NIPAM} / \alpha) \xi - r_{NIPAM} / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten $y = 2.7922x - 1.3294$ olarak bulundu.

Denklemden;

$$r_{NIPAM} / \alpha = 1.3294 \text{ den } (\alpha=0.682), r_{NIPAM} = 0.9067$$

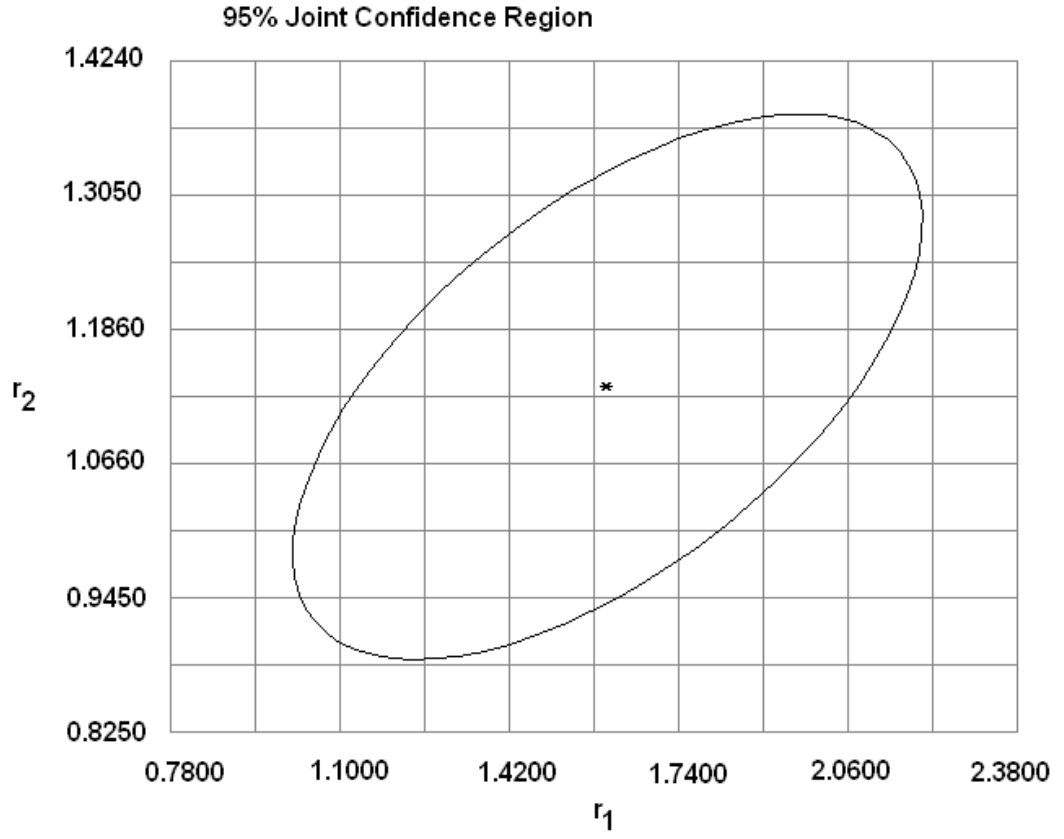
$$(r_{St} + r_{NIPAM} / \alpha) = 2.7922 \text{ den } r_{St} = 1.4628 \text{ olarak hesaplandı.}$$

Hesaplanan reaktivite oranları Tablo 7.8'de verildi.

Tablo 7.8. St-ko-NIPAM polimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri

Metod	R_{St}	R_{NIPAM}	$R_{St} R_{NIPAM}$
Fineman-Ross	1.7432	1.2248	2.1351
Kelen-Tüdös	1.4628	0.9067	1.3263
RREVM	1.5820	1.1300	1.7877

7.8.5. ST/NIPAM Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan % 95 Güvenirlik Bölgesi



Şekil 7.35. ST/NIPAM kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri için % 95 güvenirlilik bölgesi.

SONUÇLAR VE YORUMLAR

Stiren monomerinin glisidil metakrilat (GMA) ile farklı oranlardaki kopolimerleri, 1,4-dioksan (monomer bu çözücüde çözüldüğünden dolayı kullanılmıştır) çözeltisinde toplam monomer miktarının % 1'i kadar AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de hazırlanmıştır. Oluşan kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Raman spektrumları değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Sistemin FT-IR spektrumları incelendiğinde; stirenin aromatik halkasındaki C-H bağlarından kaynaklanan 3050 cm⁻¹ deki pik giderek daha belirginleşmiştir. 1740 cm⁻¹'de görülen GMA birimindeki ester karbonil piki giderek zayıflamıştır. 1260 cm⁻¹'de epoksi grubu piklerinin şiddeti giderek zayıflamıştır. 1580-1600 cm⁻¹ görülen aromatik C=C pikleri giderek daha belirginleşmiştir. Sistemin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 6.3-7.2 ppm'de görülen stiren birimlerinin aromatik halkasındaki proton sinyalleri, giderek belirginleşmiştir. 4.3 ve 3.7 ppm'de görülen ester grubundaki proton sinyallerinin şiddeti ve 3.2 ppm'de görülen epoksi grubu proton sinyallerinin şiddeti giderek azalmıştır. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 123-143 ppm'de görülen sinyaller stiren birimlerinin aromatik halkasındaki karbonlara aittir. 178 ppm deki pik GMA birimindeki C=O grubu karbonuna aittir. Raman spektrumu incelendiğinde ise; C-O-C titreşimleri 1002-1258 cm⁻¹'de, aromatik C=C titreşimleri 1603 cm⁻¹'de, C=O titreşimi 1729 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Stiren monomerinin N-İzopropilakrilamid (NIPAM) ile farklı oranlardaki kopolimerleri, 1,4-dioksan (monomer bu çözücüde çözüldüğünden dolayı kullanılmıştır) çözeltisinde toplam monomer miktarının % 1'i kadar AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de hazırlanmıştır. Oluşan kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Raman spektrumları değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Sistemin FT-IR spektrumları incelendiğinde; 3280 cm⁻¹'de görülen pik NH grubu gerilme titreşimidir. 3050 cm⁻¹'de görülen pik stirenin aromatik halkasındaki C-H bağlarından kaynaklanmaktadır. 2985, 2940 ve 2865 cm⁻¹'de görülen pikler sırasıyla simetrik ve asimetrik metil ve metilen gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1650 cm⁻¹ deki pik NIPAM birimlerindeki amit karbonil (C=O) gruplarına, 1550 cm⁻¹ deki pik ise aromatik C=C lara aittir. 1250 cm⁻¹'de görülen pik C-N gerilme titreşimidir. Sistemin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 6.3-7.2 ppm'de görülen sinyaller stiren

birimlerinin aromatik halkasındaki proton sinyalleridir. 8.9 ppm'de görülen sinyal N-H grubu protonuna aittir. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 123-143 ppm'de görülen sinyaller stiren birimlerinin aromatik halkasındaki karbonlara aittir. 166 ppm'deki pik NIPAM birimindeki amit H-N-C=O grubu karbonuna aittir. Raman spektrumu incelendiğinde ise; C-N gerilme titreşimleri 1247 cm^{-1} 'de, aromatik C=C titreşimleri 1551 cm^{-1} 'de, N-H amit grubu eğilme titreşimleri 1622 cm^{-1} 'de, C=O amit karbonili 1655 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri $2874\text{-}2937\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilme titreşimleri 3031 cm^{-1} 'de, N-H gerilme titreşimi 3105 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

St-ko-GMA polimer sisteminin kopolimer bileşimleri; ^1H -NMR spektrumlarındaki 6.4-7.4 ppm bölgesinde görülen aromatik protonların pik integrasyonları ve diğer bölgelerde çıkan alifatik protonların pik integrasyon değerlerinden yararlanarak hesaplanmıştır. St-ko-NIPAM polimer sisteminin kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları r_{St} , r_{GMA} , ve r_{NIPAM} ; Fineman-Ross (F-R) lineer yöntemi, Kelen-Tüdös (K-T) lineer yöntemi ve bilgisayar programı olarak RREVM doğrusal olmayan bir sabit hata modeli yöntemi ile hesaplanmıştır. St/GMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları $r_{\text{St}}=0.3900$ ve $r_{\text{GMA}}=0.8340$ olarak bulundu. $0 < r_{\text{St}} r_{\text{GMA}} < 1$ olduğundan St/GMA kopolimer sistemi seçenekli kopolimerizasyona örnektir. St/NIPAM kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları $r_{\text{St}}=1.5820$ ve $r_{\text{NIPAM}}=1.1300$ olarak bulundu. $r_{\text{St}} r_{\text{NIPAM}} \gg 1$ olduğundan St/NIPAM kopolimer sistemi blok kopolimerizasyona örnektir.

Poli(stiren)'in TGA eğrisinde bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği, bozunmanın $250\text{ }^\circ\text{C}$ civarında başladığı ve yaklaşık $460\text{ }^\circ\text{C}$ 'da son bulduğu ve hiç artık bırakmadığı görülmektedir. Poli(glisidil metakrilat)'ın TGA eğrisinde bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği, $100\text{-}125\text{ }^\circ\text{C}$ civarındaki kütle kaybının polimerin bünyesindeki nemden kaynaklandığı söylenebilir. Bozunmanın $145\text{ }^\circ\text{C}$ civarında başladığı ve yaklaşık $440\text{ }^\circ\text{C}$ 'de son bulduğu ve hiç artık bırakmadığı görülmektedir. St-ko-GMA polimerinin değişik bileşimlerindeki TGA eğrisinde bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği, $100\text{-}125\text{ }^\circ\text{C}$ civarındaki kütle kaybının polimerin bünyesindeki nemden kaynaklandığı söylenebilir. $145\text{ }^\circ\text{C}$ civarında başlayan kütle

kayıplarının 450 °C’de son bulduğu ve yine hiç artık bırakmadığı görülmektedir. Kopolimer bileşimindeki stiren oranı arttıkça kopolimerlerin kararlılığının arttığı görülmektedir.

St-ko-NIPAM polimerinin TGA eğrilerinde bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği söylenebilir. 100-125 °C aralığında başlayan kütle kaybının NIPAM birimlerinin yüksek oranda su tutma kapasitesine sahip olmalarından dolayı bünyelerindeki suyu vermelerinden kaynaklandığı söylenebilir. 145 °C civarında başlayan kütle kayıplarının 430 °C’de son bulduğu ve yine hiç artık bırakmadığı görülmektedir. Kopolimer bileşimindeki stiren oranı arttıkça kopolimerlerin termal kararlılığının arttığı görülmektedir.

Bu çalışmanın amacı ve önemi; N-İzopropil akrilamid (NIPAM) kopolimerleri genellikle negative sıcaklık salınımı için kullanılan polimerlerdir. Sulu bir poli(NIPAM) çözeltisinin alt kritik çözelti sıcaklığı 32 °C dir ve bu sıcaklığın üzerinde polimer büzüşür. Biyomedikal alanında poli(NIPAM)’in bu kadar dikkat çekmesinin nedeni alt kritik çözünme sıcaklığının uygun olmasıdır. Bu sıcaklık oda sıcaklığı ve vücut sıcaklığı arasında kaldığından poli(NIPAM)’in bu alanda çok fazla uygulaması vardır. Glisidil metakrilat, molekülünde epoksit grubu olan bileşiktir. Epoksi grubu yüksek reaksiyon kabiliyeti olduğundan dolayı, kolayca birleşme reaksiyonları verir. Bu reaksiyonlar, epoksit halkasının açılması hidroksil grubunun meydana gelmesiyle gerçekleşir. Sanayide epoksitten elde edilen epoksit reçineleri ısıya, kimyasal maddelere, çözücülere ve suya dayanıklı sert malzemelerdir. Kuvvetli yapıştırıcı özellik gösterip demiri ağaca yapıştırmada dahi kullanılır. Isıtılınca azot gazı açığa çıkaran azo bileşikler ile karıştırılarak köpük yapımında kullanılır. Glisidil metakrilat (GMA), akrilat ve stiren monomerleri yanına eklendiğinde farklı bir kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilmektedir. Epoksit grubu içeren polimerler doku ve idrarda çözünme özellikleri nedeniyle biyolojik aktif madde olarak kullanılırlar. GMA homo ve kopolimerlerinin enzim bağlayıcı özelliği bulunmaktadır. Polistirende polistirenin epoksit bileşiklerle Friedel Crafts katalizörleri ortamında alkilasyon reaksiyonu ile klorhidrin gruplu ve dehidro klorlaşmasından epoksit gruplu polistirenler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polistirenin sıcaklığa ve darbeye karşı dayanıklılığının arttığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Yorulmaz, E., Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Glisidil Metakrilat Bazlı ABA Tipi Triblok Kopolimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2009.
2. http://www.taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi
3. Saçak, M., Polimer Kimyası, s. 2, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti. Ankara, 2010.
4. Akdeniz, S., Aşı Kopolimerizasyonla Poliester Liflerin Asidik ve Bazik Fonksiyonel Gruplarla Fonksiyonlandırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2010.
5. Şarkaya, S., Yan Dalda Naftalin Halkası İçeren Yeni Metakrilat ve Stiren Türevlerinin Sentez ve Kopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 2012.
6. Beşergil, B., Polimer Kimyası, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti., 2003.
7. Erol, İ., Siklobütan Halkası ve Mezitil Grubu İçeren 2-hidroksietilen Metakrilat Monomeri ile Bunun Homopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 1997.
8. Akar, A., Polimer Kimyasına Giriş, s. 400, İ.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1981.
9. Kelen Tüdös F., Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Methods Mochromol Sci. Chem., 1975.
10. Finemann M., and Ross S.D., Radical Copolymerization of Styrene and Methy Methacrylate., J. Polym. Sci. 5,259., 1950.
11. Wang, HG., et al., Dynamics in N-Isopropylacrylamide-Acrylic Acid Copolymer Aqueous Solution from Mechanical Spectroscopy, J. of Phys. Chem. B, 116(45), 13411-13415, 2012.
12. Quynh, TM., et al., Poly(N-Isopropylacrylamide-co-Hydroxyethyl methacrylate) Graft Copolymers and Their Application as Carriers for Drug Delivery System, J. of Appl. Polym. Sci., 123(4), 2368-2376, 2012.
13. Lee, MS., Kim, JC., Effects of Surfactants on Phase Transition of Poly(N-Isopropylacrylamide) and Poly(N-Isopropylacrylamide-co-

Dimethylaminoethylmethacrylate), *J. of Dispersion Sci and Technology*, 33(1-3), 272-277, 2012.

14. Turan, E., Zengin, A., Caykara, T., Synthesis of Poly(N-isopropylacrylamide) with a Low Molecular Weight and a Low Polydispersity Index by Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization, *J. of Polym. Sci. Part A-Polym Chem.*, 49(23), 5116-5123, 2011.
15. Yu, WN., et al., Synthesis and Micellization of P(NIPAM-co-HMAM)-b-PEO-b-P (NIPAM-co-HMAM) Triblock Copolymers, *J. of Polym. Research*, 19(11), 9989, 2012.
16. Plamper, FA., et al., Toward Copolymers with Ideal Thermosensitivity: Solution Properties of Linear, Well-Defined Polymers of N-Isopropyl Acrylamide and N,N-Diethyl Acrylamide, *Macromolecules*, 45(19), 8021-8026, 2012.
17. Cao, K., Xu, JT., Wang, XS., Synthesis and Characterization of Fe(II)-Coordinated PS-b-P[NIPAM-co-(VBC-Fe-DMAP)] Block Copolymers, *Chinese J. of Polym. Sci.*, 30:5, 674-681, 2012.
18. Wang, CZ., et al., Synthesis and Fluorescence Study of the Novel PbS@P(NIPAM-co-TSt) Complexes, *Acta Chimica Sinica*, 70(16), 1704-1708, 2012.
19. O'Connor, P., et al., Facile Synthesis of Thermoresponsive Block Copolymers of N-Isopropylacrylamide using Heterogeneous Controlled/living Nitroxide-mediated Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide, *Eur. Polym. J.* 48(7), 1279-1288, 2012.
20. Zhang, WA., et al., Organic/Inorganic Hybrid Star-Shaped Block Copolymers of Poly(L-lactide) and Poly(N-Isopropylacrylamide) with a Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Core: Synthesis and Self-Assembly, *Eur. Polym. J.*, 48(4), 720-729, 2012.
21. Yi, GB., et al., Study of Phase Separation of Poly(N-Isopropylacrylamide-co-Styrene) Aqueous Solutions with Rayleigh Scattering Technique, *Chinese J. of Chem.*, 29(5), 1041-1048, 2011.
22. Wienhofer, IC., Luftmann, H., Studer, A., Nitroxide-Mediated Copolymerization of MMA with Styrene: Sequence Analysis of Oligomers by Using Mass Spectrometry, *Macromolecules*, 44:8, 2510-2523, 2011.
23. Liu, MH., et al., Thin-film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membranes with Improved Acid Stability and Chlorine Resistance by Coating N-Isopropylacrylamide-co-Acrylamide Copolymers, *Desalination*, 270(1-3), 248-257, 2011.

24. Yu, SC., et al., Surface Modification of Thin-film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membranes by Coating N-Isopropylacrylamide-co-Acrylic Acid Copolymers for Improved Membrane Properties, *J. of Membrane Sci.*, 371(1-2), 293-306, 2011.
25. Ge, ZS., et al., Thermogelling of Double Hydrophilic Multiblock and Triblock Copolymers of N,N-Dimethylacrylamide and N-Isopropylacrylamide: Chain Architectural and Hofmeister Effects, *Langmuir* 27(3), 1143-1151, 2011.
26. Quynh, TM., et al., Thermosensitive Micelles Composed of Poly(lactide)-g-Poly(NIPAM-co-HEMA) Graft Copolymers, *Key Engineering Materials*, 459, 51-56, 2011.
27. Mei, AX., et al., PNIPAm-PEO-PPO-PEO-PNIPAm Pentablock Terpolymer: Synthesis and Chain Behavior in Aqueous Solution, *Macromolecules*, 43(17), 7312-7320, 2010.
28. Turan, E., Demirci, S., Caykara, T., Synthesis of Thermoresponsive Poly(N-Isopropylacrylamide) Brush on Silicon Wafer Surface via Atom Transfer Radical Polymerization, *Thin Solid Films*, 518, 5950-5954, 2010.
29. Zhang, XF., et al., Synthesis and Solution Properties of Temperature-Sensitive Copolymers Based on NIPAM, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 116(2), 1099-1105, 2010.
30. Li, KR., Cao, Y., The AFM Results Sh Thermo-Responsive Behavior of Block and Random Copolymers of N-Isopropylamide/N,N-Dimethylacrylamide Synthesized via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Soft Materials*, 8(3), 226-238, 2010.
31. Gamage, P., et al., Poly-N-Isopropyl-acrylamide/Acrylic Acid Copolymers for the Generation of Nanostructures on Mica Surfaces and as Hydrophobic Host Systems for the Porin MspA from Mycobacterium Smegmatis, *J. of Phys. Chem. C*, 113(37), 16485-16494, 2009.
32. Schwecke, C., Kaminsky, W., Homo- and Copolymerization of Styrene and Alkylstyrenes with the Highly Active Catalyst System CpTiF3/MAO, *Macromolecular Rapid Communications*, 22(7), 508-5012, 2001.
33. Seo, YO., Kim, NS., Seul, SD., Kinetic Study of Radical Copolymerization for Adhesives of Styrene with Alkyl Acrylate in a Continuous Stirred Tank Reactor, *J. of Industrial and Engineering Chem.*, 6(3), 174-181, 2000.

34. Fujiwara, H., et al., Mechanochemical Block Copolymerization in Heterogeneous Systems of the Solid Poly(Vinyl Chloride) with Styrene by Ultrasonic Irradiation, *Polym. Bulletin* 28(2), 189-196, 1992.
35. Biswal, T., Samal, R., Sahoo, PK., Microwave-Assisted Preparation of Poly(2-EHA-co-ST) Copolymer and Poly(2-EHA-co-ST)/MMT Nanocomposite, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 125(2), 1467-1475, 2012.
36. Yildirim, Y., Balcan, M., Radiation Induced Copolymerization Reactivity of Different Allyl Monomers with Styrene, *Radiation Phys. and Chem.*, 81(7), 840-845, 2012.
37. Pal, S., et al., Copolyperoxides of 2-(acetoacetoxy)ethyl Methacrylate with Methyl Methacrylate and Styrene; Synthesis, Characterization, Thermal Analysis, and Reactivity Ratios, *Polym.* 53(13), 2583-2590, 2012.
38. Dossi, M., Storti, G., Moscatelli, D., A Quantum Chemistry Study of the Free-Radical Copolymerization Propagation Kinetics of Styrene and 2-Hydroxyethyl Acrylate, *Polym. Engineering and Sci.*, 51(10), 2109-2114, 2011.
39. Fan, LB., et al., Glass Transition Temperatures of Copolymers from Methyl Methacrylate, Styrene, and Acrylonitrile: Binary Copolymers, *Polym. Bulletin*, 67(7), 1311-1323, 2011.
40. Hlalele, L., Klumperman, B., In Situ NMR and Modeling Studies of Nitroxide Mediated Copolymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate, *Macromolecules*, 44(17), 6683-6690, 2011.
41. Leblanc, A., et al., Homo- and Copolymerizations of (Meth)Acrylates with Olefins (Styrene, Ethylene) Using Neutral Nickel Complexes: A Dual Radical/Catalytic Pathway, *Macromolecules*, 44(9), 3293-3301, 2011.
42. Patel, MH., Oswal, SB., Synthesis and Characterization of Homo- and Copolymers of N-4-Azodiphenyl Maleimide with Methyl Methacrylate and Styrene, *International J. of Polym. Materials*, 60(8), 542-561, 2011.
43. Liang, K., Hutchinson, RA., Solvent Effects on Free-Radical Copolymerization Propagation Kinetics of Styrene and Methacrylates, *Macromolecules*, 43(15), 6311-6320, 2010.
44. Kavlak, S., Guner, A., Rzaev, ZMO., The Synthesis and Characterization of Functional Poly(Citraconic Anhydride-co-Styrene-co-Vinylphosphonic Acid)s, *Polym.*, 51(10), 2125-2132, 2010.
45. Liang, SJ., Deng, JP., Yang, WT., Monomer Reactivity Ratio and Thermal Performance of Alpha-Methyl Styrene and Glycidyl

Methacrylate Copolymers, Chinese J. of Polym. Sci., 28(3), 323-330, 2010.

46. Soljic, I., Jukic, A., Janovic, Z., Terpolymerization Kinetics of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate/Alkyl Methacrylate/Styrene Systems, Polym. Engineering and Sci., 50(3), 577-584, 2010.
47. Ihlara, E., et al., Radical Copolymerization of Methyl 2-Norbornene-2-Carboxylate and 2-Phenyl-2-Norbornene with Styrene, Alkyl Acrylate, and Methyl Methacrylate: Facile Incorporation of Norbornane Framework into Polymer Main Chain and its Effect on Glass Transition Temperature, Polym., 51(2), 397-402, 2010.
48. Yan, L., et al., Copolymerization of 1-Oxo-2,6,7-trioxa-1-Phosphabicyclo[2,2,2]oct-4-yl Methyl Acrylate and (10-Oxo-10-Hydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-yl) Methyl Acrylate with Styrene and Their Thermal Degradation Characteristics, J. of Appl. Polym. Sci., 115(2), 1032-1038, 2010.
49. Semsarzadeh, MA., Abdollahi, M., Atom Transfer Radical Homo- and Copolymerization of Styrene and Methyl Acrylate Initiated with Trichloromethyl- Terminated Poly(vinyl acetate) Macroinitiator: A Kinetic Study, J. of Appl. Polym. Sci., 114(4), 2509-2521, 2009.
50. Soljic, I., Jukic, A., Janovic, Z., Free Radical Copolymerization of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate with Styrene and Methyl methacrylate: Monomer Reactivity Ratios and Glass Transition Temperatures, Polym. International, 58(9), 1014-1022, 2009.
51. Yan, L., et al., Copolymerization of (10-oxo-10-Hydro-9-oxa-10-lambda(5)-Phosphaphenanthrene-10-yl)-Methyl Acrylate with Styrene, Chinese Chem. Letters, 20(7), 881-884, 2009.
52. Pugh, C., Paz-Pazos, M., Tang, CN., Correlation of Free Radical Copolymerization Behavior and Copolymer Properties with the Strength of pi-pi Stacking Interactions Between Aromatic Fluorocarbons and Aromatic Hydrocarbons: Comparison of the Copolymerization Behavior of 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrene with Styrene, 1-Vinylnaphthalene and 2-Vinylnaphthalene, J. of Polym. Sci. Part A-Polym. Chem., 47(2), 331-345, 2009.
53. Patel, J., Pate K., Patel R., Reactivity Ratio of Novel Acrylic Copolymer by NMR Spectroscopy, Colloid and Polym. Sci., 287(1), 89-95, 2009.
54. Arunbabu, D., et al., Emulsion Copolymerization of Styrene and Sodium Styrene Sulfonate: Kinetics, Monomer Reactivity Ratios and Copolymer Properties, Polym. International, 58(1), 88-96, 2009.

55. Brar, AS., Goyal, AK., Characterization and Optimization of Poly(Glycidyl Methacrylate-co-Styrene) Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization, *Euro. Polym. J.*, 44(12), 4082-4091, 2008.
56. Semsarzadeh, MA., Abdollahi, M., Kinetic Study of Atom Transfer Radical Homo- and Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Initiated with Trichloromethyl-Terminated Poly(vinyl acetate) Macroinitiator, *Polym.*, 49(13-14), 3060-3069, 2008.
57. Bendaikha, H., et al., Synthesis and Characterization of Amphiphilic Graft Copolymers of Poly (1,3dioxolane) Macromonomers with Styrene and Methyl Methacrylate, *Ivth International Conference on Times of Polimers (Top) and Composites*, 345-347, Sep 21-24, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum’da doğan Lütfü BULUT, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Ahmet Bahadır İlhan İlköğretim Okulu ve Çankaya Kılıçarslan Lisesinde tamamlamıştır. 2006 yılında kazandığı Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2010 yılında mezun olmuştur.

2011 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Prof. Dr. Cengiz SOYKAN danışmanlığında hazırladığı “**Stiren ile N-İzopropilakrilamit ve Glisidilmetakrilat’ın Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı teziyle 2014 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres: Etiler Mah. 1453. S. No:11/4

06796 Etimesgut/ANKARA

Telefon: 0 (312) 269 93 32

E-posta: lutfu_bulut_2506@hotmail.com