

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

**Yüksek Lisans Tezi**

**N,N'-DİASETONİTRİL METAKRİLAMİT İLE  
ALKİL METAKRİLATLARIN  
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE  
SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYONU**

**Hale ERKİLİÇ**

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

**Yozgat 2012**



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

**Yüksek Lisans Tezi**

**N,N'-DİASETONİTRİL METAKRİLAMİT İLE  
ALKİL METAKRİLATLARIN  
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE  
SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYONU**

**Hale ERKİLİÇ**

**Tez Danışmanı**

**Prof. Dr. Cengiz SOYKAN**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
tarafından I.F.F/2011-51 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Yozgat 2012**

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

**TEZ ONAYI**

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110110001 numaralı öğrencisi Hale ERKİLİÇ'in hazırladığı "N,N'-Diasetonitril Metakrilamit İle Alkil Metakrilatların Kopolimerlerinin Sentezi ve Spektroskopik Karakterizasyonu" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 25/06/201 pazartesi günü saat 14:00'da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Cengiz SOYKAN



Üye : Doç. Dr. Mustafa SAÇMACI



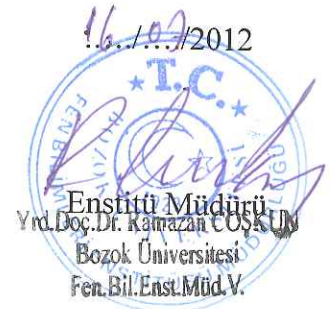
Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 16./07./2012 tarih ve 08.... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

16./07./2012



Enstitü Müdürü  
Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN  
Bozok Üniversitesi  
Fen Bil. Enst. Müd. V.

**N,N'-DİASETONİTRİL METAKRİLAMİT İLE ALKİL  
METAKRİLATLARIN KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE  
SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYONU**

**Hale ERKİLİÇ**

**Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**2012; Sayfa: 119**

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

**ÖZET**

Bu çalışmada, N,N'-Diasetonitril Metakrilamit (DAMAAM) monomeri 0-5 °C'de trietilamin yanında N,N'-iminodiasetonitril ile metakriloilklorürden sentezlendi. Monomerin yapısı FTIR, Raman, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edildi. DAMAAM'nin alkil metakrilatlar [ metil metakrilat (MMA), etil metakrilat (EMA) ve n-bütül metakrilat (n-BuMA) ] ile değişik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan çözeltilisinde % 1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de yüksek dönüşümlerde ~ % 75 hazırlandı. Kopolimerlerin FTIR, Raman, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları yorumlandı, yumuşama sıcaklıkları DSC ile belirlendi. Kopolimer bileşimleri elementel analiz ile belirlendi. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen Tüdös (K-T) metodlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplandı. Üç metot ile elde edilen r<sub>1</sub> ve r<sub>2</sub> değerleri birbiriyle uyum içinde görünmektedir, örneğin, DAMAAM-MMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları r<sub>DAMAAM</sub> = 4.6438 ve r<sub>MMA</sub> = 1.2372; DAMAAM-EMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları r<sub>DAMAAM</sub> = 3.6454 ve r<sub>EMA</sub> = 1.2456; DAMAAM-n-BuMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları r<sub>DAMAAM</sub> = 4.6085 ve r<sub>n-BuMA</sub> = 1.0008 dir. Üç kopolimer sistemi için de r<sub>1</sub>(r<sub>DAMAAM</sub>) >> 1 ve r<sub>2</sub>(r<sub>MMA</sub>, r<sub>EMA</sub>, r<sub>n-BuMA</sub>) ≥ 1 dir ve kopolimerlerdeki monomer birimlerinin blok yapıda düzenlendiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** N,N'-Diasetonitril Metakrilamit (DAMAAM), Kopolimerizasyon, Monomer Reaktivite Oranı, Yumuşama Sıcaklığı.

**SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF N,N'-  
DIACETONITRILE METHACRYLAMIDE WITH ALKYL  
METHACRYLATE COPOLYMERS**

**Hale ERKILIÇ**

**Bozok University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
MSC. Thesis**

**2012; Page: 119**

**Thesis Supervisor: Prof. Dr. Cengiz SOYKAN**

**ABSTRACT**

In this study, N,N'-diacetonitrile methacrylamide (DAMAAM) monomer was synthesized by the reaction of N,N'-iminodiacetonitrile with methacryloyl chloride at 0-5 °C in the presence of triethylamine. The structure of monomer was characterized by, FTIR, Raman, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopic techniques. Copolymers having various DAMAAM with alkyl methacrylates [ methyl methacrylate (MMA), ethyl methacrylate (EMA) and n-buthyl methacrylate (n-BuMA) ] contents were prepared in 1,4-dioxane solvent using % 1 AIBN as initiator at 70 °C with the high conversions ~ of % 75. The FTIR, Raman, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR spectra of the copolymers were discussed. The glass transition temperature of polymers were investigated by DSC. The copolymer composition were determined by elemental analysis. 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 values of  $r_1$  and  $r_2$  obtained by the three methods appear to be in close agreement with each other, i.e.,  $r_{\text{DAMAAM}} = 4.6438$  and  $r_{\text{MMA}} = 1.2372$  for the copoly(DAMAAM-MMA) system,  $r_{\text{DAMAAM}} = 3.6454$  and  $r_{\text{EMA}} = 1.2456$  for the copoly(DAMAAM-EMA) system,  $r_{\text{DAMAAM}} = 4.6085$  and  $r_{\text{n-BuMA}} = 1.0008$  for the copoly(DAMAAM-EMA) system. All the three copolymer system  $r_1(r_{\text{DAMAAM}}) \gg 1$  ve  $r_2(r_{\text{MMA}}, r_{\text{EMA}}, r_{\text{n-BuMA}}) \geq 1$  and the copolymers will have a block arrangement of units.

**Keywords:** N,N'-diacetonitrile methacrylamide (DAMAAM), Copolymerization, Monomer Reactivity Ratios, Glass Transition Temperature.

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın 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.

Bölümün laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya, NMR ve FT-IR analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a, Raman analizleri boyunca yardımını ve desteğini esirgemeyen Arő. Gör. Hatice ARI'ya, elementel analiz ve DSC analizlerinde yardımcı olan Uzm. Mehmet Gümüő'e, bu araőtırmayı destekleyen Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine ve Kimya Bölümü hocalarıma çok teşekkür ederim.

Hale ERKILIÇ

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>TABLOLAR LİSTESİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>1. POLİMERLERİN TARİHİ</b> .....	<b>2</b>
1.1. Polimer Teriminin Kökeni.....	2
1.2. Vinil Polimerleri Üzerindeki İlk Çalışmalar.....	2
<b>2. RADİKAL POLİMERİZASYONU</b> .....	<b>4</b>
2.1. Monomerler.....	6
2.2. Reaksiyonlar.....	11
2.3. İdeal Polimerizasyon Mekanizması.....	14
<b>3. KOPOLİMERİZASYON</b> .....	<b>16</b>
3.1. Kopolimerizasyon Kinetiği.....	17
3.1.1. Kopolimer Denklemi.....	17
3.1.2. Monomer Reaktivlik Oranları.....	19
3.2. Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	20



3.3. Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması.....	23
3.4. Kopolimer Bileşimi.....	24
3.5. Kopolimerleşme Eşitliği.....	26
3.5.1. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi.....	27
3.5.2. Fineman-Ross (F-R) Yöntemi.....	27
<b>4. POLİMERLERİN TERMAL ANALİZLERİ, RAMAN SPEKTROSKOPİSİ VE LİTERATÜR TARAMASI .....</b>	<b>28</b>
4.1. Polimerlerin Isıl (Termal) Analizleri.....	28
4.1.1. Diferansiyal Scanning (Taramalı) Kalorimetre (DSC).....	28
4.1.2. Diferensiyal Termal Analiz (DTA).....	29
4.1.3. Termogravimetrik Analizler (TGA).....	30
4.1.4. Termomekanik Analizler (TMA).....	30
4.2. Raman Spektroskopisi.....	30
4.3. Literatür Taraması.....	32
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>55</b>
5.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	55
5.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	55
5.3. Deneylerde Kullanılan Yöntemler.....	56
5.4. Reaksiyonda Kullanılan Monomerin ve Başlatıcının Saflaştırılması..	57
5.5. N,N'- diasetonitril metakrilamit (DAMAAm) Monomerinin Sentezi, Homopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu.....	57
5.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon.....	58

5.6. Metil metakrilat (MMA), Etil metakrilat (EMA) ve n-bütül metakrilat (n-BuMA) Monomerlerinin Homopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu.....	65
5.7. N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAM) Monomerinin Metil metakrilat (MMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	77
5.7.1. Poli(DAMAAM-ko-MMA) Kopolimerlerinin Sentezi.....	77
5.7.2. Poli(DAMAAM-ko-MMA) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi....	78
5.7.3. DAMAAM/MMA Kopolimer Sistemlerinin Karakterizasyonu.....	78
5.7.4. DAMAAM/MMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları.....	83
5.7.5. DAMAAM/MMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	84
5.7.6. DAMAAM/MMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlilik Bölgesi.....	86
5.8. N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAM) Monomerinin Etil metakrilat (EMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	87
5.8.1. Poli(DAMAAM-ko-EMA) Kopolimerlerinin Sentezi.....	87
5.8.2. Poli(DAMAAM-ko-EMA) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi....	88
5.8.3. DAMAAM/EMA Kopolimer Sistemlerinin Karakterizasyonu.....	88
5.8.4. DAMAAM/EMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları.....	94

5.8.5. DAMAAm/EMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	96
5.8.6. DAMAAm/EMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi.....	98
5.9. N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAm) Monomerinin n-bütül metakrilat (n-BuMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	99
5.9.1. Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA) Kopolimerlerinin Sentezi.....	99
5.9.2. Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi.....	100
5.9.3. DAMAAm/n-BuMA Kopolimer Sistemlerinin Karakterizasyonu.....	100
5.9.4. DAMAAm/n-BuMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları.....	106
5.9.5. DAMAAm/n-BuMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	108
5.9.6. DAMAAm/n-BuMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi.....	110
<b>SONUÇLAR VE YORUMLAR .....</b>	<b>111</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>114</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>119</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1: İdeal kopolimerizasyonda ( $r_1r_2=1$ ), çeşitli $r$ değerleri için kopolimerin $F_1$ bileşiminin (bir an için, mol kesri) monomerin $f_1$ bileşimi (başlangıçtaki mol kesri) ile değişmesi.....	21
Şekil 3.2: İdeal olmayan kopolimerizasyonda $r_1/r_2$ değerleri için, kopolimerin $F_1$ bileşiminin monomerin $f_1$ bileşimi ile değişmesi.....	22
Şekil 3.3: Monomer reaktivlik oranlarının kopolimer denkleminin grafik çözümü ile bulunması.....	24
Şekil 4.1: Amorf poli(etilen tereftalat)ın ısıtıldığında artan sıcaklık-özısı eğrileri.....	29
Şekil 4.2: Amorf poli(etilen tereftalat)ın diferensiyal termal analiz eğrisi...	30
Şekil 4.3: 488 nm'de $Ar^+$ lazer kullanılarak alınmış $CCl_4$ 'ün spektrumu....	31
Şekil 4.4: Rayleigh ve Raman saçılımının esası.....	31
Şekil 5.1: DAMAAM monomerinin sentezi.....	57
Şekil 5.2: DAMAAM monomerinin homopolimerizasyonu.....	58
Şekil 5.3: DAMAAM monomerinin FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 5.4: DAMAAM monomerinin $^1H$ -NMR spektrumu.....	59
Şekil 5.5: DAMAAM monomerinin $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	60
Şekil 5.6: DAMAAM monomerinin Raman spektrumu.....	61
Şekil 5.7: Poli(DAMAAM) homopolimerinin FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 5.8: Poli(DAMAAM) homopolimerinin $^1H$ -NMR spektrumu.....	63
Şekil 5.9: Poli(DAMAAM) homopolimerinin $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	64

Şekil 5.10:	Poli(DAMMAm) homopolimerinin Raman spektrumu.....	65
Şekil 5.11:	MMA monomerinin homopolimerizasyonu.....	66
Şekil 5.12:	Poli(MMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 5.13:	Poli(MMA) homopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	67
Şekil 5.14:	Poli(MMA) homopolimerinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	67
Şekil 5.15:	Poli(MMA) homopolimerinin Raman spektrumu.....	68
Şekil 5.16:	EMA monomerinin homopolimerizasyonu.....	68
Şekil 5.17:	Poli(EMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 5.18:	Poli(EMA) homopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	70
Şekil 5.19:	Poli(EMA) homopolimerinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	71
Şekil 5.20:	Poli(EMA) homopolimerinin Raman spektrumu.....	72
Şekil 5.21:	n-BuMA monomerinin homopolimerizasyonu.....	72
Şekil 5.22:	Poli(n-BuMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu.....	73
Şekil 5.23:	Poli(n-BuMA) homopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	74
Şekil 5.24:	Poli(n-BuMA) homopolimerinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	75
Şekil 5.25:	Poli(n-BuMA) homopolimerinin Raman spektrumu.....	76
Şekil 5.26:	Poli(DAMAAm-ko-MMA) kopolimerinin sentezi.....	77
Şekil 5.27:	Poli(DAMAAm-ko-MMA)'ın a) [0.29:0.72], b) [0.78:0.22] FT-IR spektrumları.....	79
Şekil 5.28:	Poli(DAMAAm-ko-MMA)'ın [0.29:0.72] a) <sup>1</sup> H-NMR, b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	80
Şekil 5.29:	Poli(DAMAAm-ko-MMA)'ın [0.78:0.22] Raman spektrumu....	81

Şekil 5.30:	Poli(DAMAAm-ko-MMA) sistemi için yumuşama sıcaklığının (T <sub>g</sub> ) kopolimerdeki DAMAAm'ın mol kesrine bağlılığı.....	82
Şekil 5.31:	DAMAAm/MMA kopolimer sisteminin F-R grafiği.....	85
Şekil 5.32:	DAMAAm/MMA kopolimer sisteminin K-T grafiği.....	85
Şekil 5.33:	DAMAAm/MMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r <sub>1</sub> ve r <sub>2</sub> değerleri için %95 güvenirlilik bölgesi.....	86
Şekil 5.34:	Poli(DAMAAm-ko-EMA) kopolimerinin sentezi.....	87
Şekil 5.35:	Poli(DAMAAm-ko-EMA)'ın a) [0.30:0.70], b) [0.65:0.36] c) [0.93:0.07] FT-IR spektrumları.....	90
Şekil 5.36:	Poli(DAMAAm-ko-EMA)'ın [0.30:0.70] a) <sup>1</sup> H-NMR, b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	91
Şekil 5.37:	Poli(DAMAAm-ko-EMA)'ın [0.65:0.36] Raman spektrumu.....	92
Şekil 5.38:	Poli(DAMAAm-ko-EMA) sistemi için yumuşama sıcaklığının (T <sub>g</sub> ) kopolimerdeki DAMAAm'ın mol kesrine bağlılığı.....	93
Şekil 5.39:	DAMAAm/EMA kopolimer sisteminin F-R grafiği.....	96
Şekil 5.40:	DAMAAm/EMA kopolimer sisteminin K-T grafiği.....	96
Şekil 5.41:	DAMAAm/EMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan r <sub>1</sub> ve r <sub>2</sub> değerleri için %95 güvenirlilik bölgesi.....	98
Şekil 5.42:	Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA) kopolimerinin sentezi.....	99
Şekil 5.43:	Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA)'ın a) [0.30:0.70], b) [0.69:0.31] c) [0.92:0.08] FT-IR spektrumları.....	102
Şekil 5.44:	Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA)'ın [0.30:0.70] a) <sup>1</sup> H-NMR, b) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	103
Şekil 5.45:	Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA)'ın [0.69:0.31] Raman spektrumu.....	104

Şekil 5.46:	Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA) sistemi için yumuşama sıcaklığının ( $T_g$ ) kopolimerdeki DAMAAm'in mol kesrine bağlılığı.....	105
Şekil 5.47:	DAMAAm/n-BuMA kopolimer sisteminin F-R grafiği.....	108
Şekil 5.48:	DAMAAm/n-BuMA kopolimer sisteminin K-T grafiği.....	108
Şekil 5.49:	DAMAAm/n-BuMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan $r_1$ ve $r_2$ değerleri için %95 güvenirlilik bölgesi.....	110

## TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Çeşitli doymamış monomerlerin zincir-reaksiyonu polimerizasyon tipleri.....	5
Tablo 5.1: DAMAAm ve MMA monomerlerinin başlangıç bileşimleri.....	77
Tablo 5.2: Monomer bileşimi, kopolimer bileşimi ve kopolimer besleme oranları.....	83
Tablo 5.3: DAMAAm/MMA kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri.....	84
Tablo 5.4: DAMAAm/MMA kopolimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri.....	86
Tablo 5.5: DAMAAm ve EMA monomerlerinin başlangıç bileşimleri.....	87
Tablo 5.6: Monomer bileşimi, kopolimer bileşimi ve kopolimer besleme oranları.....	94
Tablo 5.7: DAMAAm/EMA kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri.....	95
Tablo 5.8: DAMAAm/EMA kopolimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri.....	97
Tablo 5.9: DAMAAm ve n-BuMA monomerlerinin başlangıç bileşimleri...	99
Tablo 5.10: Monomer bileşimi, kopolimer bileşimi ve kopolimer besleme oranları.....	106
Tablo 5.11: DAMAAm/n-BuMA kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri.....	107



Tablo 5.12: DAMAAm/n-BuMA kopolimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri.....	109
---	-----

## GİRİŞ

Fonksiyonel (met)akrilamitler ve (met)akrilat yanına eklenen monomerlerin özelliğine göre farklı kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilmektedir. Metakrilat grubu monomerlerin en önemli özelliği optik berraklığıdır. Işık geçirgenliği yüksek, mekanik ve termal dayanıklılıklarından dolayı oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

Bu çalışmada; termal dayanıklılığı iyi olan iminodiasetonitril, yapısındaki nitril gruplarının amidoksim gruplarına dönüştürülerek gelecek yıllardaki çalışmalarda metal tutma özelliklerinin araştırılabilmesi düşüncesiyle seçilmiştir. N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAM) monomeri, iminodiasetonitril ile metakriloil klorürden sentezlendi. DAMAAM monomerinin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve Raman spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. DAMAAM monomerinin sırasıyla metil metakrilat (MMA), etil metakrilat (EMA) ve n-bütil metakrilat (n-BuMA) ile değişik monomer besleme oranlarında üç seri kopolimerleri hazırlandı. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve Raman spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. Kopolimerlerin bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlendi. Monomer reaktivite oranları;  $r_{DAMAAM}$ ,  $r_{MMA}$ ,  $r_{EMA}$  ve  $r_{n-BuMA}$  Fineman-Ross (F-R), Kelen-Tüdös (K-T) metodlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplandı. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi.

# 1. POLİMERLERİN TARİHİ

## 1.1. Polimer Teriminin Kökeni

Polimer teriminin kökenini araştırmak için yapay polimerlerin geçmişine bakmak yararlı olacaktır. 1826 yılında Faraday'ın yaptığı çalışmada, etilen gazına basınç altında ışın enerjisi verilmiş ve gazın bir kısmının sıvılaştığı saptanmıştır. Ayrılan sıvı fazın çok uçucu, elementel etilen bileşiminde, fakat etilenin iki katı molekül ağırlığında bir bileşik olduğu görülmüştür. Bu durum, bir maddenin elementel bileşimi ile tanımlandığına inanıldığından, şaşırtıcı olmuştur. Berzelius, elde edilen yeni maddeye, etilenin bir izomeri olan bütün adını vermiştir. Daha sonra da, elementel bileşimi bir diğer madde ile aynı, fakat molekül ağırlığı o maddenin molekül ağırlığının katları olan bir maddenin "polimer" terimiyle tanımlanabileceğini belirtmiştir.

Polimer terimi literatürde, önceleri, kimyasal yapıyı dikkate almadan kullanıldı; örneğin,  $C_8H_8$ , asetilenin ( $C_2H_2$ ) bir polimeri olarak tarif edilmiştir. Daha sonra, gerçek kovalent bileşikler ve zayıf moleküler kümeler arasındaki farkı belirtmediği için, bu tanıma şüphe ile bakıldı. Çünkü Staudinger'in polimer olarak adlandırdığı polikondensasyon ürünleri, elementel bileşim yönünden, başlangıç monomerlerinden farklıdır. Nihayet, Carothers'in polimer tanımı kabul edildi. Buna göre: bir polimer  $-R-R-R-R-R-$  şeklinde tarif edilen bir yapıdır, R'ler bağımsız olarak varolmayan radikalleri gösterir [1].

## 1.2. Vinil Polimerleri Üzerindeki İlk Çalışmalar

Uçucu olmayan ilk polimerik madde 1839 yılında stirenden elde edildi. Berthelot 1863'te Paris'te polimerizasyonla ilgili ilk konferansı verdi. Çalışma pentenin dimer, trimer ve tetramerinin ayrılması, yanma veriminden dimerizasyon ve tetramerizasyon ısılarının bulunması hakkında idi. Berthelot bu çalışma ile  $BF_3$ 'ün bir polimerizasyon katalizörü olduğunu da keşfetti.

1990 yılına kadar viniliden klorür, viniliden bromür, vinil bromür, vinil klorür, akrolein, vinil metil eter, metakrilik asit, akrilamid ve isobütenin bulunduğu vinil monomerlerin polimerizasyonu üzerinde çalışıldı. İzoprenin polimerizasyonu büyük

heyecan yarattı. 2,3-dimetilbütadien ve bütadien de polimerleştirilerek yapay olarak kauçuk gibi bir maddenin elde edilebileceği görüldü [1].

## 2. 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  $\Delta G$ 'si negatiftir.  $\Delta G$ '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-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 2.1.** Çeşitli doymamış monomerlerin zincir-reaksiyonu polimerizasyon tipleri

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

<sup>(a)</sup> + 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. Tablo-1’de alkil, alkilen, aril, halojenli olefinler, alkoksi, ester, amid, nitril ve heterosiklik süstitüentli monomerler görülmektedir.  $\alpha$ -alkil-etilenler,  $\alpha,\alpha$ -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,  $\alpha,\alpha$ -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, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ve CH=CH<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -alkiletilenler, Ziegler-Natta katalizörleri gibi bazı organometalik başlatıcılarla da polimerleşebilirler.  $\alpha,\beta$ -disüstitüe etilenler sterik engellenme nedeniyle hiç bir başlatıcıyla polimerleşemezler, ancak kopolimerleşebilirler [1].

## 2.1. Monomerler

Serbest-radikal polimerizasyonundaki monomerler çoğunlukla monosüstitüe veya asimetrik 1,1-disüstitüe etilenlerdir; CH<sub>2</sub>=CHX veya CH<sub>2</sub>=CXY. Polimerizasyon, serbest-radikalın tekrar tekrar monomer çift bağlarına katılmasıyla ilerler. Böylece:



(a)

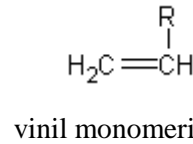
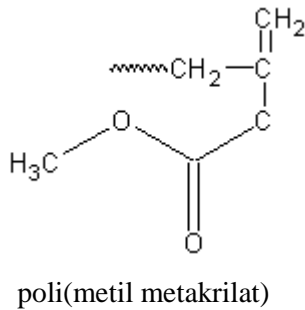
(b)

yukarıda (a) ve (b) de görülen birimlerden oluşan karbon atomları zincirleri meydana gelir.

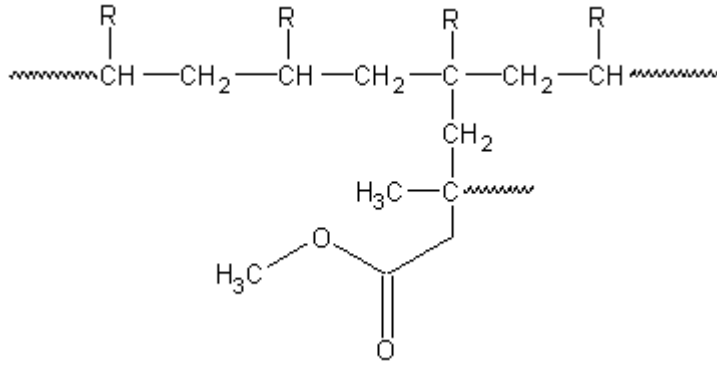
Etilen monomeri yüksek basınç altında radikal mekanizmasıyla polimerleştirilerek alçak yoğunluklu polietilen elde edilir. Fakat bu koşullarda, propen, 1-büten ve izobüten gibi basit olefinler, yüksek polimerler vermezler. Asetilen serbest radikal polimerizasyonuna karşı hassas değildir. Simetrik disüstitue 1,2-etilenlerden, kural olarak, homopolimerler üretilemez. Ancak viniliden flüorür, tetraflüoro etilen ve klorotriflüoro etilen, maleik anhidrid, melamin ve türevleri, viniliden karbonat ve dialkil fumaratlar kurala uymayan monomerlerdir.

Bir olefinik monomerdeki X, Y süstitüentleri, polimerin esas zincirine bağlı yan zincirler oluştururlar. Süstitüentlerin yapısı ile ilgili bazı sınırlamalar vardır. Bu gruplar çoğalan radikallerin ve monomerlerin reaktivitesini saptar, dolayısıyla elde edilen polimerlerin özelliklerini etkiler. En basit ifadeyle, süstitüentler çoğalan radikallerle reaksiyon vermemelidir; aksi halde elde edilen polimerlerde, dallanma ve çapraz-bağlanma gibi yapısal bozukluklar oluşur ve kinetik çalışmalarda karışıklıklar doğar.

Süstitüentlerin kendileri de polimer zincirleri olabilir; bunlar polimerizasyondan sonra ana zincirler üzerinde "graftlar (gruplar)" şeklinde yer alır. Bu kavram ilk defa 1958 yılında kabul edildi; orantısız sonlanma ile elde edilen poli(metil metakrilat) zincirlerinin vinil monomerleriyle kopolimerizasyonu sonunda ana polimer zincirlerinde graft birimleri bulunan bir kopolimer elde edildiği gözlemlendi.



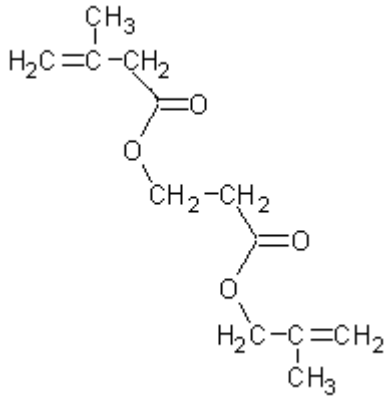




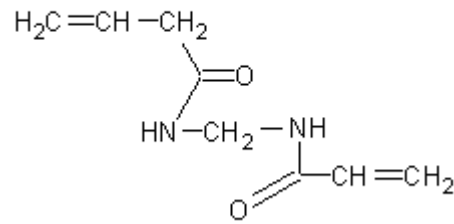
graft birimli kopolimer

Bu oluşumun açıklanması ve geliştirilmesi yirmi yıl kadar sürdü. Poli(metil metakrilat)'ta görüldüğü gibi, polimerleşebilen bir çift bağ içeren polimer molekülüne "makromer" adı verilmektedir. Makromerler graft kopolimer sentezlerinde önemli gruplardır.

Dienler önemli bir vinil monomerleri sınıfını oluştururlar. Etilen glikol dimetilakrilat ve N,N'-metilen-bis-akrilamid birbirinden uzakta iki çift bağ içeren tipik örneklerdir. Polimerizasyon bağlardan biri veya her ikisi üzerinde de ilerleyebilir; her iki bağ da polimerizasyon işlemine girdiğinde, "çapraz-bağlı" polimerik yapı oluşur. Bu tip ürünlerin mekanik özellikleri yüksek, solventlere dayanıklılıkları fazladır.



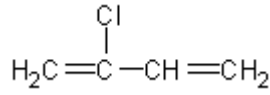
etilen glikol dimetilakrilat



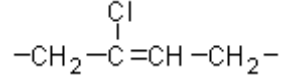
N,N'-metilen-bis-akrilamid

Yukarıdaki gibi divinil monomerler çoğunlukla çapraz-bağlı polimerler elde edilmesinde kullanılırlar. Bir dien molekülünün her iki çift bağından da tek bir zincirin geçtiği kopolimerizasyonda, halkalı zincirler içeren bir polimer elde edilir. Bu konudaki araştırmalar sürdürülmektedir.

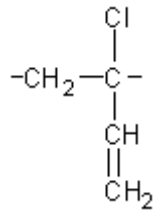
Bütadien, izopren ve kloropren konjuge çift bağlar içeren önemli dienlerdir. Bu monomerler 1,2 veya 3,4 katılma ile reaksiyona girerler. İlk iki durumda asılı vinil grupları bulunan zincirler oluşurken, 1,4 katılmasında zincirler içinde doymamış bağ meydana gelir.



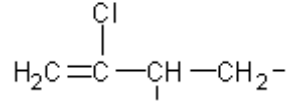
kloropren



kloropren'in 1,4 bağlanması

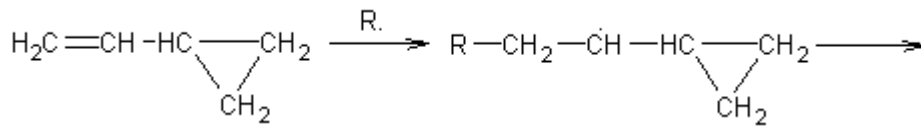


kloropren'in 1,2 bağlanması

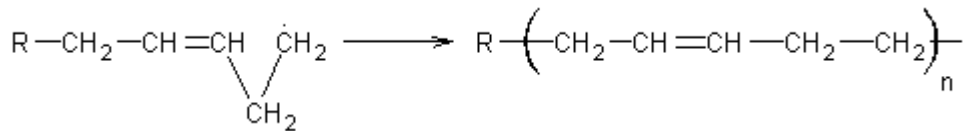


kloropren'in 3,4 bağlanması

Süstitüentlerin özel yapısal durumları polimerizasyon reaksiyonunu etkiler. Örneğin, fazlaca gergin halkaların bulunması veya açıldığı zaman karbonil gibi çok kararlı gruplar oluşturan halkaların varlığında polimerizasyonun ilerleme yolu değişebilir. Serbest-radikal halka-açılması polimerizasyonunun ilk örneği vinilsiklopropanın polimerizasyonudur. Elde edilen ürünün %80'inin 1,5'li yapı birimlerinden, %20'sinin ise tanımlanamayan birimlerden oluştuğu saptanmıştır.



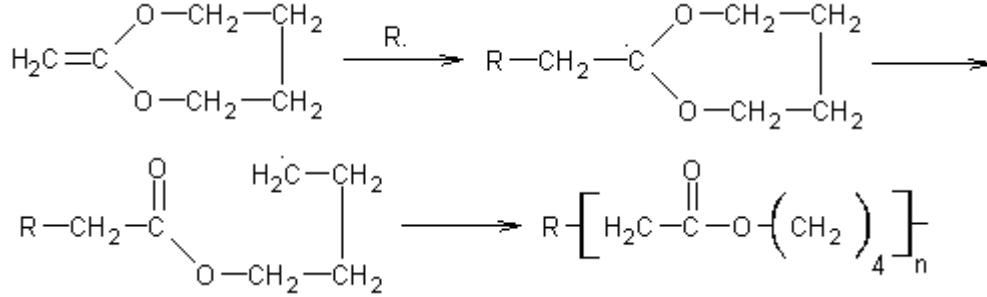
vinilsiklopropan



1,5'li yapı birimi

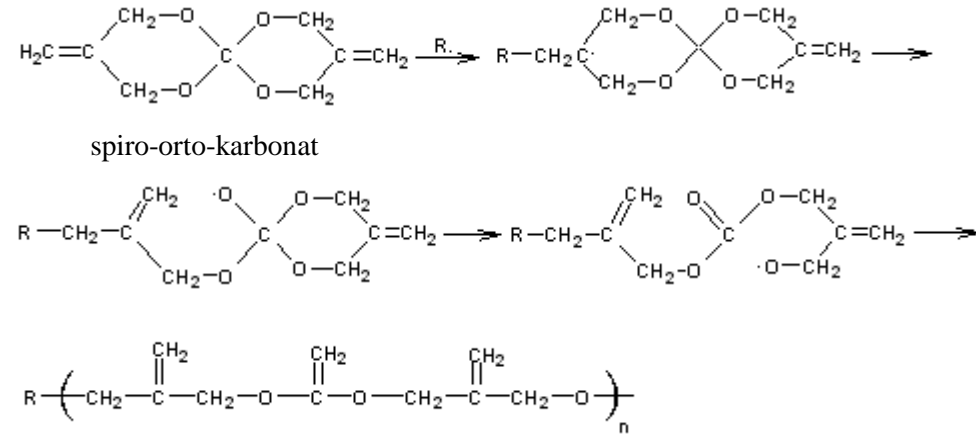
Oksijen molekülü içeren halkalı grupları bulunan keten asetal ve 2-metilen-1,3-dioksepan monomerleriyle yapılan çalışmalar, polimerizasyonda halkaların açıldığını

göstermiştir. 2-metilen-1,3-dioksepanın (halkalı grubu yedi üyelidir) polimerizasyonu (oda sıcaklığında) aşağıdaki gibi gösterilir.



Bu tip monomerler diğer monomerlerle kopolimerleşebilirler; bu yöntemle polimer zincirine hidrolizlenebilen ester grupları sokularak biyolojik olarak parçalanabilen polimerler üretilir.

Sipiro orto esterler içeren monomerlerin polimerizasyonunda çift halka açılması olur; sipiro-orto-karbonatın polimerizasyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Serbest-radikal polimerizasyonları sıvı fazda, kütle monomerde veya çözeltide yapılmasına göre normal olarak etkilenir. Sanayi üretimlerinde çözelti, süspansiyon veya emülsiyon polimerizasyonlarının bazı avantajları vardır (etkin ısı dağılımı gibi).

Bazı monomerlerin serbest-radikal polimerizasyonu katı halde veya kalıplar üzerinde adsorblattırılarak (veya tabakalaştırılarak) yapılabilir. Birinci halde katı-hal polimerizasyonu, ikincide kalıp polimerizasyonu yöntemi uygulanır.

Çok yönlülüğü ve basitliği nedeniyle serbest-radikal polimerizasyonu, sayısız homo ve kopolimerin üretiminde kullanılmaktadır [1].

## 2.2. Reaksiyonlar

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

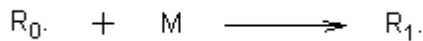
**Başlama:** Bir başlatıcıdan "birincil radikal" denilen bir serbest radikal ( $R_0$ ) çıkarılır ve bir monomere eklenir; böylece oluşan monomer bir "aktif merkez", devamlı olarak çoğalabilen bir serbest radikaldir.



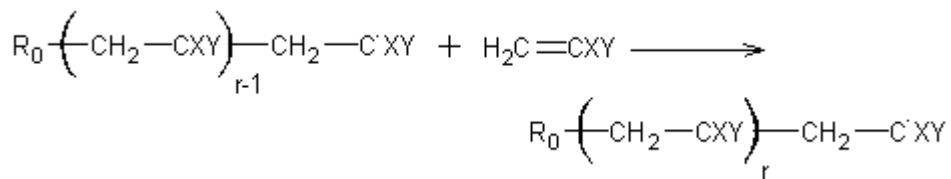
veya birincil radikal monomerin diğer ucuna girebilir:



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



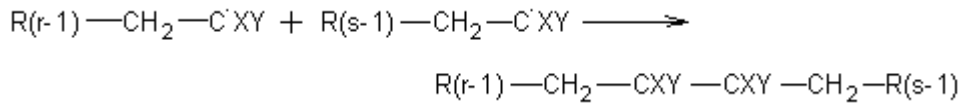
**Çoğalma:** Çoğalma veya büyüme reaksiyonu monomer moleküllerinin radikal taneciklere hızla katılmasıdır. Olay, aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi çoğunlukla baş-kuyruk katılması şeklinde olur.



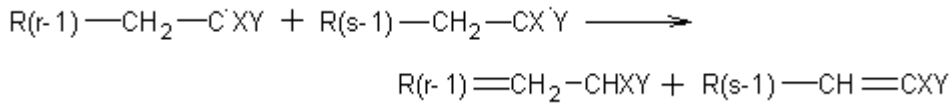
Değişik bağlanmalar da olabilir; nadiren de olsa, baş-baş, kuyruk-baş ve kuyruk-kuyruk şeklinde bağlanmalar yapılabilir.

**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

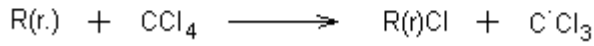
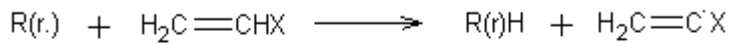


Bu denklemlerde R (veya R.)’deki monomer birimlerinin sayısı bir alt (r ve s gibi) ile gösterilmiştir. Orantısız sonlanmada biri doymuş diğeri bir uçta çift bağ içeren iki polimer molekülü oluşur; transfer edilen hidrojen atomunun orantısız sonlanma denkleminde olduğu gibi bir metilen grubundan alınması zorunluluğu yoktur, bir Y veya X süstitüentinden 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.

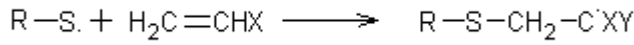
Zincir polimerizasyonları için başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyon kademelerinin gerekli ve yeterli olmasına karşın polimerizasyon sırasında başka reaksiyonlar da oluşur. Bunlardan bir radikal ve bir monomer arasında meydana gelen reaksiyonlar zincir transferi, önleme ve geciktirme reaksiyonları adı altında sınıflandırılabilir.

**Zincir-Transferi:** Doygun molekülerden atom (çoğunlukla hidrojen) çıkarma serbest radikallerde çok karşılaşılan bir reaksiyondur ve dolayısıyla serbest-radikal polimerizasyonu için de geçerlidir. Bu özelliğin zincir-transferi işlemine neden

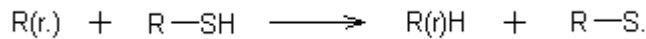
olacağı ilk defa 1937 yılında Flory tarafından açıklanmıştır; çoğalan bir radikalin büyümesinin durması, çoğalabilecek özellikte yeni küçük bir radikalin oluşmasına yol açar. Zincir transferi yapabilen çok değişik tanecikler vardır; bunlara "zincir transferciler" denir. Zincir transferi reaksiyonu büyüyen 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.



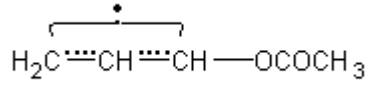
Genel olarak, zincir transferinin tüm polimerizasyon işlemine etkisini, meydana gelen transfer radikalinin reaktivitesi belirler. Transfer radikali monomere karşı çok reaktif ise hızla oluşur ve çoğalmaya başlar.



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 dönüşeceğiinden 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:

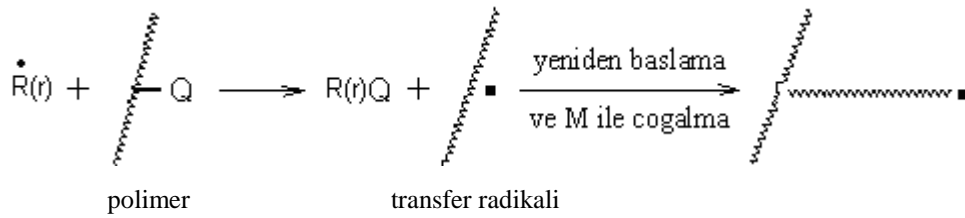


Transfer radikali reaktif değilse, çoğalma için gerekli olan başlama kademesi ya hiç olmaz veya çok yavaştır. Bu durumda transfer maddesi bir geciktirici gibi davranır ve çoğalan radikalleri reaktif olmayan gruplara dönüştürerek polimerizasyon hızını düşürür. Örneğin, alkil asetattan  $\alpha$ -H atomu çıkarılarak kararlı allil radikali oluşur.



Bu radikal, çoğalmayı başlatıcı radikalleri üretmeye yatkın değildir, ikinci zincir transferiyle allil radikalleri verir, bu nedenle de polimerizasyon kendi kendini geciktirir. Monomere transfer geciktirme ile sonuçlanıyorsa, reaksiyona yok edici zincir transferi denir. Polimerizasyona yatkın olmayan bazı uç monoolefinlerde de benzer reaksiyonlar olur.

Polimer zincir transferi normal olarak dallanmış veya çapraz-bağlı molekülleri arttırır. Metilen hidrojeni gibi kararsız bir Q atomu içeren bir polimere zincir transferi reaksiyonu aşağıdaki denklemde gösterilmiştir. Üretilen transfer radikali çoğalmayı yeniden başlatır ve büyüyen zincir sonlanır veya ikinci bir zincir transferine uğrar.



Birleşmeyle sonlanmadan çapraz bağlı ürünler, orantısız sonlanmadan graft kopolimerler meydana gelir.

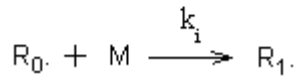
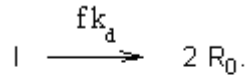
Polimere ve küçük moleküllere transferlerin kinetikleri benzer olmasına karşın, ürünlerin yapılarına ve molar kütlelerine etkileri oldukça farklıdır. Yukarıdaki denklemde şekillendirilmiş olan reaksiyonlar ortamdaki ölü polimer moleküllerinin sayısını değiştirmez; çünkü her bir transfer işlemi bir molekülü aktiflendirirken büyüyen bir zincirin aktifliğini de yok eder. Sonuç olarak, polimerik ürünün molar kütle sayı-ortalaması etkilenmez, molar kütle-ağırlık ortalaması artar [1].

### 2.3. İdeal Polimerizasyon Mekanizması

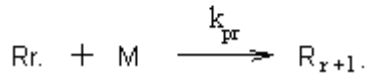
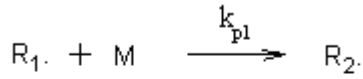
Serbest-radikal polimerizasyonundaki reaksiyon kademelerini kısaltılmış denklemlerle inceleyelim.

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 [1].

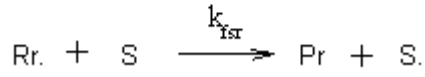
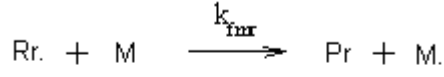
Başlama (initiation):



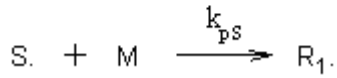
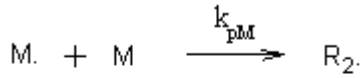
Çoğalma (propagation):



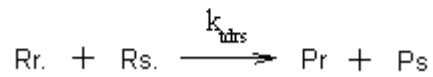
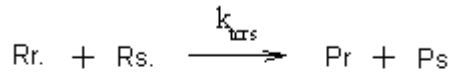
Monomere veya çözücüye transfer:



Transfer radikalleri ile tekrar başlama:



Sonlanma (termination):





### 3. 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.

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarıyla elde edilen polimerlerin çoğunda, örneğin poli(hekzametilen adipat) veya poli(etilen tereftalat) sentezlerinde, iki farklı monomer kullanılır; elde edilen polimer, zincir boyunca iki farklı yapı gösterir. Zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında ise sadece bir monomerin reaksiyona girmesiyle polimer elde edilir; iki monomerin karışımı ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

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 reaktivlik 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.

Organik bileşiklerden polimerik maddelerin yapılması yüz yıl kadar geriye gider. İlk kopolimerler, olefin ve diolefinlerden elde edilen (1911) ve kauçuksu özellikler gösteren maddelerdir. Kopolimerlerin uygulama alanı genişlediği halde kopolimerizasyon kinetiği uzun zaman aydınlatılamadı. 1930'lu yıllarda, monomerlerin kopolimere girmekte çeşitli eğilimler gösterdikleri bulundu.

Zincir-reaksiyonu kopolimerizasyonunun kinetiği önce radikal reaksiyonları için geliştirilmiş olmasına karşın yöntem iyonik sistemlere de doğrudan uygulanabilir [1].

### **3.1. Kopolimerizasyon Kinetiği**

#### **3.1.1. Kopolimer Denklemi**

Kopolimerizasyon reaksiyonu mekanizması üzerindeki ilk çalışmalar kuramsal olarak 1936'da Dostal tarafından yapıldı bir kopolimerin bileşimi, monomerlerin homopolimerizasyon hızlarından hesaplanamaz. Kopolimerizasyon reaksiyonlarının kinetiğini 1944'de Alfrey, Mayo, Simha, Wall bulmuştur.

Kopolimerizasyon reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktifliği (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,

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad (3.1)$$

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

$$-d [M_1] / dt = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (3.2)$$

$$-d [M_2] / dt = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad (3.3)$$

yazılabilir. (3.2) ve (3.3) denklemlerini bölmek ve radikal konsantrasyonlarından birini (3.1) denklemi ile götürmekle,

$$d [M_1] / d [M_2] = [M_1] / [M_2] \times ( r_1 [M_1] + [M_2] ) / ( r_2 [M_2] + [M_1] ) \quad (3.4)$$

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

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad \text{ve} \quad r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (3.5)$$

(3.4) denkleminde "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,

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / ([M_1] + [M_2]) \quad (3.6)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = d [M_1] / (d [M_1] + d [M_2]) \quad (3.7)$$

bağıntıları yazılabilir. Bu bağıntıları (3.4) denklemi ile birleştirerek,

$$F_1 = (r_1 f_2^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \quad (3.8)$$

denklemi elde edilir. Bu bağıntıda kopolimer bileşimi, kopolimer içindeki  $M_1$  monomerinin mol kesri cinsinden verilmiş olup (3.4) 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 biliniyor, bir an için polimere giren maddelerin bileşimi (3.8) 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 [1].

### 3.1.2. 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  $60^\circ\text{C}$ 'de,  $r_1=0.52$  ve  $r_2=0.46$  olarak bulunmuştur. Bu halde her bir radikalin öbür monomeri kendi monomerine göre iki kat hızlı katacağı anlaşılır.

Yukarıda verilen (3.4) ve (3.8) kopolimerizasyon denklemlerinde başlama ve sonlanma hız sabitleri bulunmadığından, kopolimerin bileşimi toplu reaksiyon hızına ve başlatıcı konsantrasyonuna bağlı kalmaz. Birçok hallerde reaktivlik oranlarının, sistemde bulunan önleyici, zincir transfercisi gibi maddelerden ya da çözücüden etkilenmediği bulunmuştur [1].

### 3.2. 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,

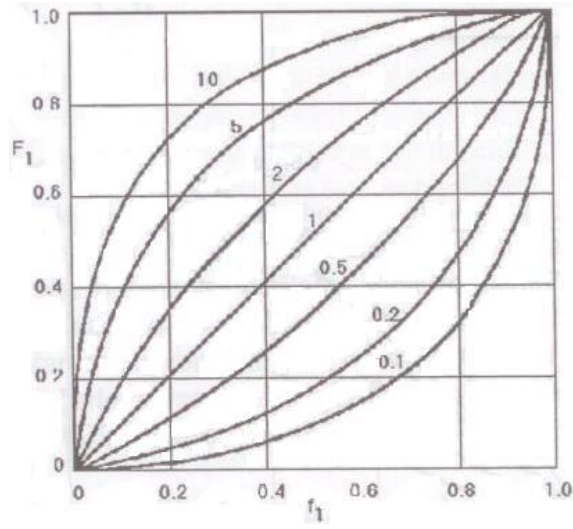
$$k_{11} / k_{12} = k_{21} / k_{22}, \quad r_1 = 1 / r_2, \quad r_1 r_2 = 1 \quad (3.9)$$

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 kopolimerizasyonda, (3.4) ve (3.8) denklemleri, aşağıdaki bağıntılarına indirgenirler. İyonik kopolimerizasyonların çoğu (anyonik ve katyonik) ideal sistemlerin davranışlarını gösterir.

$$d [M_1] / d [M_2] = r_1 ( [M_1] / [M_2] ) \quad (3.10)$$

$$F_1 = ( r_1 f_1 ) / ( r_1 f_1 + f_2 ) \quad (3.11)$$

İdeal bir kopolimerizasyonda kopolimer bileşiminin başlangıçtaki monomer karışımının bileşimi ile değişmesi, çeşitli  $r_1$  değerleri için (3.11) denkleminde hesaplanarak Şekil-3.1'de çizilmiştir.



**Şekil 3.1.** İdeal kopolimerizasyonda ( $r_1r_2=1$ ), çeşitli  $r$  değerleri için kopolimerin  $F_1$  bileşiminin (bir an için, mol kesri) monomerin  $f_1$  bileşimi (başlangıçtaki mol kesri) ile değişmesi.

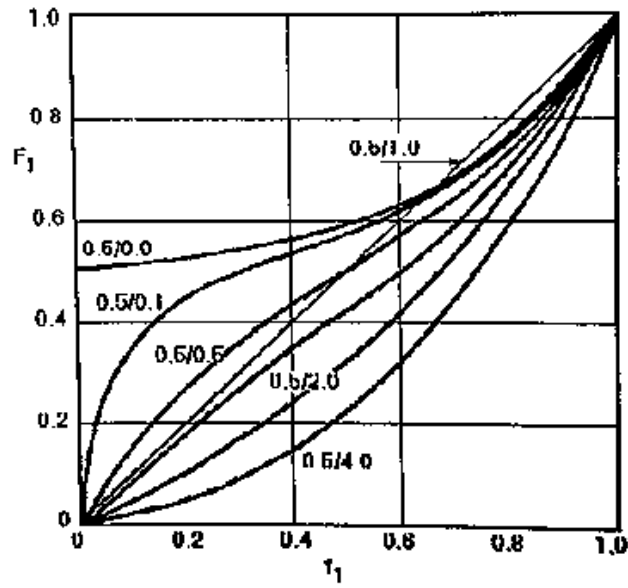
İdeal kopolimerizasyon terimi, Şekil-3.1'deki eğrilerle, ideal sıvıların karışımları için elde edilen buhar-sıvı dengelerini gösteren eğriler arasındaki benzerlikten ötürü kullanılmıştır. Belirli bir monomer karışımı için  $r_1>1$  olduğunda kopolimer  $M_1$  bakımından daha zengin,  $r_1<1$  olduğunda ise daha fakirdir. Bu tür kopolimerizasyonda, iki monomerin reaktivlikleri arasındaki fark büyüdükçe, her iki monomerden de önemli miktarda madde içeren kopolimerlerin sentezinin güçleşeceği görülmektedir. İyonik kopolimerizasyon sistemlerinde  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri genellikle birbirlerinden çok farklı olduklarından bu tür kopolimerizasyon reaksiyonları uygulamada pek önemli bir yer tutmaz.

**Seçenekli (Ardarda, Alternatif) Kopolimerizasyon:** Bu halde, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister:  $r_1=r_2=0$  ( $r_1r_2=0$ ) yazılabilir. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirine girmesi, başlangıç bileşimine bağlı değildir. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Kopolimerizasyon denklemi,

$$d[M_1] / d[M_2] = 1 \quad (3.12)$$

bağıntısına indirgenir ve  $F_1=0.5$  değerini alır. Birçok kopolimerizasyonun bu tür ürün verdiği görülmüştür.

Monomer karışımlarının çoğu ideal ve seçenekli kopolimerizasyon arasında değişen bir davranış gösterirler. Bir başka deyişle reaktiflik parametreleri arasındaki bağıntı  $0 < r_1 r_2 < 1$  olur.  $r_1 r_2$  çarpımı birden sıfıra doğru küçüldükçe seçenekli kopolimer oluşturma eğilimi artar. Şekil 3.2’de ideal-olmayan hallerde çeşitli  $r_1/r_2$  değerleri için hesaplanan kopolimer bileşimleri çizilmiştir.  $r_1 r_2$  çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimerlere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarak da monomer karışımının giderek daha fazlasının her iki bileşeni de içeren kopolimerler verdiği görülür. Birçok önemli kopolimerlerin hazırlanmasında bu eğilimden yararlanır.



**Şekil 3.2.** İdeal olmayan kopolimerizasyonda  $r_1/r_2$  değerleri için, kopolimerin  $F_1$  bileşeninin monomerin  $f_1$  bileşimi ile değişmesi.

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. Stiren ve vinil asetat böyle bir sistem oluşturur.

$r_1$  ve  $r_2$  parametrelerinin her ikisi de birden küçükse, eğriler  $F_1=f_1$  durumunu belirten çizgiyi keser. Kesim noktasında, monomer karışımının veya polimerin bileşimi değişmeksizin polimerizasyon sürüp gider. Böyle bir kopolimerizasyona "azeotropik kopolimerizasyon" denir. Kopolimerizasyon denklemini,  $d[M_1]/d[M_2]=[M_1]/[M_2]$  bağıntısı ile birleştirmekle azeotropik kopolimerizasyon koşulu bulunur.

Burada  $(f_1)_k$  kritik azeotropik bileşimi gösterir.

$$\begin{aligned} [M_1] / [M_2] &= (1 - r_2) / (1 - r_1) \\ (f_1)_k &= (1 - r_2) / (2 - r_1 - r_2) \end{aligned} \quad (3.13)$$

**Blok Kopolimerizasyon:**  $r_1$  ve  $r_2$  reaktivlik 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 [1].

### 3.3. Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması

Reaktivlik parametrelerinin ( $r_1$  ve  $r_2$ ) deneysel olarak belirlenmesi için, monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları düşük dönüşümlerde (yaklaşık < %5) kopolimerizasyona uğrattılır. Bu koşullarda elde edilen kopolimer örnekleri analiz edilir. Elementel analiz, reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçmeler (bileşenlerden biri stiren ise kırma indisi), ultraviyole, infrared ve nükleer manyetik rezonans gibi spektroskopik yöntemler uygulanır.

Deneysel verilerden reaktivlik parametrelerinin elde edilmesinde çeşitli yollar izlenebilir:

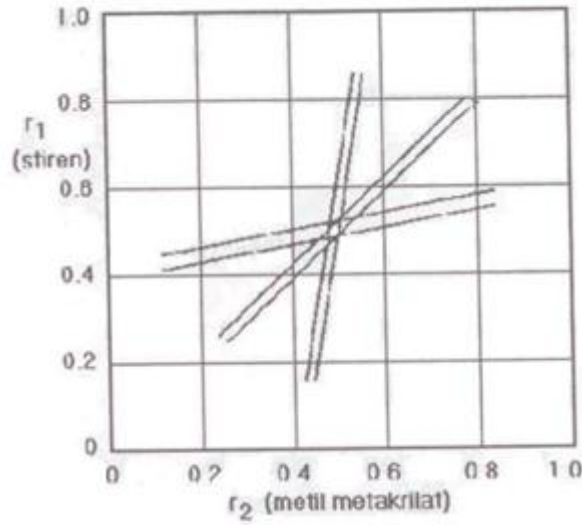
1. Bu yöntem, polimer-monomer bileşim eğrisini deneysel olarak elde ettikten sonra bu eğrinin hangi kuramsal eğri ile çakıştığını doğrudan doğruya bulmaya dayanır. Bileşim eğrisi  $r_1$  ve  $r_2$  değerlerindeki küçük değişimlerden pek fazla etkilenmediği için bu işlemle sağlıklı sonuçların elde edilmesi güçtür.

2. Bir başka yöntem, (3.4) denkleminin reaktivlik oranlarından biri için çözümlenmesine dayanır:

$$r_2 = ([M_1] / [M_2]) \times [(d [M_2] / d [M_1]) \times (1 + (r_1 [M_1] / [M_2])) - 1] \quad (3.14)$$



Monomer karışımının ve elde edilen kopolimerin deneysel olarak bulunan bileşimleri (3.14) denkleminde yerlerine konular;  $r_1$  değerleri  $r_2$ 'ye karşı çizilir. Belirli bir komonomer karışımı için her deneyden bir doğru elde edilir. Çeşitli monomer karışımları için elde edilen doğruların kesişme noktası  $r_1$  ve  $r_2$ 'yi verir (Şekil-3.3). Deneysel hatalar nedeniyle bütün çizgiler aynı noktada kesişmeyebilir. Kesişme bölgesi, deneysel olarak bulunan bileşim verilerinin duyarlılığı üzerinde bilgi sağlar.



**Şekil 3.3.** Monomer reaktivlik oranlarının kopolimer denkleminin grafik çözümü ile bulunması.

3. Denklem (3.8) yeniden düzenlenerek,

$$(f_1(1-2F_1)) / ((1-f_1)F_1) = r_2 + [(f_1^2(F_1-1)) / ((1-f_1)^2 F_1)] r_1 \quad (3.15)$$

yazılabilir. Bu bağıntı, eğimi  $r_1$  ve kesim noktası  $r_2$  olan bir doğrunun denklemdir. Her deney, bu doğru üzerinde bir nokta verir. En küçük kareler işlemi ile  $r_1$  ve  $r_2$  için en uygun değerler elde edilir.

$R_1$  ve  $r_2$  parametreleri, kopolimer bileşimini dönüşmenin fonksiyonu olarak belirten bağıntıdan hesaplanabilir (Denklem-3.18) [1].

### 3.4. Kopolimer Bileşimi

Denklem (3.4) ve (3.8)'de verilen kopolimer bileşimi bağıntıları, polimerizasyon süresince herhangi bir anda oluşan polimerin bileşimini bildirirler. Başlangıç bileşimi

değişeceği için belirli bir zaman aralığında oluşan kopolimerin bileşimi de değişmektedir. Herhangi bir başlangıç bileşimi için kopolimer analizi %5'ten daha küçük dönüşümler için yapılır. Azeotropik kopolimerizasyon dışındaki bütün kopolimerizasyonlarda başlangıç bileşimi ile kopolimer bileşimi farklıdır. Çünkü monomerlerden biri, kopolimere daha kolay girer.

Komonomerlerin verilen bir başlangıç bileşimi için, kopolimerin bileşimini, dönüşmenin fonksiyonu olarak hesaplamak istersek kopolimer denklemini integre etmek gerekir. Bu amaçla çeşitli yollar denenmiş olmakla beraber en uygun yöntemin (3.8) denklemini kullanmak olduğu gösterilmiştir. Bir kopolimer karışımında, başlangıçta her iki monomerden toplam olarak M mol bulunduğunu düşünelim. Kopolimerdeki  $M_1$  monomeri daha çok bulunsun ( $F_1 > f_1$ ). Monomerlerden dM mol'ü polimerleşirse,  $M_1$  monomerinin polimerdeki miktarı  $F_1 dM_1$ , reaksiyona girmemiş karışımdaki miktarı  $(f_1 - df_1)(M - dM)$  olur.  $M_1$  monomeri için madde dengesi ile,

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM \quad (3.16)$$

bağıntısı elde edilir. Buradan, küçük olan  $df_1 dM$  terimini atarak,

$$dM / M = df_1 / (F_1 - f_1) \quad (3.17)$$

bulunur. İntegral biçimde,

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad (3.18)$$

yazılabilir. Burada M ve  $f_1$ 'in başlangıç değerleri  $M_0$  ve  $(f_1)_0$  ile gösterilmiştir.

Bir kopolimer sistemi için  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri bilinirse (3.8) denkleminde  $F_1$  değerleri  $f_1$ 'in fonksiyonu olarak hesaplanabilir. Bu sonuçlar  $(F_1 - f_1)$  olarak (3.18) denkleminde kullanılarak, grafiksel ve sayısal yöntemlerle (3.18) denklemini  $(f_1)_0$  ve  $f_1$  sınırları arasında integre edilir. Bu yaklaşımla, monomer karışımında ve kopolimer bileşiminde belirecek değişmelerin  $(1 - M/M_0)$  ile tanımlanan yüzde-dönüşme miktarı ile nasıl değiştiği bulunabilir.

Sonuçta aşağıdaki eşitlik yazılır;

$$\log M/M_0 = (r_2/1-r_2)\log(f_1/(f_1)_0) + (r_1/1-r_1)\log(f_2/(f_2)_0) + [(1-r_1r_2)/((1-r_1)(1-r_2))]\log((f_1)_0 - \epsilon)/(f_1 - \epsilon) \quad , \quad \epsilon = (1-r_2) / (2-r_1 + r_2) \quad (3.19)$$

Bu denklem kullanılarak, kopolimer sisteminde yüzde-dönüşme ile ortaya çıkan değişimler, uygun bir bilgisayar programı ile doğrudan doğruya bir grafiksel sonuç olarak elde edilebilir [1].

### 3.5. Kopolimerleşme Eşitliği

Yapılan çalışmalar sonucu kopolimerleşme eşitliği şöyle gösterilmiştir;

$$d[M_1] = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]^2 + [M_2][M_1]}{r_2[M_1]^2 + [M_2][M_1]} \quad (3.20)$$

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

### 3.5.1. 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  $\eta$  ve  $\xi$  grafiğe geçirilir.

$$\eta = ( r_1 + r_2 / \alpha ) \xi - r_2 / \alpha \quad (3.21)$$

Grafik kullanılarak (3.21) eşitliğinde doğrunun eğimi  $(r_1+r_2/\alpha)$  değerini, kayması ise  $r_2/\alpha$  değerini verir. Buradan  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri bulunur [2].

### 3.5.2. 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 [3].

## 4. POLİMERLERİN TERMAL ANALİZLERİ, RAMAN SPEKTROSKOPİSİ VE LİTERATÜR TARAMASI

### 4.1. Polimerlerin Isıl (Termal) Analizleri

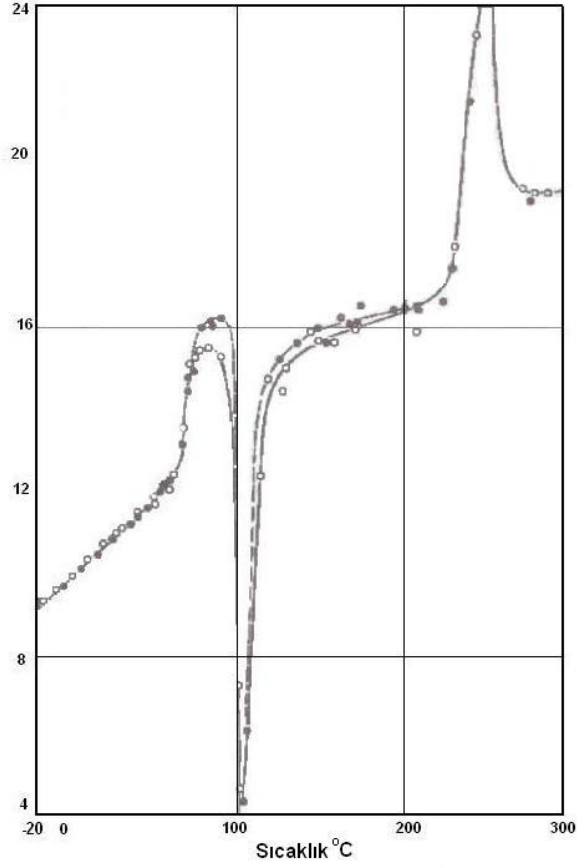
Polimerlerin ısıl analizleri, basit cihazların hızla geliştirilmesiyle çok çalışılan bir konu olmuştur. Kalorimetrik ve diferansiyal termal analizlerin yanında, termogravimetrik, termomekanik, elektriksel termal ve akışkan gaz analizleri de uygulanmaktadır. Bu yöntemlerle ısıtma, tavlama, kristallenme sırasındaki entalpi değişikliklerinden başka, sistemin ısıya karşı tepkileri de incelenebilmektedir [1].

#### 4.1.1. Diferansiyal Scanning (Taramalı) Kalorimetre (DSC)

**Deneysel Yöntemler:** Öz (spesifik) ısı veya geçiş entalpilerinin ölçülmesinde kullanılan büyük ve pahalı adyabatik kalorimetrelerin yerini, artık çok az miktarlardaki örneklerle çalışabilen diferansiyal scanning kalorimetreler (DSC) almıştır. DSC’de, önceden belirlenen bir zaman-sıcaklık programını gerçekleştirmek için örnek ve referans tutucuların sıcaklıklarını kontrol eden bir ortalama-sıcaklık devresi bulunur. Bu sıcaklık bir X-Y kaydedicinin bir ekseninde kaydedilir. Aynı zamanda bir sıcaklık-fark devresi ile örnek ve referansın sıcaklıkları kıyaslanarak her bir tutucudaki ısıtıcıların gücü, sıcaklıklar aynı olacak şekilde ayarlanır. Örnekte bir ısıl geçiş olduğunda iki ısıtıcının gücü, aynı sıcaklıkları verecek şekilde düzenleneceğinden güçler arasındaki farkla orantılı bir sinyal oluşur; bu sinyal, kaydedicinin ikinci eksenine kaydedilir. Elde edilen eğrinin altındaki alan geçiş ısısının bir ölçüsüdür.

DSC, iyi bir adyabatik kalorimetreden daha az doğru bir cihazdır; hassasiyeti % 1-2 dir (diğerinin % 0.1); ancak, bu doğruluk sınırı pek çok uygulama için yeterlidir [1].

**Polimerlere Uygulama:** Isıtılan amorf poli(etilen tereftalat) örneklerinin adyabatik kalorimetre ile elde edilen öz ısı-sıcaklık eğrileri Şekil-4.1’de verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda her eğri sıcaklıkla doğrusal bir yükselme gösterir ve camsı geçişte, 60-80 °C’de, daha hızlı bir sıçrama yapar. Bu geçişin üstünde moleküler zincir hareketlerinin başlamasıyla kristallenme meydana gelir ve öz ısı eğrisi hızla düşer. Daha yüksek sıcaklıklarda, 220-270 °C’de, kristaller erir ve öz ısı eğrisi de yükselir.



**Şekil 4.1.** Amorf poli(etilen tereftalat)ın ısıtıldığında artan sıcaklık-özısı eğrileri.

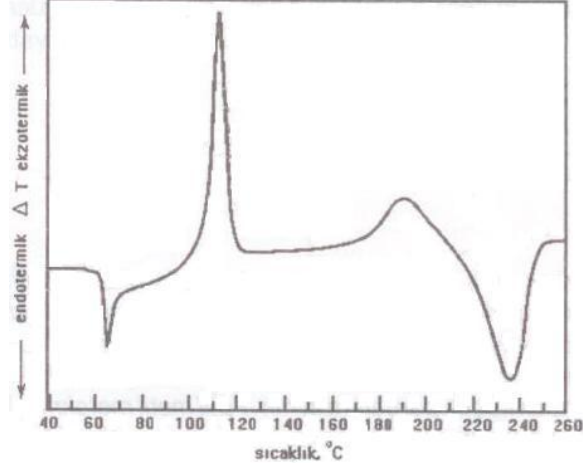
#### 4.1.2. Diferensiyel Termal Analiz (DTA)

**Deneysel Yöntemler:** Diferensiyel termal analizde (DTA), örnek ve inert referans madde, çalışılan sıcaklık aralığında herhangi bir ısıl geçişe uğramaz ve aynı hızla ısıtılırlar. Örnek ve referansın sıcaklıkları arasındaki fark ölçülür ve örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak grafiğe alınır. Sıcaklık farkı sadece, örnekteki ekzotermik veya endotermik olaylar nedeniyle ısı çıkışı veya tutulmasından veya örneğin ısı kapasitesinin aniden değişmesiyle sonlanabilir. Sıcaklık farkı ısı kapasitesi ile orantılı olduğundan, elde edilen ısılar öz ısı eğrilerine benzer, fakat ters dönmüş şekillerdedir. Çünkü ısı çıkışı yukarı doğru, ısı tutulması ise aşağı doğru pikler verir.

**Polimerlere Uygulaması:** Şekil-4.2’de görülen poli(etilen tereftalat)ın diferensiyel termal analiz eğrisi tipik bir DTA sonucudur. Şekildeki düşük kristalin erime aralığı polimerdeki safsızlıklardan ileri gelir [1].

### 4.1.3. Termogravimetrik Analizler (TGA)

Termogravimetrik analizlerde, örneğin sıcaklığın etkisiyle uğradığı ağırlık kayıplarını ölçen hassas bir terazi kullanılır.



**Şekil 4.2.** Amorf poli(etilen tereftalat)ın diferensiyal termal analiz eğrisi.

Tipik uygulamalar; ısıl kararlılık ve bozunma sıcaklığının saptanması, kondensasyon polimerlerindeki safsızlıkların tayini, kopolimerlerdeki dizi dağılımları ve bileşimin belirlenmesi, dolgu polimerlerin bileşimlerinin saptanmasıdır [1].

### 4.1.4. Termomekanik Analizler (TMA)

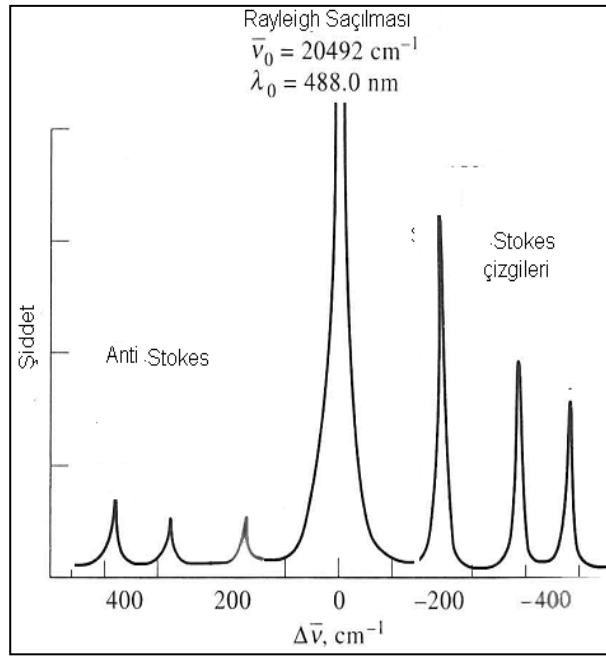
Termomekanik analiz, sıcaklığın değişmesiyle bir polimer sisteminde oluşan mekanik tepkileri ölçer. Tipik ölçümler dilatometre, penetrasyon, burma modülleri ve gerilme-gevşeme davranışlarıdır [1].

## 4.2. Raman Spektroskopisi

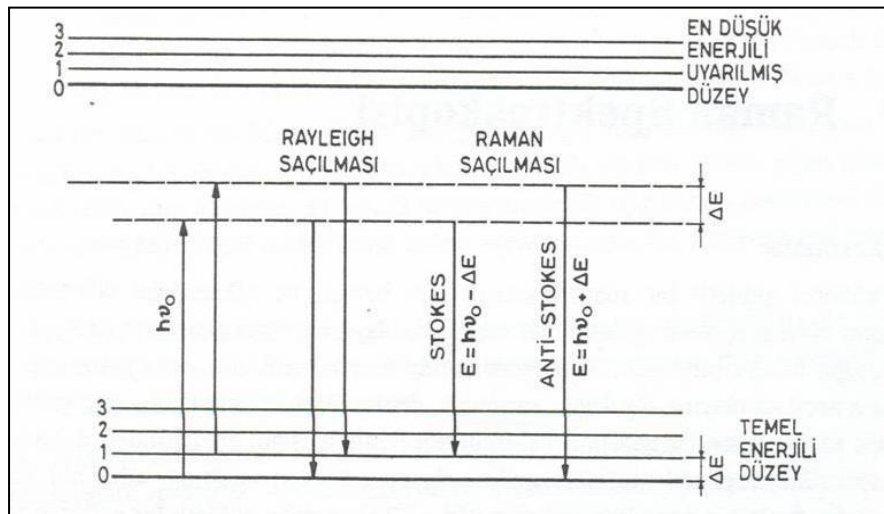
Raman spektrumları, bir numuneyi görünür alan veya yakın-infrared monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlama yoluyla elde edilir. Işınlama süresince saçılan ışının spektrumu uygun bir spektrometre ile belirli bir açıdan (genellikle 90 derece) ölçülür. Raman çizgilerinin şiddetleri en fazla kaynağın şiddetinin % 0.001'i kadardır; bu yüzden bunların belirtilmesi ve ölçümü infrared spektrumlarından biraz daha güçtür. Raman spektroskopisinin genel kullanımına diğer bir engel de numune veya numune içindeki safsızlıkların floresansından gelen girişim olmuştur. Günümüzde yakın infrared lazer kaynakların

kullanımı, bu problemi büyük ölçüde gidermiştir. Raman spektrumlarının infrarede göre önemli bir üstünlüğü, suyun bir girişim yapmamasından kaynaklanır.

Raman spektrumlarında yayınlanan ışın üç tiptir: Stokes saçılımı, anti-Stokes saçılımı ve Rayleigh saçılımı. Sonuncu saçılım tipinin dalga boyu, uyarıcı kaynağıyla tamamen aynı olup, bu saçılım diğer iki tipten belirgin biçimde daha şiddetlidir [4].



Şekil 4.3. 488 nm’de  $\text{Ar}^+$  lazer kullanılarak alınmış  $\text{CCl}_4$ ’ün spektrumu.



Şekil 4.4. Rayleigh ve Raman saçılımının esası.



### 4.3. Literatür Taraması

Urzua ve arkadaşları; N-1-etilitakonamik asit, N-1-propilitakonamik asit, N-1-bütilitakonamik asit, N-1-heksilitakonamik asit, N-1-oktilitakonamik asit ve N-1-desilitakonamik asit ile stirenin farklı komonomer bileşimlerini içeren kopolimerler sentezlemişlerdir ve karakterize etmişlerdir. Kopolimer bileşimi, elde edilen kopolimerlerdeki azot içeriğinden element analizi ile belirlenmiştir. Farklı kopolimerlerin monomer reaktivite oranları  $r_1$  ve  $r_2$ , Fineman-Ross (F-R) ve Kelen-Tüdos (K-T) gibi doğrusal yöntemler kullanılarak ve reaktivite oranları hata değişkenleri modeline (RREVM) göre doğrusal olmayan bir yöntem ile hesaplanmıştır. Belirlenen  $r_1$  ve  $r_2$  için aralarında oldukça uyumlu uygulamalar bulunmuştur. Stirene bağlı N-1-alkilitakonamik asitlerin reaktivitelerinde farklılıklar bulunmuştur. Yani etil ve propilin kendisiyle olan türevi; bütilin, heksilin, oktilin ve dekilin kendileriyle olan türevlerinden daha az aktiftir. Bazı küçük blok dizilişe karşı eğilimli kopolimerler bulunmuştur [5].

Gatica ve arkadaşları; farklı kimyasal yapıları komonomerler ile vinil trimetil silanın kopolimerizasyon yöntemi hakkında bilgi edinmek amacıyla, farklı bileşimlerde vinil trimetil silan ve metil metakrilat içeren kopolimerler sentezlemişlerdir ve karakterize etmişlerdir. N-vinil-2-pirrolidon ve 2-vinilpiridin içeren bu kopolimerlerin reaktivite oranları karşılaştırıldığında, daha önce rapor edilen ve farklı kimyasal yapısı ile ilgili diğer komonomerler bazı reaktivite-yapı ilişkisinin kurulmasına ve bu sistemler için bir genelleme yapılmasını sağlamıştır. Monomer reaktivite oranları  $r_1$  ve  $r_2$  (MRR), klasik lineer bağlantı yöntemleri kullanılarak ve ayrıca önceki yöntemlerden elde edilen  $r_1$  ve  $r_2$  değerlerinden başlanarak, nonlinear minimizasyon algoritmasına dayanan bir bilgisayar programı aracılığıyla tahmin edilmiştir [6].

Pazhanisamy ve arkadaşları; serbest radikal başlatıcı olarak azobisisobütironitril (AIBN) kullanarak  $\alpha$ -metilstiren ve N-sikloheksilakrilamidin kopolimerizasyonunu  $60\pm 1^\circ\text{C}$ 'de toluen içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Komonomerlerin çözücü içerisindeki toplam konsantrasyonu  $1.5 \text{ mol.L}^{-1}$ 'dir. Kopolimerler  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopisi ile karakterize edilmiştir ve kopolimer bileşimleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarından belirlenmiştir. Reaktivite oranları Fineman-Ross yöntemi ile  $r_1=0.08\pm 0.01$  ve  $r_2=2.45\pm 0.08$  olarak bulunmuştur [7].

Thamizharasi ve arkadaşları; metil metakrilat (MMA) ile 4-nitrofenil metakrilatın (NPMA) serbest radikal kopolimerizasyonunu, NPMA ve MMA'nın farklı mol oranlarında 2-bütanon içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen kopolimerler spektral çalışmalar ile karakterize edilmiştir. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir ve hem sayıca ortalama ( $M_n$ ) hem de ağırlıkça ortalama ( $M_w$ ) molekül ağırlıkları sırasıyla  $1.7-1.9 \times 10^4$  ve  $3.2-3.6 \times 10^4$  aralığında belirlenmiştir. Kopolimer bileşimi  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi tekniği ile belirlenmiştir. Kopolimerdeki monomerlerin reaktivite oranları; Fineman-Ross, Kelen-Tudos ve genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemleriyle hesaplanmıştır. Bu değerlerin sonucu birbirine oldukça yakındır (0.73-0.80) ve bu değerlerden kopolimer zincirindeki monomerlerin rastgele düzenlendiği görülmüştür. Bu sistemlerin termal özellikleri, tüm kopolimerlerin  $175^\circ\text{C} - 535^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında bozunmaya uğradığını kaydeden TG ve DSC ölçümleri ile incelenmiştir [8].

Vijayaraghavan ve Reddy; farklı kopolimer bileşimlerine sahip 4-klorofenil akrilat (CPA) ve glisidil metakrilat (GMA) kopolimerlerini, başlatıcı olarak benzoil peroksiti kullanarak  $70 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de 1,4-dioksan içerisinde sentezlemişlerdir.  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi kullanılarak kopolimerlerdeki iki monomerin bileşimi, aromatik ve alifatik proton piklerinin integral değerleri karşılaştırılarak hesaplanmıştır. Reaktivite oranları (ortalama olarak  $r_1=0.03 \pm 0.04$  ve  $r_2=2.27 \pm 0.55$ ) Fineman-Ross, Kelen-Tudos ve genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemleriyle hesaplanmıştır. Kopolimerler  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi, homopolimerlerin ve kopolimerlerin  $M_w$ ,  $M_n$  ve  $M_w/M_n$  tahmini için kullanılmıştır. Termal analiz sonuçları,  $50^\circ\text{C}$ 'de kopolimer (CPA-GMA) (49:51) ( $345^\circ\text{C}$ )'ın poli(CPA) ( $417^\circ\text{C}$ )'dan daha az kararlı olduğunu göstermiştir. 49:51 oranındaki kopolimerler, kloroform içinde dietanolamin ile kurutularak yapıştırıcılar yapmak için seçilmiştir. Kurutulmuş reçineler,  $50^\circ\text{C}$  ve  $90^\circ\text{C}$ 'de deri-deri yapıştırma işlemi üzerinde adezyon özellikleri için test edilmiştir.  $90^\circ\text{C}$ 'de kurutulan reçinenin 1.1 N/mm maksimum soyulma mukavemeti sergilediği bulunmuştur, iyi bir yapıştırıcı davranışı gösterdiği açığa çıkmıştır [9].

Balaji ve arkadaşları; 2-N-ftalimido-2-metil propan-1-ol'ü, 2-amino-2-metil propan-1-ol ile dimetil formamid içerisinde çözünmüş katılaştırılmış ftalik anhidrit

tarafından hazırlanmışlardır. 2-N-ftalimido-2-metil propil metakrilat monomeri, trietilamin varlığında metakriloil klorür ile etil asetat içerisinde çözünmüş 2-N-ftalimido-2-metil propan-1-ol tepkimesi sonucunda sentezlemiştir. 70°C’de radikal başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak etil asetat çözeltisinde 2-N-ftalimido-2-metil propil metakrilat ve metil metakrilatın farklı oranlardaki bileşiminin homopolimer ve kopolimerlerini sentezlemek üzere serbest radikal polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Polimerlerin karakterizasyonu için IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopi yöntemleri kullanılmıştır. Kopolimerlerin bileşimi, <sup>1</sup>H-NMR analizi ile belirlenmiştir. Komonomerlerin reaktivite oranları, Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemlerine göre değerlendirilmiştir. Polimerlerin termal analizi, TGA-DTG yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıklarını ( $M_w$  ve  $M_n$ ) ve polidispersite indeksini belirlemek için jel geçirgenlik kromatografisi kullanılmıştır. Homopolimer ve kopolimerlerin çözünürlükleri ve intrinsik viskoziteleri tespit edilmiştir [10].

Selvamalar ve arkadaşları; metil metakrilat (MMA) ile 4-benziloksikarbonilfenilin (BCPM) kopolimerlerini, 70±1°C’de serbest radikal başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanarak metil etil keton (MEK) içindeki monomerlerin farklı besleme oranlarından sentezlemiştir. Kopolimerler FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıkları ( $M_w$  ve  $M_n$ ) ve polidispersite indeksleri jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ), diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlenmiştir ve kopolimerdeki MMA içeriğinin artması ile  $T_g$  değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Açık havada gerçekleştirilen polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerdeki BCPM artışı ile kopolimerlerin kararlılığının arttığını göstermiştir. Polimerlerin çözünürlüğü, çeşitli polar ve apolar çözücüler içinde test edilmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross ( $r_1=1.4671$ ;  $r_2=0.4367$ ), Kelen-Tüdös ( $r_1=1.5338$ ;  $r_2=0.5333$ ), genişletilmiş Kelen-Tüdös ( $r_1=1.5543$ ;  $r_2=0.5160$ ) gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla ve bir bilgisayar programı kullanılarak nonlinear hata değişkenleri modeli (EVM) yöntemi, RREVM ( $r_1=1.3944$ ;  $r_2=0.4943$ ) ile belirlenmiştir [11].

Vijayanand ve arkadaşları; 3,5-dimetilfenil metakrilat akrilik monomerini, trietilamin varlığında metakriloil klorürün etil metil keton (EMK) içerisinde çözünmüş 3,5-dimetilfenol ile tepkimesi sonucunda sentezlemişlerdir. 3,5-dimetilfenil metakrilat ve metil metakrilatın altı farklı besleme bileşimleri alınarak kopolimerler,  $70\pm 1^\circ\text{C}$ 'de başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak EMK çözeltisinde sentezlenmiştir. Kopolimerler FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{12}\text{C-NMR}$  spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin çözünürlükleri, çeşitli polar ve apolar çözücüler içinde test edilmiştir. Kopolimer bileşimi, Perkin-Elmer C-H elementel analizörü ile belirlenmiştir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlenmiştir. Polimerlerin termogravimetrik analizleri hava atmosferinde yapılmıştır. Kopolimer bileşimleri,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross, Kelen-Tüdös, geniletilmiş Kelen-Tüdös gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla ve bir bilgisayar programı kullanılarak nonlineer hata değişkenleri modeli yöntemi (RREVM) ile belirlenmiştir [12].

Vijayanand ve arkadaşları; yeni bir monomer olan 3,5-dimetoksifenil metakrilatı (DMOPM), 3,5-dimetoksifenol ile metakriloil klorürden sentezlemişlerdir. DMOPM ile metil metakrilatın (MMA) kopolimerizasyonu,  $70\pm 1^\circ\text{C}$ 'de başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanılarak serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile etil metil keton (EMK) içerisinde yapılmıştır. Poli(DMOPM-ko-MMA) kopolimerleri  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ile karakterize edilmiştir ve kopolimer bileşimleri  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisiyle belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross, Kelen-Tudos ve genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Çeşitli polar ve apolar çözücülerde çözünürlük testleri yapılmıştır. Kopolimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite indeksleri, jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. TGA ve DSC analizleriyle, polimerlerin termal özellikleri çalışılmıştır [13].

Erbil ve arkadaşları; N-izopropilakrilamit (NIPAAm) ile itakonik asitin (IA) kopolimerlerini, başlatıcı olarak  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobütironitril (AIBN) ile  $50^\circ\text{C}$ 'de 1,4-dioksan içerisinde serbest radikal çözelti polimerizasyonunu kullanarak sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin yapıları fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopi tekniği ile doğrulanmıştır. Kopolimer bileşimleri, asit-baz titrasyon

eğrilerindeki dönüm noktalarından kondüktometrik ve potansiyometrik yöntemlerle ve sırasıyla NIPAAm (ikincil amitlerin C=O gerilme hareketi için  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) ve IA (C=O gerilme hareketi için  $1704\text{ cm}^{-1}$ ) birimleri için FTIR spektroskopisi aracılığıyla kaydedilen analitik absorpsiyon bantları ile belirlenmiştir. IA(F<sub>1</sub>)-NIPAAm(F<sub>2</sub>) çiftinin monomer reaktivite oranları; Finemann-Ross, ters Finemann-Ross, Kelen-Tüdös ve genişletilmiş Kelen-Tüdös grafiksel yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Monomer reaktivite oranlarını hesaplama yöntemleri ve kopolimer bileşimlerini belirleme yöntemlerine bağlı olarak dönüşüm yüzdesi değerlerinin  $r_1$  için 0.40-0.60 ve  $r_2$  için 1.20-1.90 arasında değiştiği belirlenmiştir. Her durumda sırasıyla  $r_1r_2 < 1$  ve  $r_1 < r_2$ , kopolimerdeki NIPAAm birimlerinin başlangıç monomer oranlarından yüksek miktarda olduğu ve son kopolimerlerdeki monomerlerin rastgele dağıldığı tespit edilmiştir [14].

Vijayanand ve arkadaşları; yeni geliştirilen metakrilik monomer 4-nitro-3-metilfenil metakrilatı (NMPM), katalizör olarak trietilamin kullanılan ortamda metakriloil klorür ile etil metil keton (EMK) içerisinde çözünmüş 4-nitro-3-metilfenolün reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Farklı bileşimlerde glisidil metakrilat ile NMPM içeren homopolimer ve kopolimerler,  $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de EMK çözeltisi içerisinde serbest radikal başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Homopolimer ve kopolimerler; FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Çözünürlük testleri, çeşitli polar ve apolar çözücüler içinde yapılmıştır. Kopolimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite indeksleri jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığının, NMPM içeriğinin artışı ile arttığı gözlenmiştir. Hava atmosferinde yapılan polimerin termogravimetrik analizi, NMPM içeriği ile kopolimerin ısıl kararlılığının arttığını göstermiştir. Kopolimer bileşimleri, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross ( $r_1=1.862$ ,  $r_2=0.881$ ), Kelen-Tudos ( $r_1=1.712$ ,  $r_2=0.893$ ) ve genişletilmiş Kelen-Tudos ( $r_1=1.889$ ,  $r_2=0.884$ ) yöntemleri gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla belirlenmiştir [15].

Driva ve arkadaşları; iki farklı molekül ağırlığı olan [ 300 g/mol (OEGMA<sub>300</sub>) ve 1100 g/mol (OEGMA<sub>1100</sub>) ] oligo(etilen glikol) metil eter metakrilatlar ile 2-

vinilpiridin (VP) istatikselsel kopolimerlerini, serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Fineman-Ross, ters Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös grafiksel yöntemleri kullanılarak monomerlerin bu iki takım için reaktivite oranları tahmin edilmiştir. Kopolimerlerin istatikselsel parametreleri, iki değerli olan bir atomdan oluşan monomer dizisi fraksiyonları ve ortalama sıra uzunluğu hesaplanarak elde edilmiştir. Kopolimer yapısındaki oligo(etilen glikol) grubunun uzunluğunun etkisi tartışılmıştır. OEGMA<sub>300</sub> ile VP kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) değerleri ölçülmüştür ve bu T<sub>g</sub> değerlerinin tahminin sağlayan çeşitli teorik denklemlerin çerçevesinde incelenmiştir. Metakrilat dizilerinin kristallliği ve PVP dizilerine dayandırılan camsı geçiş sıcaklıkları nedeniyle OEGMA<sub>1100</sub> ile VP'in kopolimerleri, karakteristik erime eğrileri göstermiştir [16].

Ydens ve arkadaşları; 2-hidroksietil metakrilata (HEMA) bağlı metil metakrilatın (MMA) aşırısının kopolimerizasyonunu, hem geleneksel hem de kontrollü Ni-aracılıklı radikal polimerizasyonlarına göre 80°C'de toluen içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Reaktivite oranları, MMA için Jaacks yöntemi ve HEMA ( $r_{\text{MMA}}=0.62\pm 0.04$ ;  $r_{\text{HEMA}}=2.03\pm 0.74$ ) için entegre dönüşüm denklemi kullanılarak kopolimerleşme kinetiklerinden elde edilmiştir. HEMA yerine poli(etilen glikol)  $\alpha$ -metil eter, w-metakrilat (PEGMA,  $M_n=475 \text{ g.mol}^{-1}$ ) kullanılarak reaktivite oranları da belirlenmiştir ( $r_{\text{MMA}}=0.75\pm 0.07$ ;  $r_{\text{PEGMA}}\sim 1.33$ ). Her iki fonksiyonlueli komonomerler, hidrofilik (makro) monomerlerden oluşan kıllar ile heterojen şişe-fırçası kopolimer yapılarının tercih edilen oluşumunu gösteren MMA'dan çok daha hızlı bir şekilde tükendiği belirlenmiştir. Nikel-aracılıklı canlı radikal polimerizasyonu için reaktivite oranları, geleneksel serbest radikal kopolimerizasyonu ile elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Fonksiyonel monomerler ve katalizör ( $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ ) arasındaki etkileşimler, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile gözlenmiştir [17].

Rajendrakumar ve Dhamodharan; heterosiklik bir monomer olan tetrahidrofurfuril metakrilatı (THFMA), CuX/PMDETA/EBiB sistemini kullanarak Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (AT ATRP) ile polimerleştirmişlerdir. THFMA'ın tamamının çok hızlı polimerizasyona uğradığı bulunmuştur. Hedeflenen DP>200 için,  $(\text{CH}_2)_{n,\text{wag}}$  (IR spektroskopisi) piklerinde gösterildiği gibi çapraz-bağlamada

yığın polimerizasyonu ile sonuçlandırıldığı belirlenmiştir. MMA ile THFMA'nın Atom Transfer Radikal Kopolimerizasyonu (ATRCp) yapılmıştır ve <sup>1</sup>H-NMR ile kopolimer bileşimi belirlenmiştir. Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleriyle reaktivite oranları belirlenmiştir. ATRP için belirlenen reaktivite oranlarının, geleneksel serbest radikal polimerizasyonu (CFRP) ile belirlenen literatür değerlerinden önemli ölçüde farklı olduğu bulunmuştur. Bu reaktivite oranlarındaki farklılığın, tetrahidrofurfuril grubunun oksijen atomu ile bakır katalitik sistemin koordinasyonu nedeniyle olabileceği söylenmiştir [18].

Chikhaoui-Grioune, Benaboura ve Jerome; N-vinilftalimidin (NVPh), başlatıcı olarak 2,2'-azo-bis-izobütironitril aracılığıyla 60°C'de p-metilstiren (PMS), p-metoksistiren (PMOS) ve p-klorostiren (PCIS) ile kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kopolimer bileşimi, N-vinilftalimid ve p-metilstiren komonomer çifti olduğu durumlarda element analizi ile belirlenmiştir; diğer iki kopolimerin analizi için proton nükleer manyetik rezonans kullanılmıştır. Her bir komonomer çifti için reaktivite oranları, klasik Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös lineer yöntemleriyle tahmin edilmiştir. Bu veriler; N-vinilftalimidin her durumda daha az aktif olduğunu ve üçüncü poli(N-vinilftalimid-ko-p-metoksistiren) kopolimerindeki alternatifin aksine, poli(N-vinilftalimid-ko-p-metilstiren) ve poli(N-vinilftalimid-ko-p-klorostiren) kopolimerlerinin rastgele komonomer dağılımına sahip olduğunu göstermiştir. Reaktivite oranlarında gözlenen farklılığın, komonomer ünitelerinden ve ana radikallerin yapısından ileri geldiği söylenmiştir. Kopolimerlerin ve model homopolimerlerin termal özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetrik analiz ile incelenmiştir [19].

Vijayaraghavan ve MacFarlane; çeşitli bileşimlerde hidrokinon (HQ) ile daha iyi bir pozisyona getirilen stiren ve metil metakrilatın yük transfer kopolimerizasyonunu (CP), ilk defa hidrofobik iyonik sıvı içerisinde elde etmişlerdir. Kopolimerler, termal ve molekül ağırlığı özellikleri belirlenerek karakterize edilmiştir. İyonik sıvıda üretilmiş kopolimerler için elde edilen molekül ağırlığının, geleneksel çözücüde sentezlenen benzer polimerlerden biraz daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Kopolimerlerin reaktivite oranları hesaplanmış ve geleneksel CT polimerizasyonu ile karşılaştırılmıştır. Sty-MMA'nın reaktivite oranları, kopolimerizasyonunun alternatif

ve kopolimerdeki daha yüksek stiren içeriğini üretmeye yönelik eğiliminin olduğunu göstermiştir.  $r_1$  ve  $r_2$ 'nin tersinin sayısal değerleri, her iki monomer radikalının de farklı bir çapraz yayılma eğiliminde olduğunu göstermiştir [20].

Devasia ve arkadaşları; dimetilformamid (DMF) içerisindeki akrilonitrilin (AN) kopolimerizasyonunu, itakonik asit (IA) komonomerinin varlığı ile yavaşlatmışlardır. Trietilamin (TEA) ilavesi, ilerleyen IA'in gelişmiş konsantrasyonlarda negatif katalizör engelini aşılmasına yardımcı olmuştur. Monomer reaktivite oranları, TEA varlığından pratikte etkilenmeyen genel monomer reaktivitelerinin ortaya çıkardığı son ve sondan bir önceki modellerin her ikisiyle de belirlenmiştir. AN'de sonlandırılmış radikaller için sondan bir önceki birim etkisi, TEA varlığında geliştirilmiştir. Yüksek TEA konsantrasyonlarının, saf DMF içerisindeki duruma göre AN-radikaline karşı AN ve IA'in reaktifliğini geri kazanmasına yardımcı olduğu sonucuna varılmıştır. Düzenli olarak IA'in DMF'deki tüm konsantrasyon düzeninde polimerizasyon hızı yavaşlarken, DMF/TEA sistemindeki yüksek IA konsantrasyonunda hız artmıştır. TEA içerisinde zenginleştirilmiş çözücü olarak belirli bir IA konsantrasyonu için polimerizasyon hızı azalmıştır. TEA varlığında sentezlenen kopolimerler, halka kapanması reaksiyonundaki -COOH grubunun katalitik etkisini kısmen kamufle eden IA ile tuz oluşumu nedeniyle polimerdeki TEA'in birleşmesine bağlanan daha yüksek halka kapanma sıcaklığı ve dolayısıyla daha düşük karbonlaşma çökeltisi ortaya çıkmıştır.  $^{13}\text{C}$ -NMR çalışmaları, polimer zincirindeki TEA moleküllerinin birleşmesini doğrulamıştır [21].

Paris ve arkadaşları; alil metakrilat (AMA) ve glisidil metakrilata (GMA) dayanan çift-fonksiyonlu istatistiksel kopolimerleri, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yoluyla sentezlemişlerdir. Polimerleşme reaksiyonları, başlatıcı olarak etil 2-boromoizobütirat (EBriB) ve katalizör olarak da  $\text{N}_5\text{N}_5\text{N}_5\text{N}_5\text{N}_5$ -pentametildietilentriaminin (PMDETA) kullanıldığı  $50^\circ\text{C}$ 'deki düşük sıcaklıkta difenil eter çözeltisinde yapılmıştır. Kopolimerizasyonun farklı yönleri, mesela çapraz bağ yoğunluğu ve jel fraksiyonu gibi kinetik davranışı incelenmiştir. Çözelti fraksiyonlarıyla sentezlenen kopolimerler, boyut eleme kromatografisi (SEC) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Reaktivite oranları, genişletilmiş Kelen-Tüdös yöntemi kullanılarak ve  $^1\text{H}$ -NMR ile



belirlenen kopolimer bileşiminden hesaplanmıştır.  $0.82\pm 0.04$  ve  $1.22\pm 0.03$  değerleri, sırasıyla AMA ve GMA için elde edilmiştir. Başlangıçtaki farklı monomer mol kesirleri için çevrilme derecesinin bir fonksiyonu olarak kopolimer bileşimi, Mayo-Lewis uç modelinden (MLTM) hesaplanan teorik değerler ile kabul edilmiştir [22].

Pardal ve arkadaşları; 2-merkaptolanol varlığında 3-(trimetoksisilil) propil metakrilatın (TMSPMA) telomerizasyonunu, akrilonitril içerisinde  $80^{\circ}\text{C}$ 'de incelemişlerdir. Telojen etkin maddesi olarak 2-merkaptolanol ile TMSPMA'nın verimi ve transfer sabiti ( $C_T$ ) belirlenmiştir. Buna ek olarak, çeşitli PFDA içeriği kullanılarak perflorodesilakrilat (PFDA) ile TMSPMA'nın kotelomerizasyonu, trimetoksisilil ve perfloro asıllı zincirler taşıyan istatikselsel kopolimer-tipi ana zincirler ile  $\alpha$ -hidroksi oligomerler elde etmek için incelenmiştir. %10 mol PFDA'a kadar faz ayrımı oluşmamıştır. Bu bileşimde, kopolimerdeki monomer birimlerinin istatikselsel bir dağılıma eğilim gösteren  $r_{\text{TMSPMA}}$  ve  $r_{\text{PFDA}}$  reaktivite oranları hesaplanmıştır [23].

Brar ve Goyal; stiren (S) ve glisidil metakrilat (GMA) kopolimerlerini, farklı koşullar altında atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile sentezlemişlerdir. Kütle polimerizasyonu için başlatıcıların, ligandların, çözücülerin ve sıcaklığın doğrusal birinciden kinetiklere ve polidispersite indeksine (PDI) olan etkileri araştırılmıştır. Başlatıcı olarak etil 2-brom izobütirat (EBiB) ve katalizör olarak da N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA)/CuBr kullanılarak elde edilen düşük molekül ağırlığı dağılımları (PDI) ve dönüşüme karşı doğrusal artan molekül ağırlığı arasında birinciden kinetikler gözlenmiştir. Farklı bileşimlerle beraber kopolimerler, monomerlerin farklı beslemeli oranları kullanılarak sentezlenmiştir. Kopolimerlerin bileşimi,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarından hesaplanmıştır. Monomer reaktivite oranları, genetik algoritma yöntemi kullanılarak Mayo-Lewis denklemi yardımıyla elde edilmiştir. Glisidil metakrilat ve stiren monomerleri için reaktivite oranlarının değerleri sırasıyla;  $r_G=0.73$  ve  $r_S=0.42$  şeklinde bulunmuştur [24].

Gibon ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada; N-bağlı iyonik AMPS (2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) ve non-iyonik HEAm (2-hidroksietilakrilamid) monomerlerinin serbest-radikal kopolimerizasyonunu göstermişlerdir. Benzer şekilde polimerleşebilen fonksiyonaliteleri taşımaya rağmen suda HEAm, serbest-radikal ilavesine karşı AMPS'den daha reaktiftir. Karışık bir sulu çözücü içeren tuz (0.5 M

LiNO<sub>3</sub>, ağırlıkça %50) ve etanol (ağırlıkça %50) içerisinde sülfonik ve hidroksi fonksiyonallitelerin rastgele dağılımı ile hazırlanabilen kopolimerlerin reaktivite oranları  $r_{AMPS}=0.53$  ve  $r_{HEAm}=1.06$  olarak bulunmuştur [25].

Mormann ve Ferbitz çalışmalarında; tert-bütül metakrilat (1) ve itakonik anhidritin (2) serbest radikal kopolimerizasyonunu incelemişler ve reaktivite oranlarını  $r_1=0.272\pm 0.08$  ve  $r_2=0.301\pm 0.09$  olarak elde etmişlerdir. Endoterm pik sıcaklığının ve tert-bütül esterinin cis-ayrılma entalpisinin, kopolimerdeki anhidrit içeriği ile doğrusal bir ilişki gösterdiği bulunmuştur. Metanol ile anhidritin alkolizi monometil itakonatin tam oluşumuyla sonuçlanmıştır, halbuki N,N-dimetil-aminopiridin katalizörlüğündeki izopropil ile reaksiyonunun daha düşük dönüşümde sonlandığı gözlenmiştir. Anhidrit reformasyonunun, monometil ester için 120°C’de ve monoizopropil itakonate durumunda 100°C civarında gerçekleştiği bulunmuştur. Bu durumun, örneğin camsı geçiş sıcaklıkları ve kontrollü polimer analog reaksiyonu ile çözünürlük gibi polimer özelliklerini belirlemede imkan sağladığı sonucuna varılmıştır [26].

Shah ve arkadaşları; metil metakrilat (MMA) ve N-vinilkaprolaktam (VCL) kopolimerik nanopartiküllerini, sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren yağlı su mikroemülsiyon içerisinde redoks başlatıcısı olarak hidrojen peroksit ve L-askorbik asit kullanarak serbest radikal polimerizasyonu aracılığıyla hazırlamışlardır. Kopolimer, FTIR ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile karakterize edilmiştir ve kopolimer bileşimi, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Reaktivite oranı, lineer en küçük kareler ve non-lineer en küçük kareler yöntemleriyle belirlenmiştir. Kopolimer latekslerinin morfolojisi ve tanecik boyutu dağılımı, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve dinamik ışık saçılması (DLS) aracılığıyla belirlenmiştir. Kopolimerler, boyutu 50 nm’den daha az olan küresel görüntüsü ve lateksler nedeniyle 6 aydan fazla süreyle dayanıklıdır. Sentezlenmiş kopolimerler için UV-vis spektrometresi ile ölçülen faz geçiş sıcaklığı, biyosensörler ve hedeflenen ilaç dağıtım sistemi içindeki potansiyel kullanımına işaret etmektedir. Nanopartiküllerin sitotoksitesi, B16F10 melanom (tümör) hücre çizgilerinde MTT analizi ile belirlenmiştir. Hücre canlılığı verileri, kopolimerik nanopartiküllerin IC<sub>50</sub> değerlerinin 0.01-0.1 mg/mL aralığında olduğunu göstermiştir [27].

Eberhardt ve arkadaşları; pentaflorofenil akrilatı ve pentaflorofenil metakrilatı, termal başlatıcı olarak AIBN kullanarak polimerleştirmişlerdir. Elde edilen polimerler, çok fonksiyonlu polimerlerin hazırlanması için kullanılabilen çözünebilir polimerik aktif esterlerdir. Alkollerde olduğu gibi birincil ve ikincil aminlere karşı poli(pentaflorofenilakrilat) ve poli(pentaflorofenilmetakrilat) reaktiviteleri, kantitatif bir yol kullanılarak araştırılmıştır. Her iki poli(aktif ester) yeteri kadar alifatik birincil ve ikincil aminler ile reaksiyona girmiştir, ancak düşük dönüşüm sadece aromatik aminlerin olması durumunda bulunmuştur. Poli(pentaflorofenilakrilat), baz katalizörlüğünde alkolün bir eşdeğeri ile muamele edildiğinde yalnızca %30 dönüşümlere ulaşılmıştır. FT-IR çalışmalarıyla zaman içinde çözülen polimerleşme reaksiyonlarının hız sabitleri belirlenmiştir [28].

Kyeremateng ve arkadaşları; poli[(2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-il) metil metakrilat][poli(solketal metakrilat) (PSMA)] polimerini, serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. 2,3-dihidroksipropil metakrilat (DHPMA) ile SMA'nın rastgele kopolimerleri, molekülün tam ayrışmasıyla poli(2,3-dihidroksipropil metakrilat)'a (PDHPMA) neden olduğu için asetal grubunun kısmi hidrolizi ile sentezlenmiştir. Kopolimer bileşimi <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. OH titreşim bantlarının kayması ile ölçülen hidrojen bağının farklı derecesi ile rastgele kopolimerlerin sentezinin olduğu FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Rastgele kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, Fox denklemindeki pozitif bir sapmadan dolayı artan DHPMA içeriği ile doğrusal olarak arttığı incelenmiştir. Hem homopolimerlerin hem de bunların rastgele kopolimerlerinin termal bozunması üzerinde çalışılmıştır. Sonuç olarak, PDHPMA ve kopolimerlerin suda çözünme davranışı, polimer zincirlerinin 15-62 nm boyut aralığında kümeler oluşturmaya güçlü bir eğilim gösterdiği dinamik ışık saçılması ile incelenmiştir. Kümeler içindeki etkileşimlerin türünün ve boyutunun kesinlikle kopolimer bileşimine bağlı olduğu sonucu çıkarılmıştır [29].

Brown ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada; mono-hidroksi ve mono-metoksi gruplu oligo(etilen glikol) metakrilatların (sırasıyla, HOEGMA ve MeOEGMA) atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yolu ile ve kontrollü polimerizasyon yolu ile polimerleşme fonksiyonlulukları ve düzlemsel yüzey özellikleri incelenmiştir.

Bu polimerizasyonlar için; başlatıcı yapısı, başlatıcı yoğunluğu, sıcaklık ve monomer oranlarının etkileri incelenmiştir. Üretilen fırça polimer yapılarının, doğal koşullarda saf protein adsorpsiyonuna yatkın temel inorganik substratlara karşı koyan taşıyıcı protein bulunduran yapılara sahip oldukları gözlenmiştir [30].

Abdollahi ve Sharifpour; başlatıcı olarak benzoil peroksitin (BPO) kullanıldığı benzen-d<sub>6</sub> çözeltisinde vinil asetat (VA) ve metil akrilatın (MA) serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonunu, on-line <sup>1</sup>H-NMR kinetik deneyleri ile 60°C'de çalışmışlardır. Komonomer karışımındaki bileşim kaymalarının, reaksiyonun ilerlemesiyle önemli olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla VA/MA sisteminin monomer reaktivite oranları, orta tam monomer dönüşümlerine göre farklı reaksiyon zaman aralıklarında kopolimer bileşimleri ve komonomer karışımı sonrasında elektronik işlem yoluyla sadece bir örnekten toplanan verilere göre hesaplanabilmiştir. Sonuçlar, bu sistem için bildirilen literatür verileri ile uyum içerisindedir. Burada sunulan yeni bir işlem ile hesaplanan monomer reaktivite oranlarının doğruluğunu gösteren reaksiyonun bir fonksiyonu olarak komonomer karışımı bileşimlerindeki teorik ve deneysel değişiklikler arasında iyi bir uyum geliştiği gözlenmiştir [31].

O'Leary ve Paul bu çalışmalarında; poli(n-alkil akrilat) kopolimer reaktivite oranlarını, çeşitli yan-zincir uzunluklarında (n 6 ile 22 arasında) değişen n-alkil akrilat monomerleri için belirlemişlerdir. İki grup kopolimer, %0-100 mol arasında değişen %25 mol aralıklarındaki monomer karışımlarından oluşmuştur. Her bir kopolimer sistemindeki monomerlerin belirlenen reaktivite oranlarına karşı düşük dönüşümlü kopolimerler ve homopolimerler üzerinde <sup>13</sup>C-NMR çalışmaları yapılmıştır. Burada incelenen tüm monomerler için reaktivite oranlarının yaklaşık olarak birbirine eşit olduğu tespit edilmiştir. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri, düşük dönüşümlü polimerlerin erime noktası, birleşme ısısı ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak geçirgenliği de dahil olmak üzere, polimerizasyon sırasında herhangi bir bileşimin oluşturduğu kayma nedeniyle dönüşümün bu özelliklerden bağımsız olduğunu göstermek için %100 dönüşümde oluşan kopolimerlerle karşılaştırılmıştır [32].

Touchal ve arkadaşları; saf polivinilpirolidon (PVP) ile karşılaştırıldığında film özelliğini ve polar çözeltilere karşı dayanıklılığını arttırmak amacıyla, amonyum

grupları ile oldukça büyük PVP sıraları birleştiren suda çözünür kopolimerler elde etmişlerdir. 3-(dimetilamino)propil-metakrilamit (DMA) ve 3-(metakrilamido)propil trimetilamoniyum metilsülfat (TMA) ile 1-vinil-2-pirolidonun (NVP) serbest radikal kopolimerizasyonu, suda çözünür bir başlatıcı olarak 4,4'-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) kullanılarak 68°C'de suda incelenmiştir. Düşük dönüşüm düzeylerinde (<10%) elde edilen kopolimer örnekleri, bu özel kopolimerler için kantitatif olarak elde edilememiştir. Dolayısıyla, orta dereceli dönüşümlerde elde edilen deneysel verilerden uygun reaktivite oranlarını belirlemek için, dönüşüm ile kopolimer bileşimindeki değişim için hesaplanan bir sayısal integrasyon modeli tercih edilmiştir. Reaktivite oranları (TMA-NVP sistemi:  $r_{TMA}=4.47$ ,  $r_{NVP}=0.038$ , DMA-NVP sistemi:  $r_{DMA}=5.67$ ,  $r_{NVP}=0.37$ ), metakrilamit monomerlerinin öncelikle birleşmesinin kuvvetli olduğunu kanıtlamıştır. Daha sonra reaktivite oranları, kopolimer sıra dağılımlarını tahmin etmek için kullanılmıştır. Oldukça büyük NVP sıralarının, orta dereceli dönüşümlerde düşük TMA veya DMA başlangıç içerikleri ile elde edilebileceği gösterilmiştir. Dahası, bu kopolimerler kolaylıkla polar çözücülere dayanıklı ve ısı kütleme ile hemen çapraz bağlanabilen filmler meydana getirmiştir [33].

Zhou ve arkadaşları; C ve B grubu arasındaki reaktivitelerin farkını dikkate alarak,  $A_2$  ve  $CB_2$  monomerlerinin kondensasyonundan oluşan çeşitli yapısal birimlerin ve monomerlerin değişimini kinetik mekanizma ile araştırmışlardır. Eğer C ve B gruplarının reaktivite oranı 200 ise, hesaplanan sonuçları teorik olarak açıklayan bir önceki çalışmalarda gözlenen deneysel veriler oldukça iyi sonuçlar vermiştir.  $A_2+CB_2$  tipi polimerizasyon için jelleşme kritik dönüşümü, reaktivite oranına bağlıdır. Düşük oran, daha önceki jelleşmede ortaya çıkmaktadır.  $A_2+B_3$  tip polimerizasyon ile karşılaştırıldığında  $A_2+CB_2$  tip polimerizasyon için jelleşmenin kaybolması, C grubunun B'ninkinden daha yüksek reaktiviteye sahip olmasına bağlıdır. Dallanma derecesinin analitik ifadesi de elde edilebilmektedir. Eğer C grubunun reaktivitesi B grubundan daha yüksek ve yerdeğiştirme etkisi ihmal edilirse, elde edilen hiperdallanmış polimerler için dallanma derecesinin değeri B gruplarının dönüşüm değerine eşittir ve 1'den 3/2'ye kadar değişen monomerlerin besleme oranları ile birlikte 0.5 sınırını aşabilir [34].

Lateulade ve arkadaşları; N-vinilkarbazol (A)/p-bromostiren (B) kopolimerlerini radikal kopolimerizasyon ile hazırlamışlardır. Bir refraktometre ve UV-vis spektrofotometre ile donatılmış boyut eleme kromatografisinin (SEC); kopolimerizasyonları takip eden ve monomer dönüşümlerini, kopolimer bileşimlerini, ortalama molekül ağırlıklarını, zamana bağlı polidispersite indekslerini belirleyen çok uygun bir teknik olduğu bulunmuştur. Monomer reaktivite oranları  $r_A$  (N-vinilkarbazol) ve  $r_B$  (p-bromostiren), Finemann-Ross (FR), ters Finemann-Ross (IFR), Kelen-Tüdos (KT) ve uygun eğri grafik yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Dört yöntem iyi bir uyum içindeydi ve kopolimer yapısında B'nin dahil edilmesi için bir tercihe neden olan  $r_A$  (0.55) ve  $r_B$  (12.3) için çok farklı değerlere yol açmıştır. Sonuçta, bu sonuçlar ile kopolimerin mikroyapısı üzerine başlangıç besleme etkisi tahmin edilmiştir [35].

Semsarzadeh ve Abdollahi; stiren (St) ve metil metakrilatın (MMA) atom transfer radikal yığın kopolimerizasyonunu, 90°C'de makrobaşlatıcı olarak triklorometil-sonlanmış poli(vinil asetat) telomeri ve katalizör sistemi olarak da CuCl/PMDETA varlığında gerçekleştirmişlerdir. Gravimetrik olarak izlenen toplam monomer dönüşümü ve orta derecedeki yüksek dönüşümde toplanmış ortalama kopolimer bileşimi,  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi ile belirlenmiştir. St ve MMA'nın reaktivite oranları; St ve MMA'nın geleneksel serbest radikal kopolimerizasyonu için literatür bilgileriyle iyi bir uyum içinde olan sırasıyla  $r_{St}=0.605\pm 0.058$ ,  $r_{MMA}=0.429\pm 0.042$  olan Kelen-Tüdos (KT) ve  $r_{St}=0.602\pm 0.043$ ,  $r_{MMA}=0.430\pm 0.032$  olan Mao-Huglin (MH) yöntemleriyle hesaplanmıştır. %95 ortak güven sınırı, tahmin edilen reaktivite oranlarının doğruluğunu değerlendirmek için kullanılmıştır. Sonuçlar, orta derecedeki yüksek dönüşümdeki kopolimer bileşimi kullanıldığında ATRP gibi kontrollü/canlı radikal polimerizasyon sisteminde elde edilen reaktivite oranlarının daha güvenilir olduğunu göstermiştir. Orta dereceli yüksek dönüşümdeki kopolimer bileşimiyle hesaplanan reaktivite oranlarının doğruluğunu gösteren toplam monomer dönüşümünün bir fonksiyonu olarak kopolimerdeki ve komonomer karışımındaki sapmalar, teorik ve deneysel bileşim arasında iyi bir uyum göstermiştir. Kopolimerdeki anlık kopolimer bileşim eğrisi ve komonomerlerin sayıca-ortalama sıra uzunluğu, kopolimerizasyon sisteminin bir rastgele kopolimer oluşturmaya meyilli olduğunu göstermiştir [36].

Kavaklı ve arkadaşları; N,N'-dipropiyonitril akrilamit (DPAAm) monomerini, akriloil klorür ile 3,3'-iminodipropiyonitrilin reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Bu monomer, 70°'de etanol çözeltisi içerisinde başlatıcı olarak AIBN'in kullanıldığı ve elde edilen % 77'lik bir dönüşüm ile polimerleştirilmiştir. Polimer, her bir monomer biriminde iki asılı amidoksim grubu içeren yeni bir polimer verecek şekilde hidroksilamin ile reaksiyona girmiştir. Nitril gruplarının amidoksim grubuna dönüşümü, FT-IR spektroskopisi ile takip edilmiştir. Poli(DPAAm) ve amidoksimlenen poli(DPAAm)'nin yapısı, amidoksimlemeyi daha fazla doğrulayan proton nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) ile karakterize edilmiştir [37].

Larraz ve arkadaşları bu çalışmalarında; akrilik asit ile birlikte radikal kopolimerizasyon reaksiyonunda Triton X-100 (MT)'den türetilen ampifilik karakter ile yeni bir metakrilik makromonomerinin reaktivitesinin tahmini ile uğraşmışlardır. Makromonomerin reaktivite oranını tahmin etmek için iki yöntem tarif edilmiştir. Birincisi, komonomerlerden birinin çok fazla aşırı miktarı ile sistemler için de geçerli Jaacks denkleminin kullanımını içerir ve  $r_{AA}=0.31$  sonucuna yol açmaktadır. İkinci yöntem, makromonomerin kimyasal yapısını üreten düşük molekül ağırlıklı bir model monomeri kullanılmıştır. Mayo ve Lewis tarafından öne sürülen terminal modelin açıkladığı kopolimerizasyon denkleminin entegre bir formuna MTm-AA sisteminin deneysel verilerinin bir doğrusal olmayan bağlantıdan reaktivite oranı değerleri  $r_{MTm}=2.5$  ve  $r_{AA}=0.30$  olarak verilmiştir. Metakrilik çift bağ reaktivitesinin, iki tahminden elde edilen sonuçlara göre poli(oksietilen oksit) zincir uzunluğu tarafından etkilenmediği gösterilmiştir. Yerinde monomer tüketimini izlemek için dolayısıyla her iki yaklaşımda da kopolimerizasyon reaksiyonu sürecini takip etmek için kantitatif <sup>1</sup>H-NMR analizi kullanılmıştır [38].

Patel ve arkadaşları; 2,4-diklorofenil metakrilat (2,4-DMA) monomerine dayalı metakrilatı, etanol içerisinde metakriloil klorür ile 2,4-diklorofenolün (2,4-DP) reaksiyonundan sentezlemişlerdir. Serbest radikalle başlatılan metil akrilat (MA) ile 2,4-DMA'nın kopolimerizasyonu, 70 °C'de toluen çözeltisi içerisinde başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitrilin (AIBN) kullanıldığı farklı monomer besleme oranları ile gerçekleştirilmiştir. 2,4-DMA monomeri, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektral çalışmalarıyla karakterize edilmiştir. Kopolimerler IR-spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. UV

spektrumları ile belirlenen kopolimer bileşimi, Finemann-Ross ve Kelen-Tudos lineerizasyon yöntemlerini kullanan reaktivite oranlarının belirlenmesine yol açmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıklarının ( $M_w$  ve  $M_n$ ) ve polidispersite indeksinin belirlenmesinde, Jel Geçirgenlik Kromatografisi kullanılmıştır. Polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerlerdeki 2,4-DMA'nın mol kesrinin artmasıyla kopolimerlerin termal kararlılığının arttığını ortaya çıkarmıştır. Hazırlanan homo ve kopolimerler; bakterilere, mantarlara ve mayalara karşı antimikrobiyal etkinlikleri nedeniyle test edilmiştir [39].

Vijayanand ve arkadaşları; yeni metakrilik monomer olan 3,5-dimetoksifenil metakrilatı (DMOPM), katalizör olarak trietilamin varlığında metakriloil klorür ile etil metil keton (EMK) içerisinde çözülmüş 3,5-dimetoksifenolün reaksiyonundan sentezlemişlerdir. Glisidil metakrilat (GMA) ile DMOPM'nin homopolimer ve kopolimerleri, serbest radikal başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı  $70\pm 1^\circ\text{C}$ 'de EMK çözeltisi içerisinde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Kopolimerizasyon davranışı, beslemede 0.15-0.9 arasında değişen DMOPM'nin mol kesirleri ile geniş bir bileşim aralığında çalışılmıştır. Homopolimer ve kopolimerler; FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Çözünürlüğü, çeşitli polar ve apolar çözücülerde test edilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite indeksleri, jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı DMOPM içeriğindeki artış ile artmıştır. Polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerin termal kararlılığının DMOPM içeriği ile arttığını göstermiştir. Kopolimer bileşimi,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları; Fineman-Ross ( $r_1=0.520$ ,  $r_2=2.521$ ), Kelen-Tudos ( $r_1=0.629$ ,  $r_2=2.554$ ) ve genişletilmiş Kelen-Tudos ( $r_1=0.600$ ,  $r_2=2.502$ ) yöntemleri gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla belirlenmiştir [40].

Selvamalar ve arkadaşları; yeni fonksiyonel metakrilik monomer olan 4-benziloksikarbonilfenil metakrilatı (BCPM), trietilamin varlığında metakriloil klorür ile etil metil keton (EMK) içerisinde çözülmüş benzil-4-hidroksibenzoat'ın reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. BCPM ve glisidil metakrilatın (GMA) farklı ilerleme bileşimlerinden, başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı  $70\pm 1^\circ\text{C}$ 'de



EMK çözeltilisinde serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerler sentezlenmiştir. Kopolimerler FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Polimerlerin polidispersite indeksleri, disproporsiyonlaşma ile zincir sonlanması için güçlü bir eğilim gösteren jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığının, kopolimerde BCPM'in mol kesrindeki artış ile arttığı bulunmuştur. Hava atmosferinde yapılan kopolimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerde BCPM içeriğindeki artış ile termal kararlılığın arttığını ortaya çıkarmıştır. Polimerlerin çözünürlüğü, çeşitli polar ve apolar çözücülerde test edilmiştir. Kopolimer bileşimleri, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları; Fineman-Ross, Kelen-Tüdös, genişletilmiş Kelen-Tüdös ve bir bilgisayar programı RREVM kullanılarak doğrusal olmayan bir sabit hata modeli yöntemi gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla belirlenmiştir. Poli(BCPM-ko-GMA)'a dayalı yapıştırıcılar deri üzerine uygulanmak için hazırlanmıştır ve bunların 50 ve 70°C'de soyulma gücü belirlenmiştir [41].

Neugebauer yaptığı bu çalışmada; poli(etilen oksit) (PEO) yan zincirleri ile aşı kopolimerleri, metakrilat grubuyla fonksiyonlandırılan PEO makromonomeri ile N,N'-dimetil akrilamitin (DMAA) atom transfer radikal kopolimerizasyonu (ATRP) ile hazırlamıştır. Reaksiyonlar, 70°C ile 30°C'de organik çözücülerde CuBr/HMTETA veya CuCl/Me<sub>6</sub>TREN katalizör/ligant komplekslerinin varlığında alkil halojenürler tarafından başlatılmıştır. 1.1-1.4 aralığındaki molekül ağırlığı dağılımı ve omurgada 100'e kadar tekrarlanan birimleri oluşturan polimerizasyon derecesi ile iyi tanımlanmış aşı kopolimerler elde edilmiştir. PEO metakrilatın reaktivite oranı, anlık eğimi ile verimli DMAA kopolimerlerine göre daha yüksektir. Kristal özellikleri oluşturan PEO'nin (n<sub>EO</sub>=23) uzun zincire sahip makromonomerinin başlangıcı iken, kısa PEO zincirleri (n<sub>EO</sub>=5) ile DMAA/PEO kopolimerleri için amorf yapı gözlenmiştir [42].

Jerca ve arkadaşları; poli(oksazolin) ve poli(oksazolin-ko-metil metakrilat)'larda bir yan zincire azo-parçası bağlayarak yeni polimerik yapılar sentezlemişlerdir. Polimer benzeri dönüşüm için, oksazolin halkasına karboksil grubunun ilavesiyle yüksek halka açılma etkisinin avantajı görülmüştür. Komonomerlerin besleme oranı,

70°C’de asetonitrilde metil metakrilat ile 2-izopropenil-2-oksazolinin bir istatistiksel kopolimerizasyon eğilimi ortaya koyarken; bir integral yöntemi kullanan kinetik işlem, ürünlerin bileşimini kontrol etmeye olanak sağlamıştır. Elementel analiz ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi, yan zincir kopolimerleri ve her iki yüzey için neredeyse aynı bileşim verisi sağlamaktadır. UV spektroskopisi, oksazolin halkasına 4-(4-hidroksi-3,5-dimetilfenilazo) benzoik asitin kantitatif katılmasıyla sürdürülmüştür. Değiştirilmemiş kopolimerler 371°C’ye kadar, renkli olanları ise 302°C’ye kadar iyi bir termal kararlılık göstermiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla yüzeyler için 141.5-177.5°C ve modifiye edilmiş kopolimerler için 153.8-200.9°C arasında değişmektedir. Ön incelemeler, azo-parçaları taşıyan tüm kopolimerler için floresans özelliği taşıdığını göstermiştir [43].

Nanjundan ve arkadaşları; metakrilik monomer olan 4-benzoilfenil metakrilatı (BPM), trietilamin varlığında metakriloil klorür ile metil etil keton (MEK) içerisinde çözülmüş 4-hidroksi benzofenonun reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Glisidil metakrilat ile BPM’in homopolimer ve çeşitli kopolimerleri, başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı 70±1°C’de MEK çözeltisi içerisinde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Homopolimer ve kopolimerler; FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenen kopolimerlerin molekül ağırlığı ( $M_w$  ve  $M_n$ ) ve polidispersite indeksleri, beslemede GMA’nın mol kesri yüksek olduğunda radikal rekombinasyonu ile zincir sonlanmasının baskın olduğu gözlenmiştir. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının, BPM içeriğindeki artış ile arttığı gözlenmiştir. Kopolimerlerin termal kararlılığının, BPM içeriğindeki artış ile arttığı gözlenmiştir. Kopolimer bileşimi <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları; Fineman-Ross ( $r_1=1.490$ ;  $r_2=0.824$ ), Kelen-Tudos ( $r_1=1.411$ ;  $r_2=0.712$ ), genişletilmiş Kelen-Tudos ( $r_1=1.437$ ;  $r_2=0.707$ ) gibi lineer yöntemlerin uygulamalarıyla ve bunun yanı sıra bir bilgisayar programı RREVM ( $r_1=1.364$ ;  $r_2=0.69$ ) kullanılan doğrusal olmayan bir sabit hata modeli (EVM) yöntemiyle belirlenmiştir. GMA içeriği %56, %41 ve %28 olan kopolimerler, kloroformda dietanolamin ile kürlenerek yapıştırıcılar yapmak için seçilmiştir. İşlenen reçineler, 50°C ve 90°C’de deri-deri bağı üzerinde yapışma özellikleri için test edilmiştir.

50°C’de işlendiğinde iyi bir yapıştırıcı davranışı sergileyen reçinenin, sırasıyla 0.73, 0.58 ve 0.30 N/mm maksimum soyulma gücü gösterdiği bulunmuştur [44].

Taghizadeh ve arkadaşları; N-vinilpirolidon (VP) ve vinil asetatın (VA) berrak sulu çözeltisi biçimindeki homojen kopolimerlerini, başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril kullanarak izopropanol çözeltisinde serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Kopolimerler FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve element analizi çalışmalarıyla karakterize edilmiştir. Monomerlerin reaktivite oranları; yüksek dönüşümlerdeki genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemiyle, <sup>1</sup>H-NMR ve element analizi çalışmalarından elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Homojen kopolimerdeki VP ve VA’nın reaktivite oranlarının, heterojen kopolimerdekinden çok farklı olduğu gözlenmiştir. Daha fazla bilgi, kopolimerler için sıralı uzunluk dağılımı bulunarak elde edilmiştir [45].

Fernandez-Monreal ve arkadaşları; 3 mol.L<sup>-1</sup> N,N'-dimetilformamit (DMF) çözeltisinde 2-hidroksietil metakrilat ve tert-bütül akrilatın 50°C’de radikal kopolimerizasyonunu, geniş bir dönüşüm aralığında molekül içi ve moleküller arası yapıların değişimini tahmin etmek amacıyla monomer besleme bileşimlerini analiz etmişlerdir. Bunu gerçekleştirmek için, koizotaktik ve istatistiksel parametrelerle birlikte daha önce elde edilen monomer reaktivite oranlarını kullanmışlardır. Tam dönüşümde her monomer için genel kopolimerizasyon hız katsayıları ve bireysel monomer dönüşümleri de elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, Mayo-Lewis uç modelinin (MLTM) tüm komonomer besleme bileşimleri için tam dönüşüm aralığı boyunca kusursuz bir tahmin sağladığı sonucuna varılmıştır [46].

Harwood bu çalışmasında; tam eşitlikleri ve çeşitli bilgisayar programlarını, monomerlerden birinin konsantrasyonu sabit kaldığında yüksek dönüşüme kayan kopolimerizasyonlarda kullanılan çalışmalar için geliştirmiştir. Basit ACSL (R) ve DESIRE (R) programları, böyle kopolimerizasyonların simülasyonu için tanımlanmıştır ve çıktıları, böyle kopolimerizasyon sistemleri için monomer reaktivite oranlarının değerlendirilmesiyle geliştirilen programları ve prosedürleri test etmek için kullanılmıştır. Kopolimer denkleminin entegre bir formuna dayalı Excel (R) ve Fortran programları; başlangıç monomer bileşimleri, kopolimer bileşimleri ve (B) reaksiyonunda ikinci monomerin kesirleri hakkındaki bilgiden

monomer reaktivite oranlarını değerlendirmek için geliştirilmiştir. Bu verilerden monomer reaktivite oranlarını değerlendirmek için bir grafiksel prosedür de geliştirilmiştir. Bir monomer konsantrasyonu sabit kaldığında yüksek dönüşümdeki kopolimerizasyonun geçerli olacağı kopolimerlerdeki monomer sıralı dağılımları ile ilgili bilgileri hesaplamak için geliştirilen bir önceki program böylece değiştirilmiştir [47].

Braun ve Meyer bu çalışmalarında; yüksek dönüşümde serbest radikal kopolimerizasyonu sırasında rastgele kopolimerlerin faz ayrılmasını incelemişlerdir. Kopolimerizasyon işlemi sırasında yüksek etkili termoplastikleri yerinde hazırlamak amacıyla dikkatler; elastomerik homopolimerlerin formundaki bileşenler daha az reaktif iken, daha reaktif termoplastiklerin bir formu olan komonomerlerdeki sistemlerde odaklanmıştır. (A,B), (AN,EA), (AN,VA), (CHMA,MA) ve (S,BA) çalışılan sistemlerdir. (AN: akrilonitril, EA: etilakrilat, VA: vinilasetat, CHMA: sikloheksil metakrilat, MA: metilakrilat, S: stiren, BA: bütüilakrilat.) Bu kopolimerler, farklı radikal reaktivite oranlarına ve kullanılan besleme bileşimine bağlı olarak değişen bileşimde heterojenlik göstermektedir. Kesirli dönüşüme bağlı anlık kopolimer bileşimi eğrileri ve kimyasal bileşim dağılım fonksiyonları, çeşitli sistemler için hesaplanmıştır. Buna ek olarak, aynı monomer çiftinden (A,B) fakat farklı bileşimde elde edilen düşük dönüşümlü  $A(x)B(1-x)$  ve  $A(y)B(1-y)$  kopolimerlerine karşılık gelen karışabilirlik diyagramları yüksek sıcaklıklarda kaydedilmiştir. Faz ayrımı, ışık mikroskopisi ve dökme filmler kullanılarak diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile tespit edilmiştir. Kopolimerizasyonun asıl aşamasına bağlı olarak bir faz ayrımı başlangıcı kaydedilmiştir. Faz ayrımı başlangıcında kopolimerlerin bileşimi, düşük dönüşümlü kopolimer karışımlarının karışabilirliği ile karşılaştırılmıştır. Kopolimerizasyon sırasında faz ayrımı başlangıcının tatmin edici bir tahmini sunulmuştur [48].

Ziaee ve Nekoomanesh; azaltılmış basınç altında toluen çözeltisinde 80 °C'de stiren ve bütüil akrilat monomerlerinin serbest radikal kopolimerizasyonunda düşük ve yüksek dönüşümler için monomer reaktivite oranlarını belirlemişlerdir. Bu makalede düşük dönüşüm için Mayo-Lewis, Finemann-Ross, ters Finemann-Ross, Kelen-Tudos, genişletilmiş Kelen-Tudos, Tidwell-Mortimer ve Mao-Huglin yöntemleri;

yüksek dönüşüm için genişletilmiş Kelen-Tudos ve Mao-Huglin yöntemleri  $r(S)$  ve  $r(B)$  hesaplanmasında kullanılmıştır. % 15'in altındaki dönüşümler için kullanılan Mao-Huglin yönteminde stiren ve bütül akrilat için monomer reaktivite oranları değerleri sırasıyla 0.887 ve 0.216 olarak hesaplanmıştır. % 15'ten büyük dönüşümler için bu değerler sırasıyla 1.006 ve 0.232 olarak bulunmuştur. Buna ek olarak; ikinci-mertebe Markov reaksiyonundan hesaplanan reaktivite oranları, birinci-mertebe Markov reaksiyonu kullanılarak hesaplanan reaktivite oranları ile karşılaştırılmıştır [49].

Czerwinski bu çalışmada; sayısal integrasyon yöntemini, basitleştirilmiş sondan bir önceki modele göre ( $r(2)=0$  ile sistemler) göreceli reaktivite oranlarını belirlemek için geliştirmiştir. Bu yöntem, sıfır dönüşüm düzeyi için kopolimer bileşiminin hesaplanmasını sağlamıştır. Bu prosedür, Walling-Briggs yöntemini doğrulamak için kullanılmıştır. Bu amaçla stiren/metil  $\alpha$ -siyanosinamat monomer sistemi için literatür verisi, her iki yöntem açısından değerlendirilmiştir. Beslemede ( $[M-2]>0.60$ ) artan M-2 mol kesri ile sayısal prosedürden Walling-Briggs yönteminin, düşük dönüşüm seviyelerinde bile % 1 - % 3'e ulaşan, sapmaları artmıştır. Bu, teorik değerlendirmeler ile kabul edilmiştir. Sayısal integrasyon yönteminden elde edilen sıfır dönüşüm için hesaplanan kopolimer bileşimi bundan başka, doğrusal bir Kelen-Tudos yöntemi vasıtası ile göreceli reaktivite oranlarını belirlemek için kullanılmıştır. Ağırlıkça % 23 dönüşüme kadar, her iki integrasyon yöntemi bakımından belirlenen kopolimer bileşimleri kullanılarak elde edilen parametreler arasında hiçbir önemli fark bulunmamıştır [50].

Smirnova ve arkadaşları; orta ve yüksek dönüşümlerde vinil asetat ile birlikte akrilonitril ve vinilpirolidon ile stirenin kopolimerizasyonunda, monomer tükenme oranları arasındaki oranı başlatıcı konsantrasyonu ile kontrol etmişlerdir. Bazı durumlarda, düşük dönüşümlerde belirlenen  $r(1)$  ve  $r(2)$  reaktivite oranlarının etkisi bakımından dönüşüme karşı mevcut monomer besleme bileşiminin grafikleri açıklanabilmiştir. % 30, % 50 ve % 70 dönüşümlerde stiren-metakrilik asit kopolimeri için bileşimin dağılımı, kopolimer heterojenliğine yol açan tek faktörün dönüşüm olduğu varsayılarak beklenenden önemli oranda daha geniştir. % 15 ve % 50 dönüşümlerdeki kopolimer kesirlerinin molekül ağırlıkları ve bileşimi hakkındaki

verilerin, düşük dönüşümlerde elde edilen kopolimer için benzer şekilde daha önce oluşturulan genel bir ilişki ile ilgili olduğu gözlenmiştir. Keşfedilen etkiler monomerlerin öncelikli emilimi ile açıklanmıştır. Yüksek dönüşümlerdeki kopolimerizasyonda bir model işlemi olarak öncelikli emilim tartışılmıştır [51].

Catalgılız ve Gız bu çalışmalarında; kopolimerizasyon reaksiyonlarında doğrusallaştırılmış reaktivite oranlarını belirleme yöntemlerinin doğruluğu üzerine bileşim kaymasının etkisini hesaplamışlardır. Reaktivite oranları büyük ölçüde farklı olduğunda, % 5 kaymanın bile çok düşük bir dönüşümde bu yöntemlerle bulunan oranlarda büyük hatalara neden olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte başlangıç ve son monomer oranlarının uygun bir ortalamasının kullanılmasıyla bileşim kaymasının neden olduğu hatalar önemli ölçüde azaltılabilmektedir, böylece ortalama ile bu doğrusallaştırılmış yöntemler orta dereceli (% 30-50) dönüşümlerde güvenle kullanılabilmiştir [52].

Zaldivar ve arkadaşları; 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) tarafından başlatılan N-vinil piperidon ile furfuril metakrilatın serbest radikal kopolimerizasyonu üzerine reaksiyon koşullarının ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. N,N'-dimetilformamit (DMF) çözeltisinde AIBN moleküllerinin 50 °C'de termal ayrışmasıyla veya yığın halinde 0 ve 40°C'de fotokimyasal yollarla başlama adımı aşılmıştır. Monomer karışımının iki farklı bileşimi için dönüşüm ile kopolimer zincirlerinin ortalama bileşim değişimi ( $f(F)_O=0.02$  ve  $0.50$ ), klasik bir entegre kopolimerizasyon denkleminde analiz edilmiştir. Bu çiftin reaktivite oranları ( $r(F)=3.92$  ve  $r(P)=0.004$ ) çok farklı olduğundan, basitleştirilmiş bir yaklaşım olarak entegre Skeist denklemi önerilmiştir. Farklı deneysel koşullar altında elde edilen deneysel verilere uygun olan yeterli derecede teorik tahminlerin, farzedelim ki reaksiyon ortamı (çözelti veya yığın) veya başlama tekniği (termal veya fotokimyasal), farklı dönüşümlerdeki kopolimer zincirlerinin ortalama bileşimini etkilediği görülmüştür. Bununla birlikte; kopolimer zincirlerinin toplam bileşiminin değişiminin, dönüşüm derecesiyle monomer karışımının başlangıç bileşimine karşı çok hassas olduğu gözlenmiştir. Buna ek olarak, kopolimerizasyonun ortalama hızının aynı zamanda besleme bileşimine bağlı olduğu görülmüştür [53].

Yılmaz ve Kucukyavuz; stiren ve 4-vinilpiridin monomerlerinin 80 °C'de toluen çözeltilisinde serbest-radikal kopolimerizasyonundaki monomer reaktivite oranlarını, azaltılmış basınç altında düşük ve yüksek dönüşümler için belirlemişlerdir. Bu amaçla; Finemann-Ross, Kelen-Tudos, genişletilmiş Kelen-Tudos ve Mayo-Lewis yöntemleri kullanılmıştır. Genişletilmiş Kelen-Tudos yöntemi, en güvenilir yöntem olarak bulunmuştur. Bu yöntemin kullanılmasıyla, % 20'nin altındaki dönüşümlerde 4-vinilpiridin ve stiren için sırasıyla monomer reaktivite değerleri  $0.700 \pm 0.005$  ve  $0.335 \pm 0.001$  olarak hesaplanmıştır. % 20'nin üzerindeki dönüşümlerde bu değerlerin sırasıyla  $0.538 \pm 0.004$  ve  $0.277 \pm 0.001$ 'e kadar azaldığı bulunmuştur [54].

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

**Monomerler:** N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAM) ( Literatür bilgilerine göre laboratuarda hazırlanmıştır [37]. ), Metil metakrilat (MMA) (Merck), Etil metakrilat (EMA) (Merck), n-bütül metakrilat (n-BuMA) (Merck).

**Diğer Kimyasallar:** İminodiasetonitril (Merck), Metakriloil klorür (Fluka), Trietilamin (Merck).

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

**Kurutucular:** Magnezyum sülfat (MgSO<sub>4</sub>) (Acros), Kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>).

**Çözücüler:** 1,4-dioksan (Merck), Aseton (Merck), Dietileter (Merck), %5'lik NaOH (Merck) ve KOH (Merck) çözeltileri, NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform).

**Çöktürücüler:** n-hekzan (Merck), Destile su, Etanol (Merck), Metanol (Merck).

**İnert Gaz:** Argon gazı.

### 5.2. 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 <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrofotometresi (Sakarya Üniversitesi)
- Mattson-1000 FT-IR spektrofotometresi (Sakarya Üniversitesi)
- Renishaw Raman spektroskopisi (Bozok Üniversitesi)
- DSC SETARAM DSC-131 (Bozok Üniversitesi)
- LECO-932 CHNS-O elementel analiz cihazı (Bozok Üniversitesi)
- Büchi R 110 Rotary Evaporator
- Elektro-mag su banyosu



- Elektro-mag etüv
- Heidolph MR Hei-Standard Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı
- Desikatör

### 5.3. 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-DSC ) 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  $\text{cm}^{-1}$  aralığı taranarak elde edilmiştir.

NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgiler edinilmiştir. Polimer moleküllerinin  $\text{CDCl}_3$ 'te çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumlanmasında NMR korelasyon tabloları, bazı yardımcı kitap ve çeşitli literatür bilgilerinden faydalanılmıştır.

DSC ölçümleri için 5-20 mg arasında polimer örnekleri alüminyum kroze içerisinde cihaza yerleştirildi ve 20-300  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında 20  $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızıyla  $\text{N}_2$  atmosferi altında yumuşama sıcaklıkları belirlendi.

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

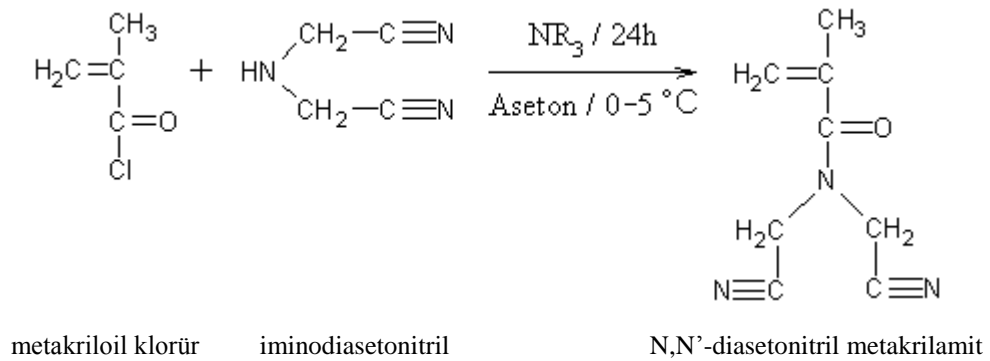
#### 5.4. Reaksiyonda Kullanılan Monomerin ve Başlatıcının Saflaştırılması

**Ticari Monomerlerin Saflaştırılması:** % 5'lik baz çözeltisi (NaOH veya KOH) ile yeteri kadar metil, etil ve n-bütül metakrilat monomerleri yıkandı. Hidrokinonu uzaklaştırılan monomerler üzerine susuz MgSO<sub>4</sub> 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 (Verim % 74).

#### 5.5. N,N'- diasetonitril metakrilamit (DAMAAM) Monomerinin Sentezi, Homopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

24 gram (0.25 mol) iminodiasetonitril ve 104 mL (0.75 mol) trietilamin 250 mL aseton içerisinde çözüldü. Daha sonra karışım mekanik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş buz banyosuna (0-5 °C) alındı. Buz banyosu üzerindeki karışıma damlatma hunisi yardımıyla 24 mL (0.25 mol) metakriloil klorür damla damla eklendi. Reaksiyon çeker ocak içerisinde 24 saat devam ettirildi.

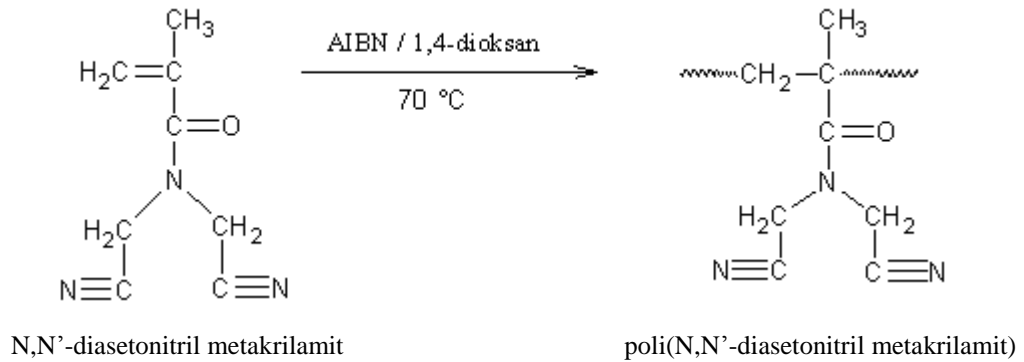


**Şekil 5.1.** DAMAAM monomerinin sentezi.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra süzülerek tuz kısmından ayrıldı. Süzüntü destile su ve dietileter (Hacimce 250/750 mL) karışımı ile üç defa ekstrakte edilerek su kısmı atıldı. Eter fazındaki kısım koyu renkli bir şişeye alınarak üzerine susuz MgSO<sub>4</sub> ilave

edildi ve karışımdaki suyun uzaklaşması için 24 saat bekletildi. 24 saatin sonunda karışım süzülerek rotavapor yardımıyla çözücülerinden uzaklaştırıldı. Monomer önce yoğun viskoziteli sıvı şeklinde elde edildi. Bir süre sonra kendiliğinden katılaştı ve açık havada kurumaya bırakıldı (Verim % 87).

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 24 saat bekletildi. Oluşan homopolimer n-hekzan içerisinde çöktürülerek süzüldü ve kurumaya bırakıldı.

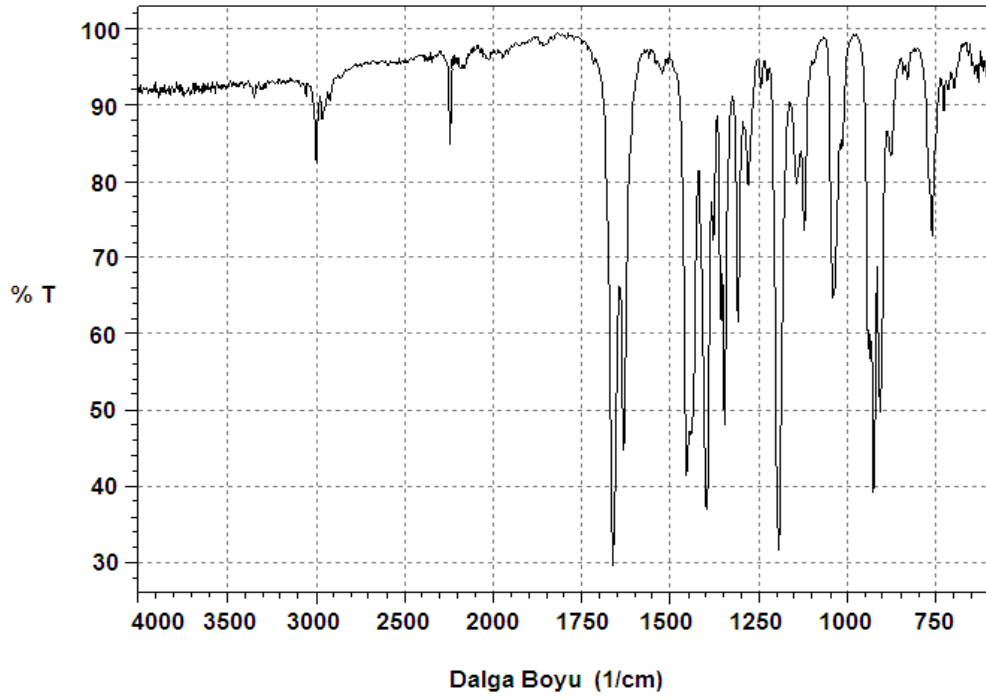


**Şekil 5.2.** DAMAAM monomerinin homopolimerizasyonu.

### 5.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon

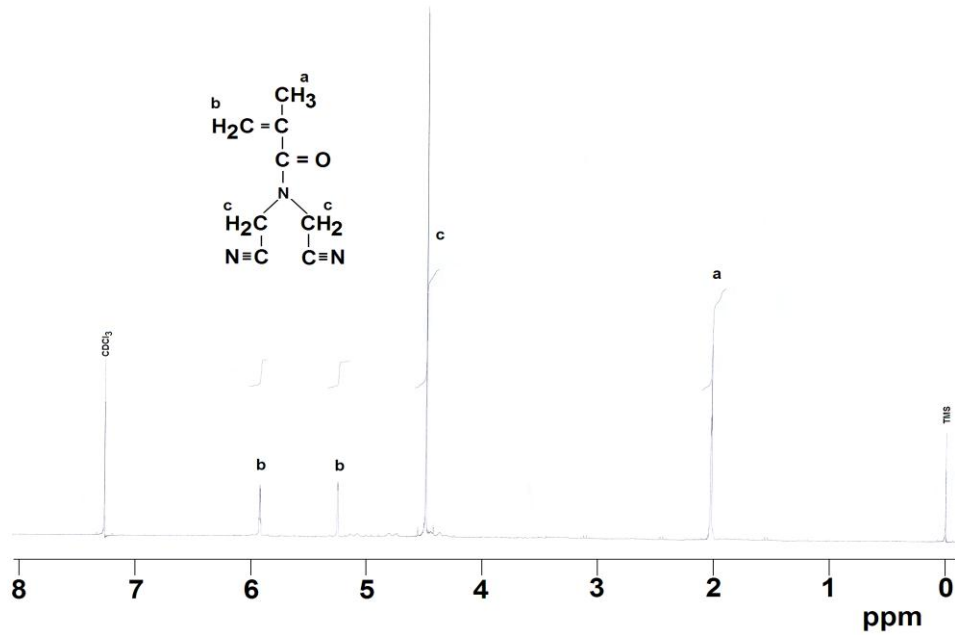
Elde edilen monomer ve homopolimerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve Raman spektroskopileri ile karakterize edildi.

DAMAAM monomerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.3'te verildi. Şekil 5.3'teki spektrum incelendiğinde alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri ~2900-3000 cm<sup>-1</sup>'de, C-H eğilme titreşimleri ~1400-1450 cm<sup>-1</sup>'de, C≡N gerilme titreşimleri ~2250 cm<sup>-1</sup>'de, amit karboniline ait C=O piki ~1670 cm<sup>-1</sup>'de, C-N gerilme titreşimi ~1200 cm<sup>-1</sup>'de, alken yapısından kaynaklanan C=C titreşimi ~1630 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi.



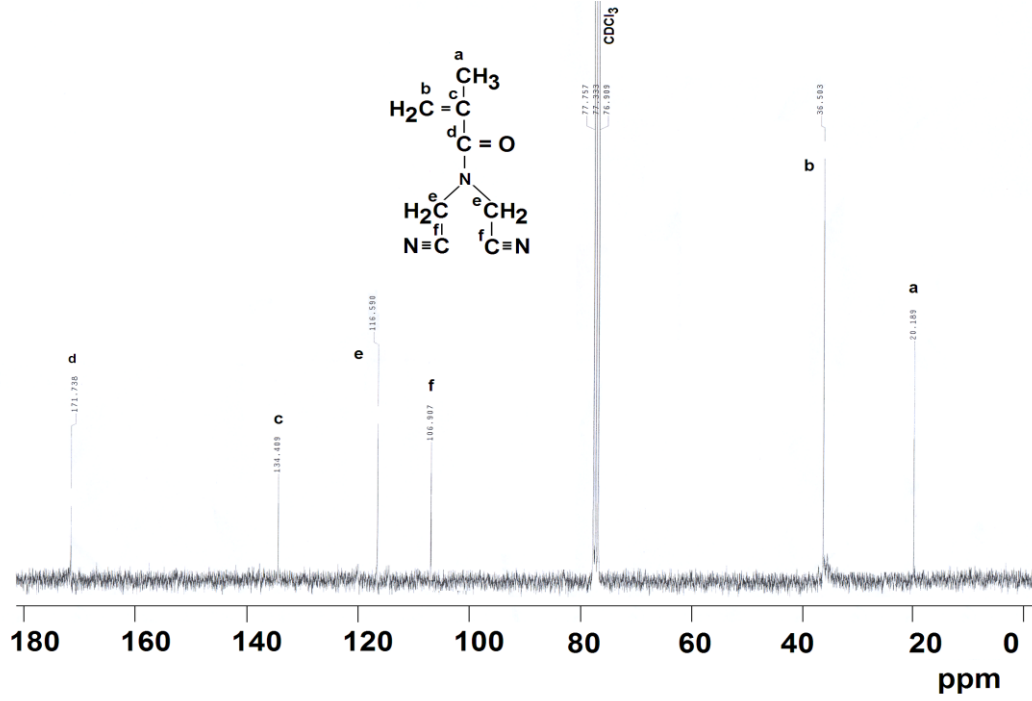
Şekil 5.3. DAMAAm monomerinin FT-IR spektrumu.

DAMAAm monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.4'te verildi. Spektrumda 2 ppm'de metil protonları, 4-6 ppm arasındaki değerlerde metilen protonları gözlemlendi.



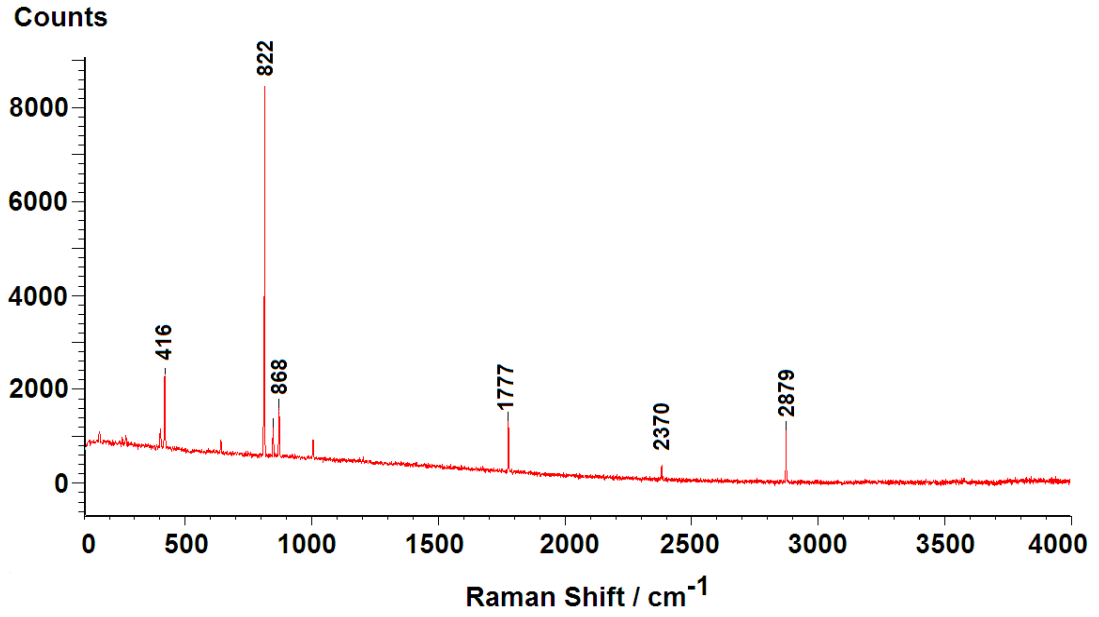
Şekil 5.4. DAMAAm monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

DAMAAm monomerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 5.5’de verildi. Spektrumda a ve b pikleri alkil karbonları; c, e, f pikleri alken karbonları; d ise amit karbonudur.



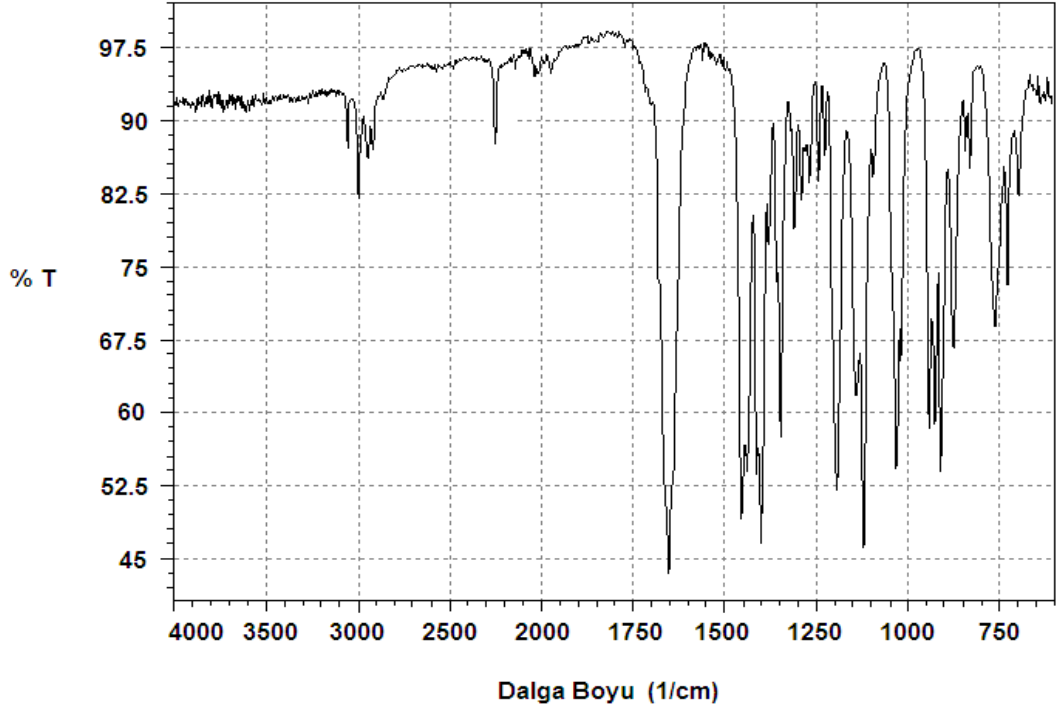
Şekil 5.5. DAMAAm monomerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

DAMAAm monomerinin Raman spektrumu Şekil 5.6'da verildi. Spektrum incelendiğinde torsiyon hareketleri  $416\text{ cm}^{-1}$ 'de, monomer yapısından kaynaklanan C=C titreşimleri  $822\text{ cm}^{-1}$ 'de, C≡N titreşimleri  $2370\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-H gerilme titreşimleri  $2879\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-N gerilme titreşimleri  $868\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=O amit karbonil titreşimi  $1777\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.



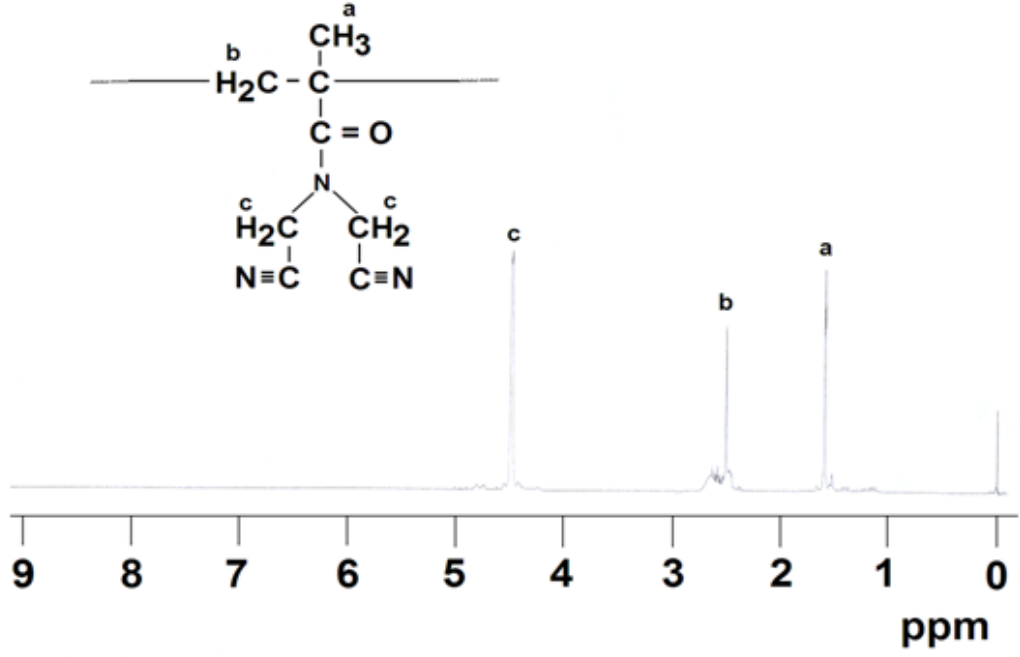
Şekil 5.6. DAMAAm monomerinin Raman spektrumu.

Elde edilen poli(DAMAAM) homopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.7’de verildi. Şekildeki spektrum incelendiğinde; alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri  $\sim 2900-3050\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-H eğilme titreşimleri  $\sim 1400-1450\text{ cm}^{-1}$ ’de,  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimleri  $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ ’de, amit karboniline ait  $\text{C}=\text{O}$  titreşimi  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-N gerilme titreşimi  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi.



Şekil 5.7. Poli(DAMAAM) homopolimerinin FT-IR spektrumu.

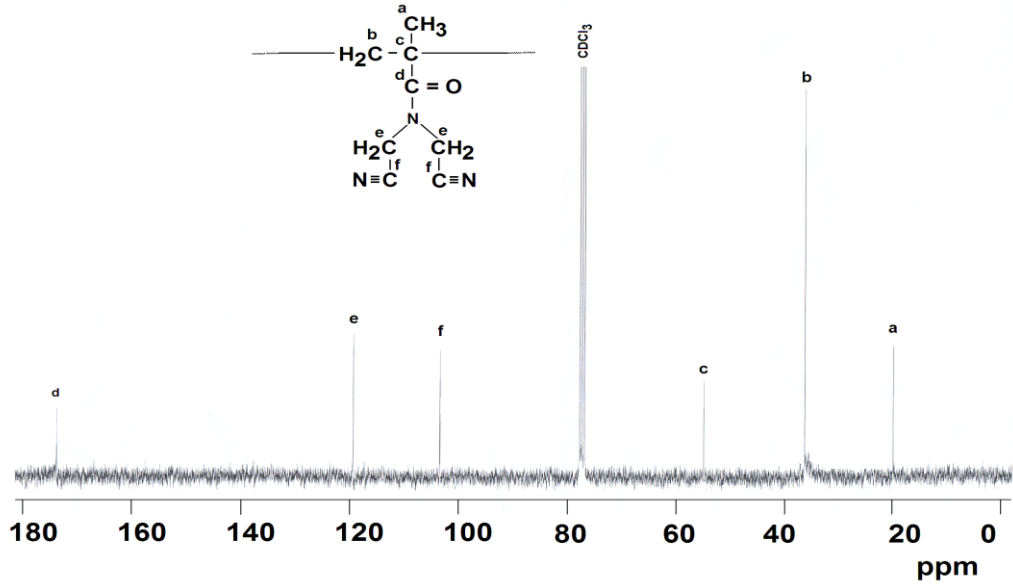
Poli(DAMMAm) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.8’de verildi. Spektrumda; a metil protonları, b ve c ise metilen protonlarının pikleridir.



Şekil 5.8. Poli(DAMAAm) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

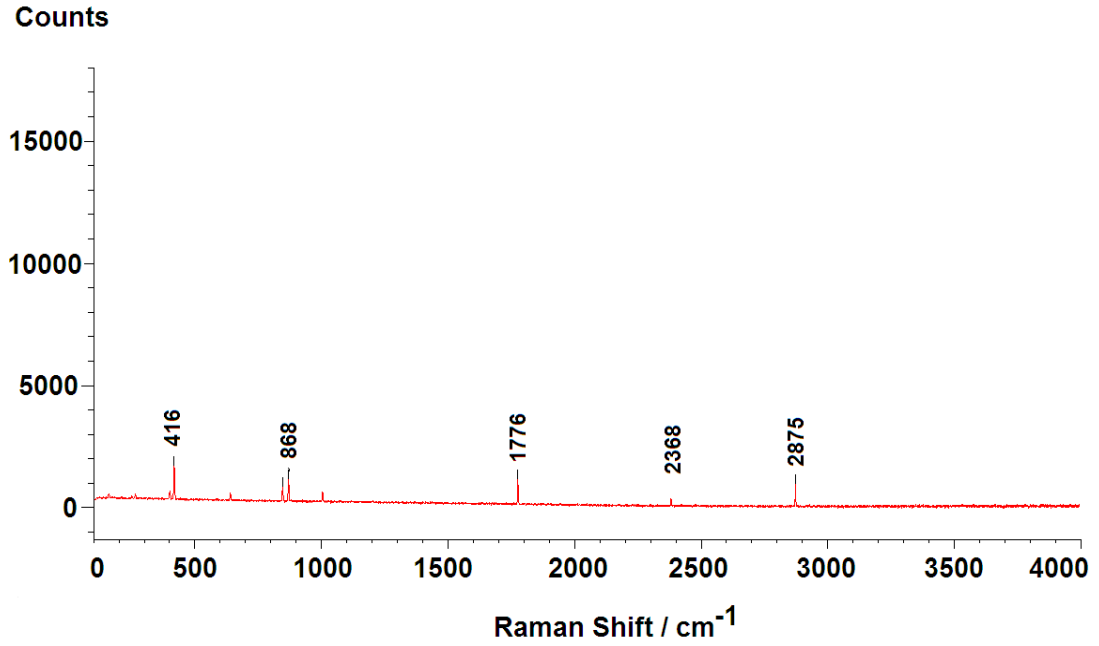


Poli(DAMMAm) homopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 5.9'da verildi. Spektrumda amit karbonili ( $\text{C}=\text{O}$ ) 170-180 ppm arasında, alifatik yapıdaki a, b ve c karbonları 10-60 ppm arasında,  $-\text{CH}_2$  pikleri  $\sim 120$  ppm'de, nitril karbonları ise 100-110 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 5.9. Poli(DAMAAm) homopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

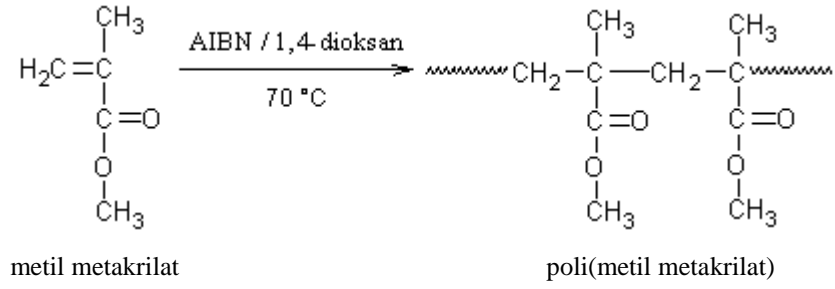
Poli(DAMMAm) homopolimerinin Raman spektrumu Şekil 5.10'da verildi. Spektrumda C≡N titreşimleri 2368 cm<sup>-1</sup>'de, C-H gerilme titreşimleri 2875 cm<sup>-1</sup>'de, amit yapısından kaynaklanan C=O titreşimi 1776 cm<sup>-1</sup>'de, amit yapısından kaynaklanan C-N titreşimleri 868 cm<sup>-1</sup>'de ve torsiyon hareketleri de 416 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi.



Şekil 5.10. Poli(DAMMAm) homopolimerinin Raman spektrumu.

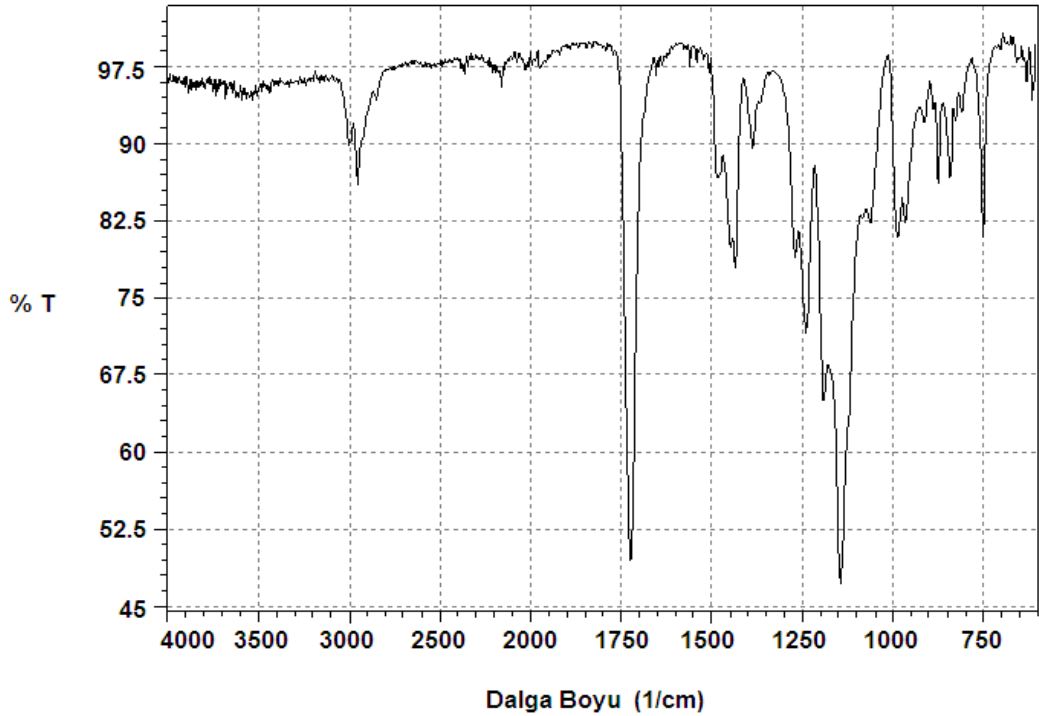
### 5.6. Metil metakrilat (MMA), Etil metakrilat (EMA) ve n-bütül metakrilat (n-BuMA) Monomerlerinin Homopolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Polimerizasyon tüpüne 0.94 gram (1 mL) metil metakrilat (MMA) monomeri, yaklaşık 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 24 saat bekletildi. Oluşan homopolimer etanol içerisinde çöktürülerek süzüldü ve kurumaya bırakıldı.



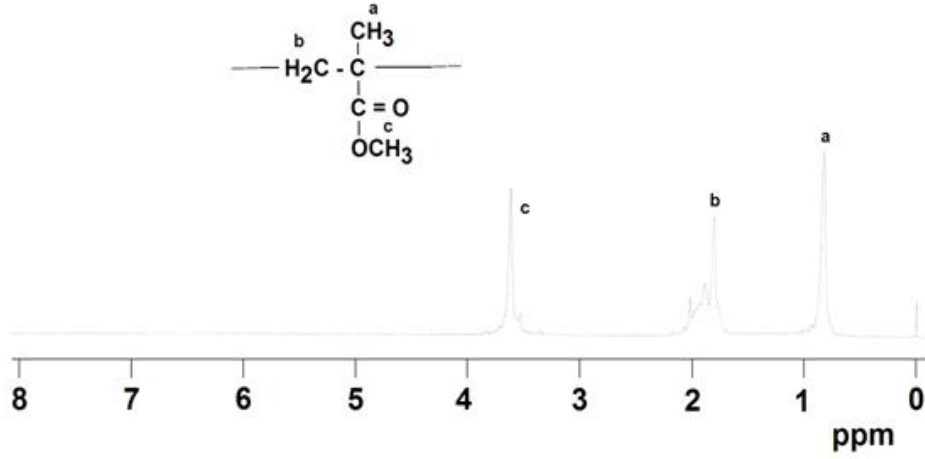
**Şekil 5.11.** MMA monomerinin homopolimerizasyonu.

Elde edilen poli(MMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.12’de verildi. Spektrum incelendiğinde; alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri  $\sim 2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-H eğilme titreşimleri  $\sim 1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester karboniline ait C=O titreşimi  $\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester grubundan kaynaklanan ve karbonil bağı gibi davranarak karbonille yarışmalı sinyaller veren C-O-C titreşimi  $\sim 1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi.



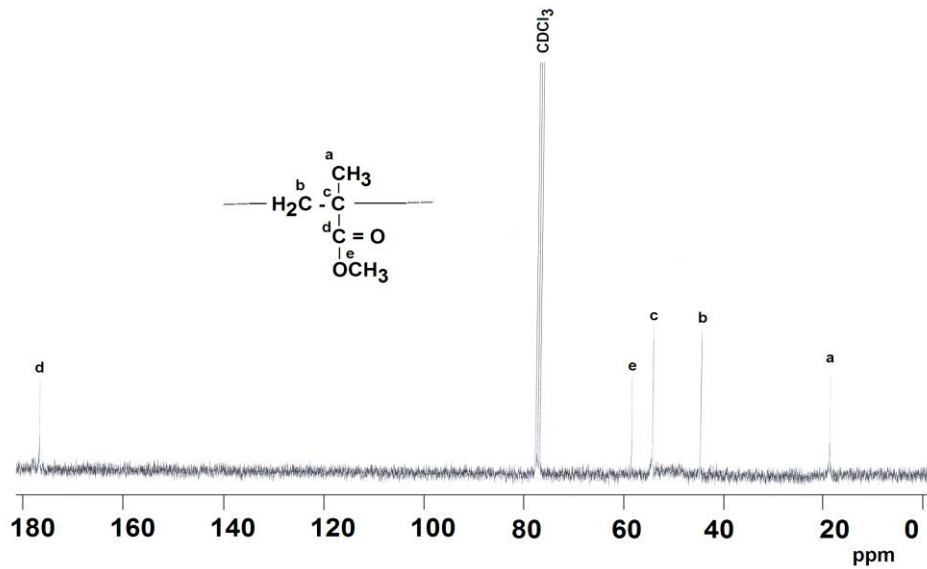
**Şekil 5.12.** Poli(MMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu.

Poli(MMA) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.13'te verildi. Spektrumda; metil pikleri a ve b'de, metilen piki ise c'de gözlemlendi.



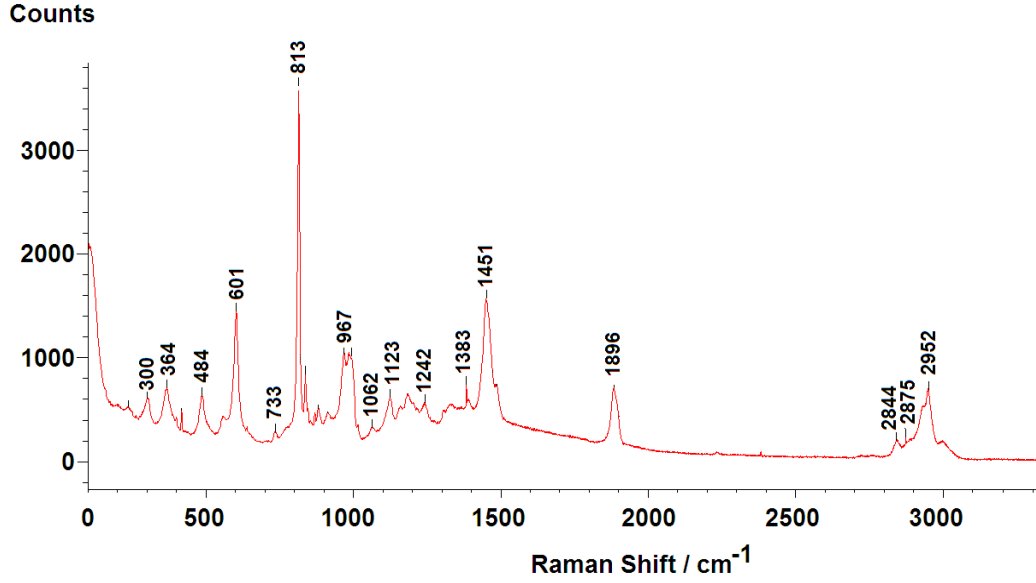
Şekil 5.13. Poli(MMA) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

Poli(MMA) homopolimerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu Şekil 5.14'te verildi. Spektrumda ester karbonili ( $\text{C=O}$ ) 170-180 ppm arasında, alifatik yapıdaki a, b, c ve e karbonları 10-60 ppm arasında gözlemlendi.



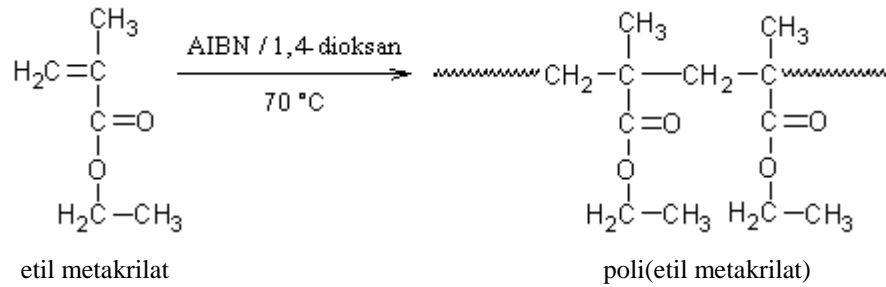
Şekil 5.14. Poli(MMA) homopolimerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.

Poli(MMA) homopolimerinin Raman spektrumu Şekil 5.15’de verildi. Spektrumda ester yapısından kaynaklanan C=O titreşimi 1896  $\text{cm}^{-1}$ ’de, C-H gerilme titreşimleri 2844, 2875 ve 2952  $\text{cm}^{-1}$ ’de, C-H bükülme titreşimleri 1383 ve 1451  $\text{cm}^{-1}$ ’de, ester yapıdan kaynaklanan -C-O-C- titreşimleri 601-1242  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, torsiyon hareketlerinden kaynaklanan titreşimler 300-484  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi.



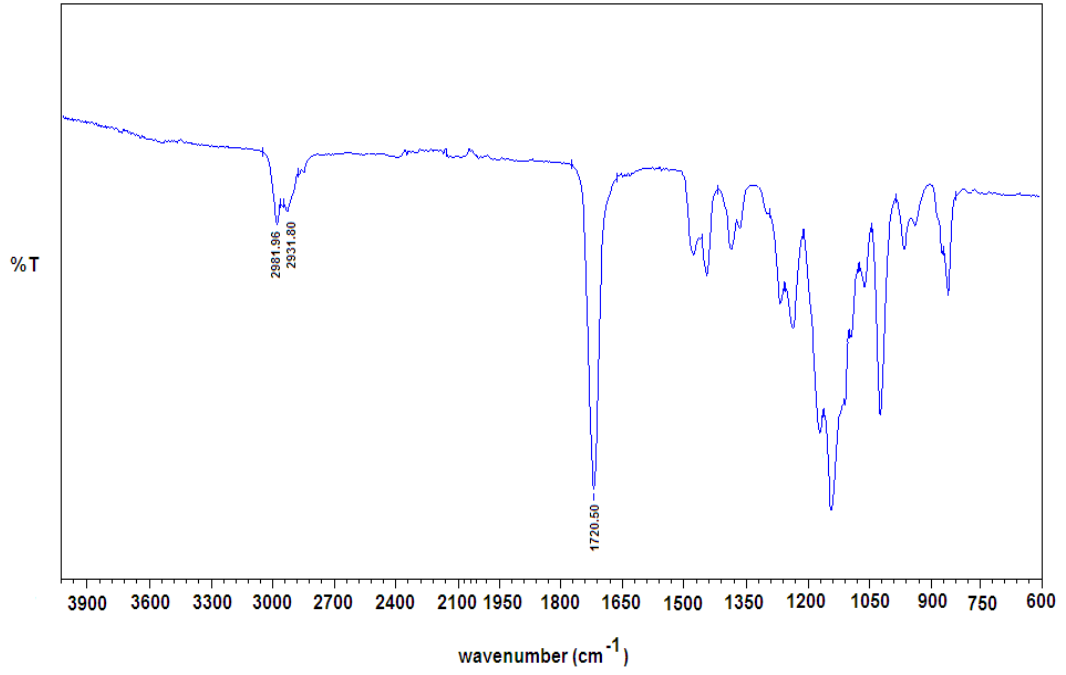
**Şekil 5.15.** Poli(MMA) homopolimerinin Raman spektrumu.

Polimerizasyon tüpüne 0.91 gram (1 mL) etil metakrilat (EMA) monomeri, yaklaşık 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 24 saat bekletildi. Oluşan homopolimer n-hekzan içerisinde çöktürülerek süzüldü ve kurumaya bırakıldı.



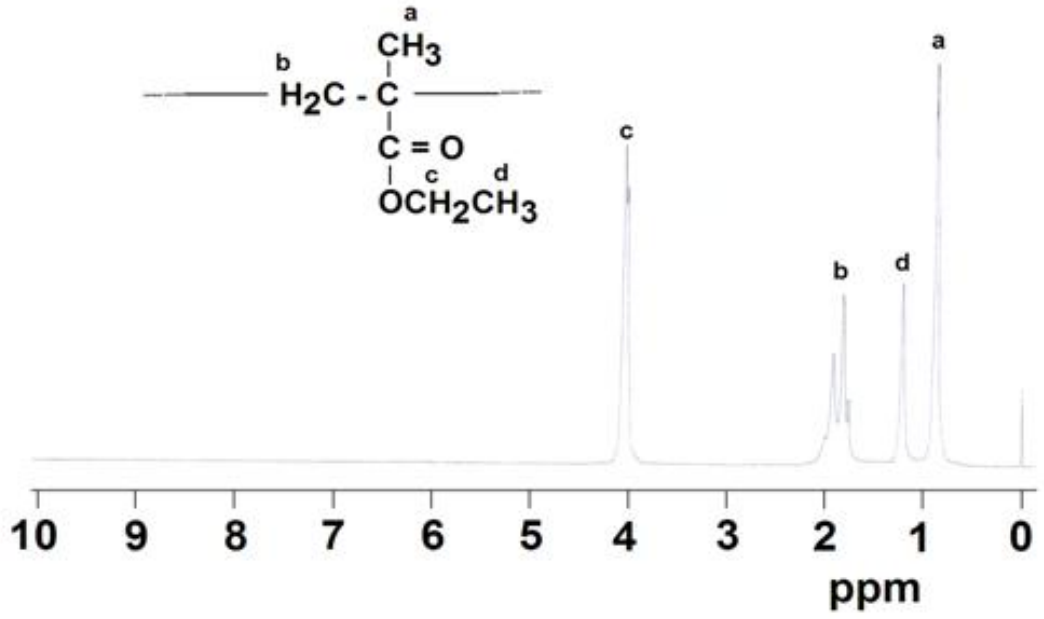
**Şekil 5.16.** EMA monomerinin homopolimerizasyonu.

Elde edilen poli(EMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.17’de verildi. Spektrum incelendiğinde; alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri  $2982\text{ cm}^{-1}$  ve  $2932\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester karboniline ait C=O titreşimi  $1720\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester grubundan kaynaklanan ve karbonil bağı gibi davranarak karbonille yarışmalı sinyaller veren C-O-C titreşimi  $\sim 1150\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi.



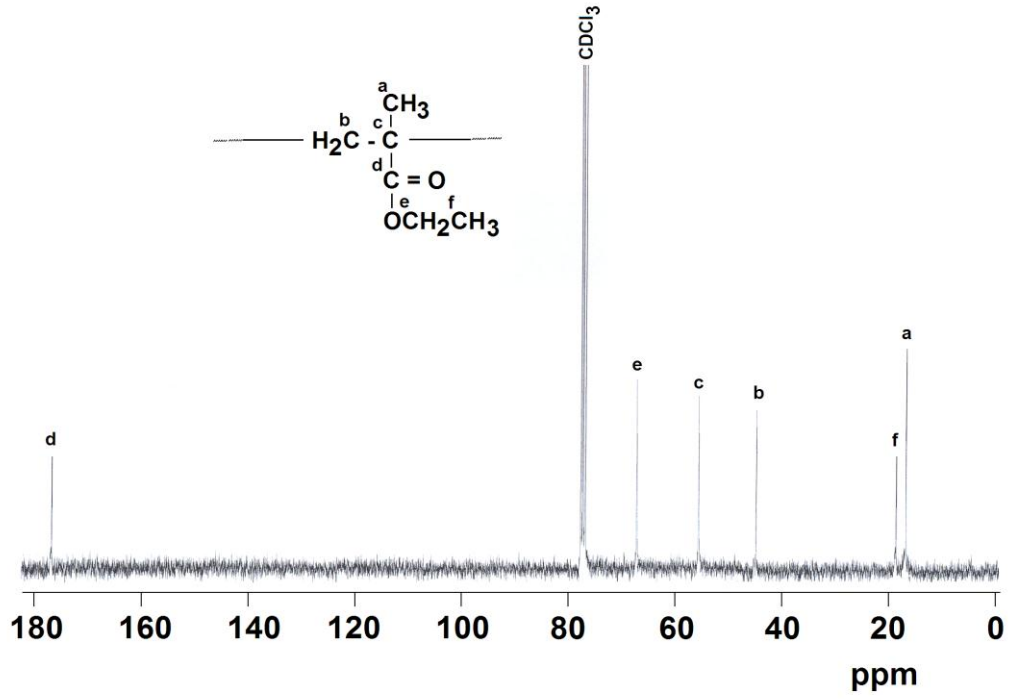
**Şekil 5.17.** Poli(EMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu.

Poli(EMA) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.18’de verildi. Spektrumda; metil pikleri a ve d  $\sim 0.5-1.5$  ppm’de, metilen piki b  $\sim 2$  ppm’de, etoksi grubunun metilen protonları c ise 4 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 5.18. Poli(EMA) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

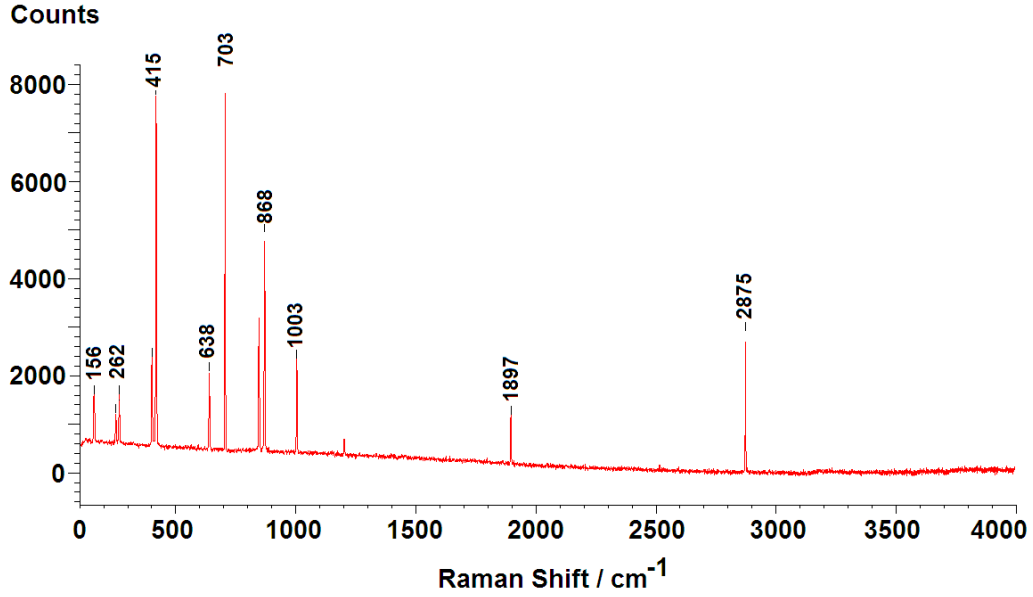
Poli(EMA) homopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 5.19’da verildi. Spektrumda ester karbonili ( $\text{C}=\text{O}$ ) 170-180 ppm arasında, metil karbonu 10-20 ppm arasında, etoksi grubunun karbonları 20 ve 70 ppm’de, metilen karbonu 40-50 ppm arasında, alifatik yapıdaki c karbonu da 50-60 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 5.19. Poli(EMA) homopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

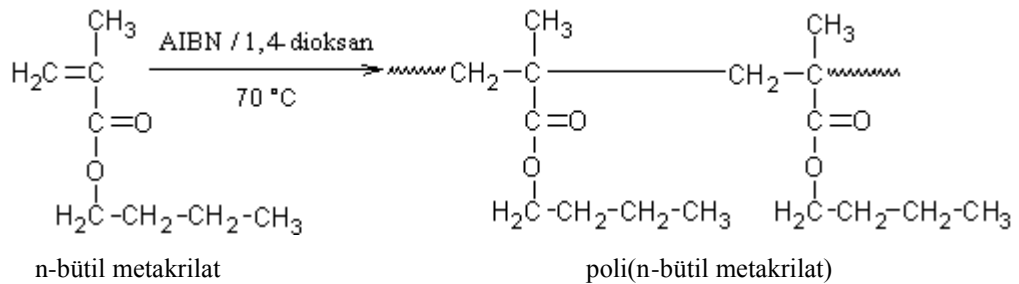


Poli(EMA) homopolimerinin Raman spektrumu Şekil 5.20’de verildi. Spektrumda ester yapısından kaynaklanan C=O titreşimi 1897  $\text{cm}^{-1}$ ’de, C-H gerilme titreşimleri 2875  $\text{cm}^{-1}$ ’de, C-H bükülme titreşimleri 1003  $\text{cm}^{-1}$ ’de, ester yapıdan kaynaklanan -C-O-C- titreşimleri 638-868  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, torsiyon hareketlerinden kaynaklanan titreşimler 156-415  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi.



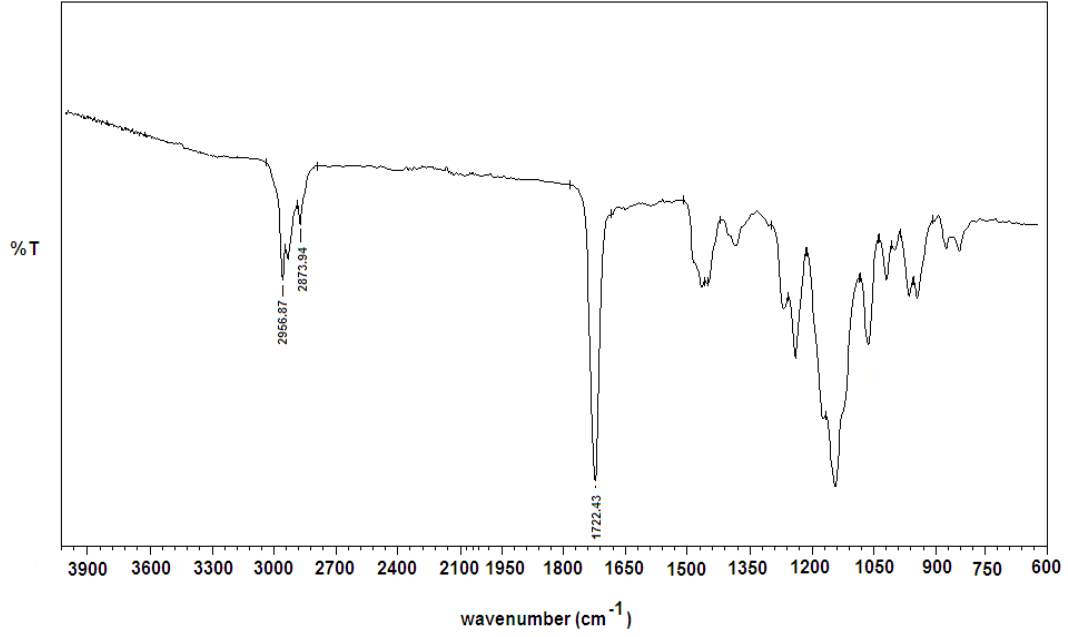
Şekil 5.20. Poli(EMA) homopolimerinin Raman spektrumu.

Polimerizasyon tüpüne 0.89 gram (1 mL) n-bütil metakrilat (n-BuMA) monomeri, yaklaşık 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 24 saat bekletildi. Oluşan homopolimer metanol içerisinde çöktürülerek süzülme ve kurumaya bırakıldı.



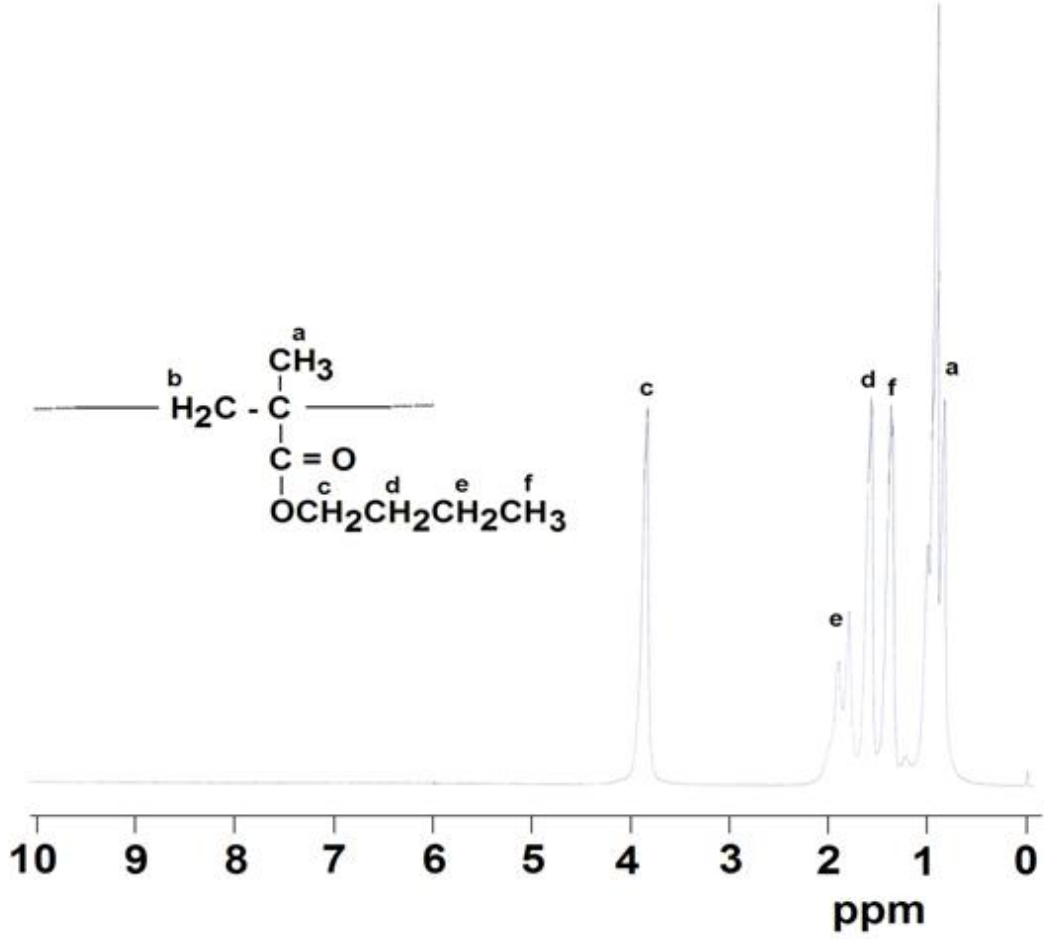
Şekil 5.21. n-BuMA monomerinin homopolimerizasyonu.

Elde edilen poli(n-BuMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.22’de verildi. Spektrum incelendiğinde; alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri  $2957\text{ cm}^{-1}$  ve  $2874\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester karboniline ait C=O titreşimi  $1722\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester grubundan kaynaklanan ve karbonil bağı gibi davranarak karbonille yarışmalı sinyaller veren C-O-C titreşimi  $\sim 1150\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi.



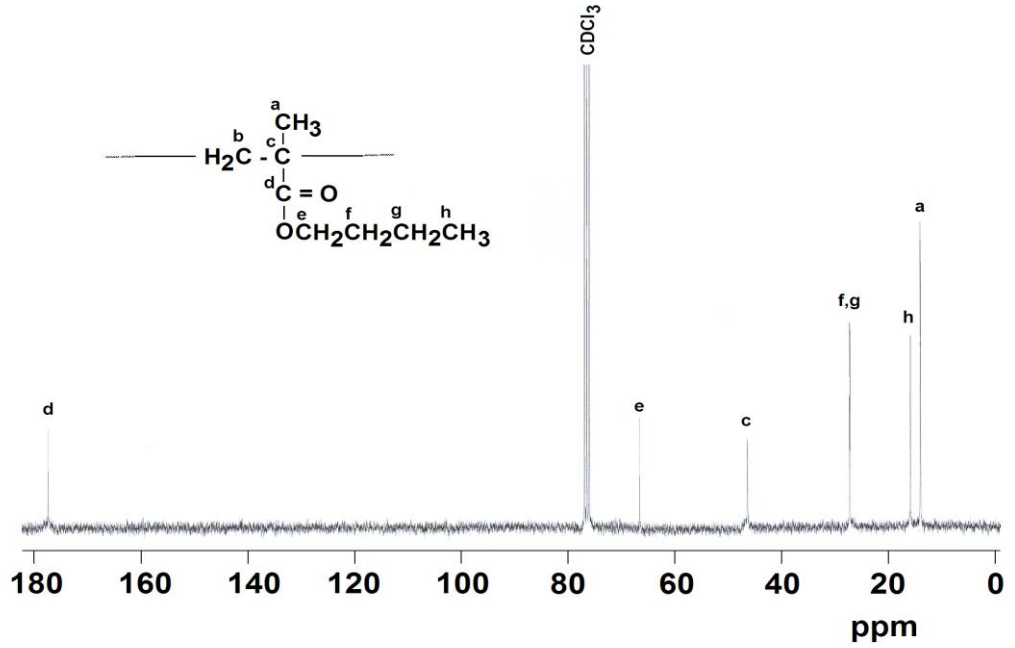
Şekil 5.22. Poli(n-BuMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu.

Poli(n-BuMA) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.23'te verildi. Spektrumda; metil piki  $\sim 1$  ppm'de, metilen piki 1.5-2 ppm arasında, bütoksi grubunda oksijene yakın olan metilenin protonları 4 ppm'de ve diğerleri ise 1-2 ppm arasında gözlemlendi.



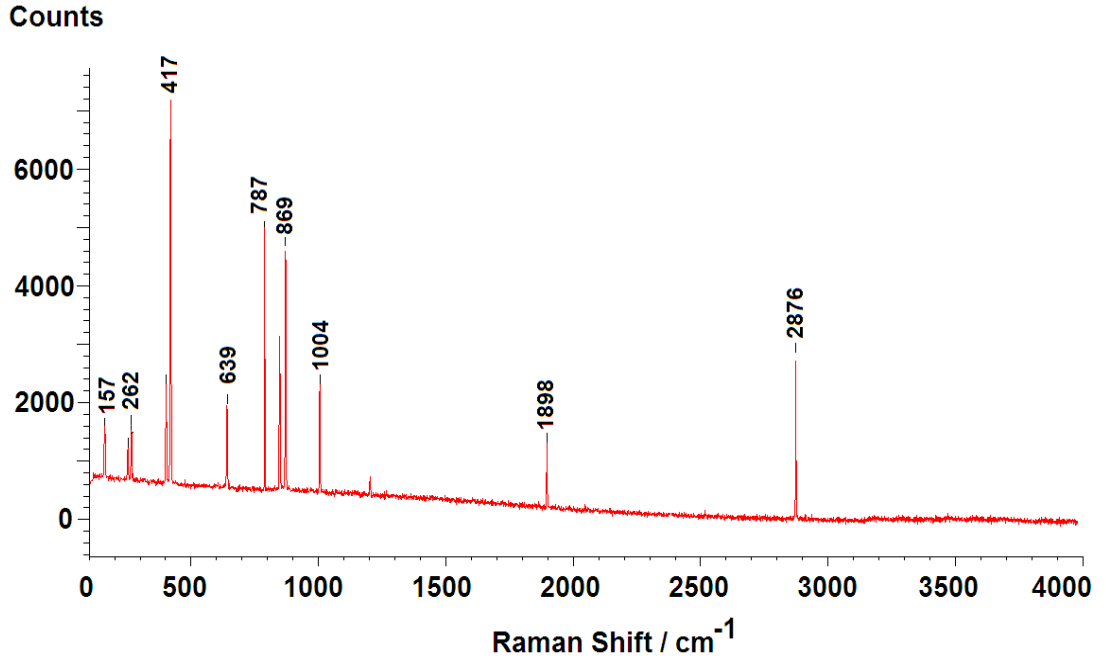
Şekil 5.23. Poli(n-BuMA) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

Poli(n-BuMA) homopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 5.24'te verildi. Spektrumda ester karbonili ( $\text{C}=\text{O}$ ) 170-180 ppm arasında, metil karbonları 10-20 ppm arasında, metilen karbonları 10-70 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 5.24. Poli(n-BuMA) homopolimerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Poli(n-BuMA) homopolimerinin Raman spektrumu Şekil 5.25’de verildi. Spektrumda ester yapısından kaynaklanan C=O titreşimi 1898  $\text{cm}^{-1}$ ’de, C-H gerilme titreşimleri 2876  $\text{cm}^{-1}$ ’de, C-H bükülme titreşimleri 1004  $\text{cm}^{-1}$ ’de, ester yapıdan kaynaklanan -C-O-C- titreşimleri 639-869  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, torsiyon hareketlerinden kaynaklanan titreşimler 157-417  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi.



Şekil 5.25. Poli(n-BuMA) homopolimerinin Raman spektrumu.

## 5.7. N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAm) Monomerinin Metil metakrilat(MMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

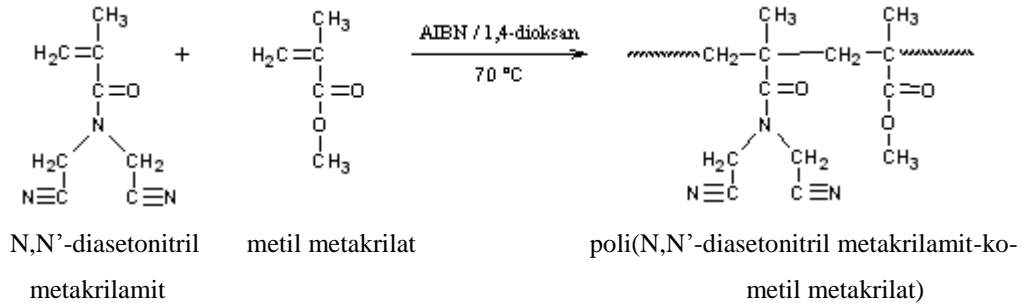
### 5.7.1. Poli(DAMAAm-ko-MMA) Kopolimerlerinin Sentezi

N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAm) ve metil metakrilat (MMA) monomerlerinden toplam mol sayısı  $n_T=0.02$  mol olacak şekilde Tablo 5.1'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı.

**Tablo 5.1.** DAMAAm ve MMA monomerlerinin başlangıç bileşimleri

Örnek	% (DAMAAm) mol	% (MMA) mol	DAMAAm (g)	MMA (g)
1	10	90	0.3264	1.8021
2	25	75	0.8159	1.5017
3	40	60	1.3054	1.2014
4	50	50	1.6318	1.0012
5	60	40	1.9582	0.8009

Kopolimerizasyon işlemi için 5 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 6 saat sonra tüpler su banyosundan alındı. Oluşan kopolimerler n-hekzan içerisinde çöktürüldü.



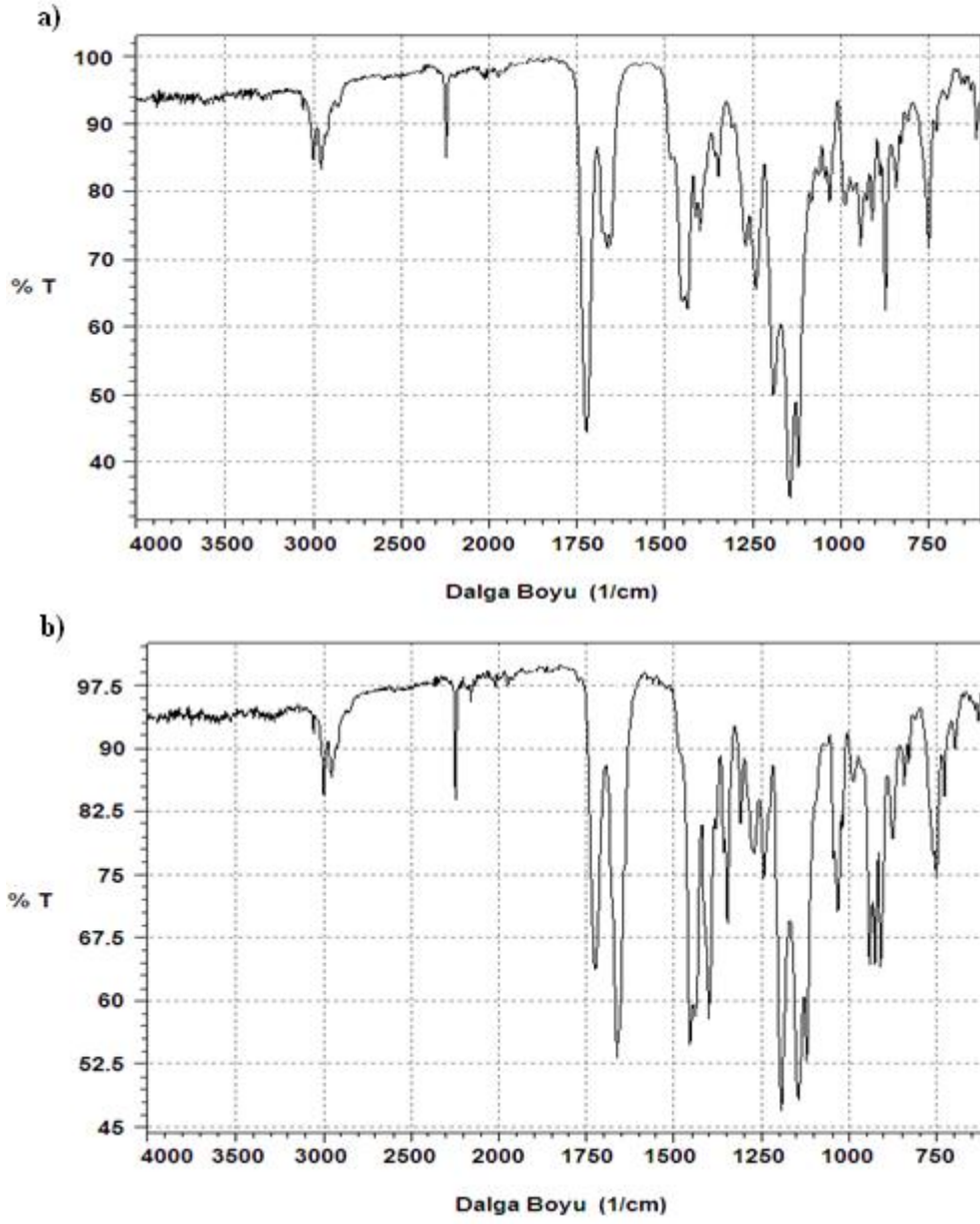
**Şekil 5.26.** Poli(DAMAAm-ko-MMA) kopolimerinin sentezi.

### **5.7.2. Poli(DAMAAm-ko-MMA) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi**

Her bir kopolimer için 5 adet beher hazırlanarak 1'den 5'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.

### **5.7.3. DAMAAm/MMA Kopolimer Sistemlerinin Karakterizasyonu**

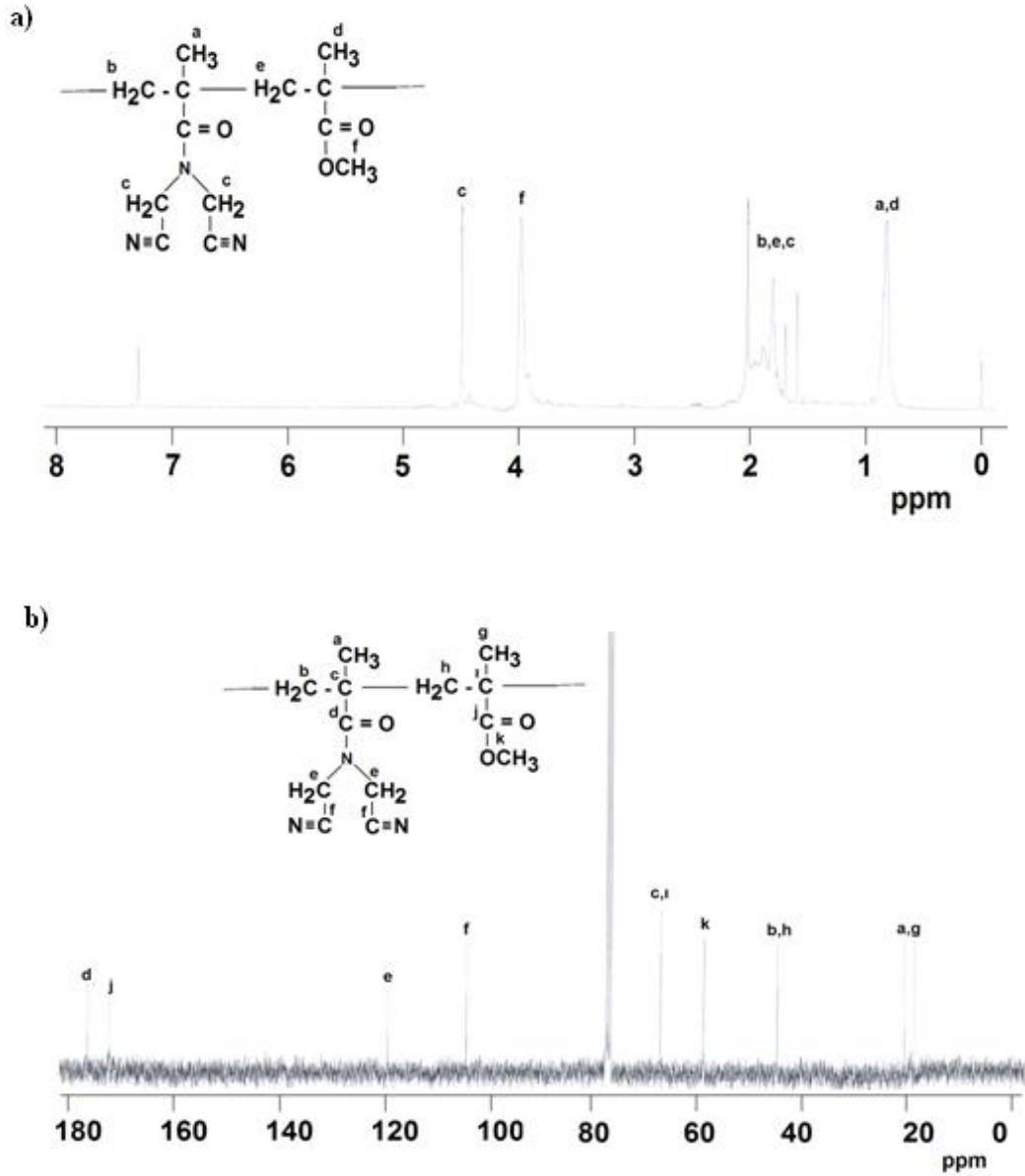
Şekil 5.27'de DAMAAm ve MMA monomerleri ile sentezlenen 2 ayrı kopolimer örneği için FT-IR spektrumları verildi. Şekil 5.27 incelendiğinde; alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri  $\sim 2900-3200\text{ cm}^{-1}$  aralığında, C-H eğilme titreşimleri  $\sim 1400-1450\text{ cm}^{-1}$  aralığında,  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimleri  $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-N gerilme titreşimleri  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 'de, amit karboniline ait C=O piki  $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester karboniline ait C=O piki  $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester grubundan kaynaklanan C-O-C titreşimleri ise karbonil grubuyla yarışmalı bir şekilde  $\sim 1100-1150\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi.



**Şekil 5.27.** Poli(DAMAAm-ko-MMA)'ın a) [0.29:0.71], b) [0.78:0.22] FT-IR spektrumları.

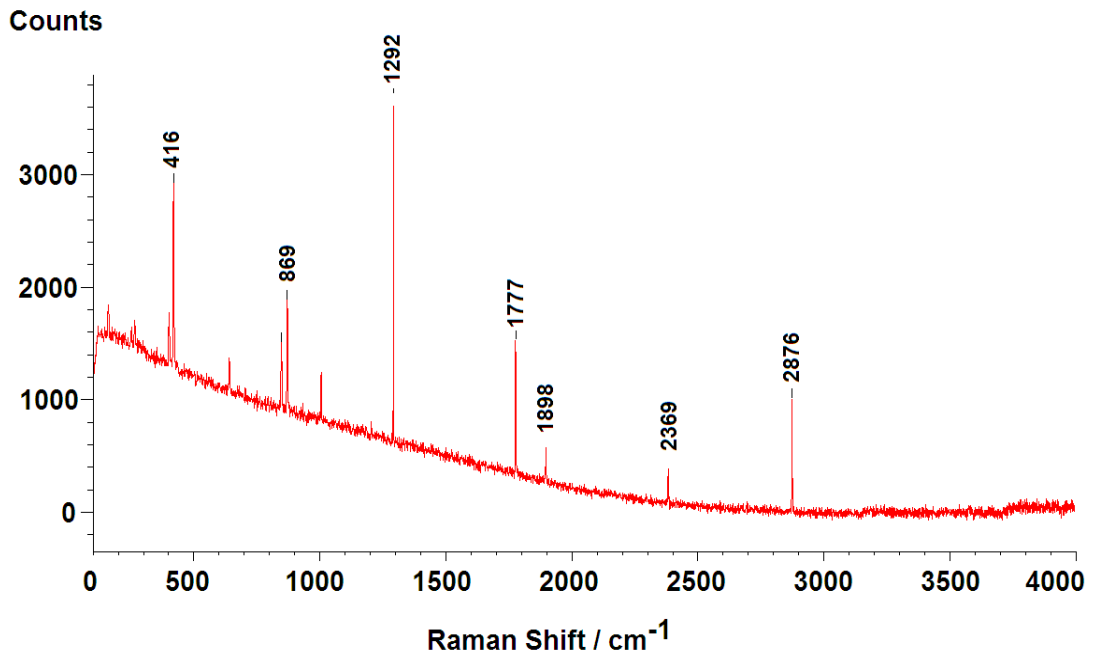


Şekil 5.28'de DAMAAm ve MMA monomerleri ile sentezlenen kopolimer örneği [0.29:0.71] için  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları ve spektrumlar üzerinde molekül yapı değerlendirilmesi verildi.

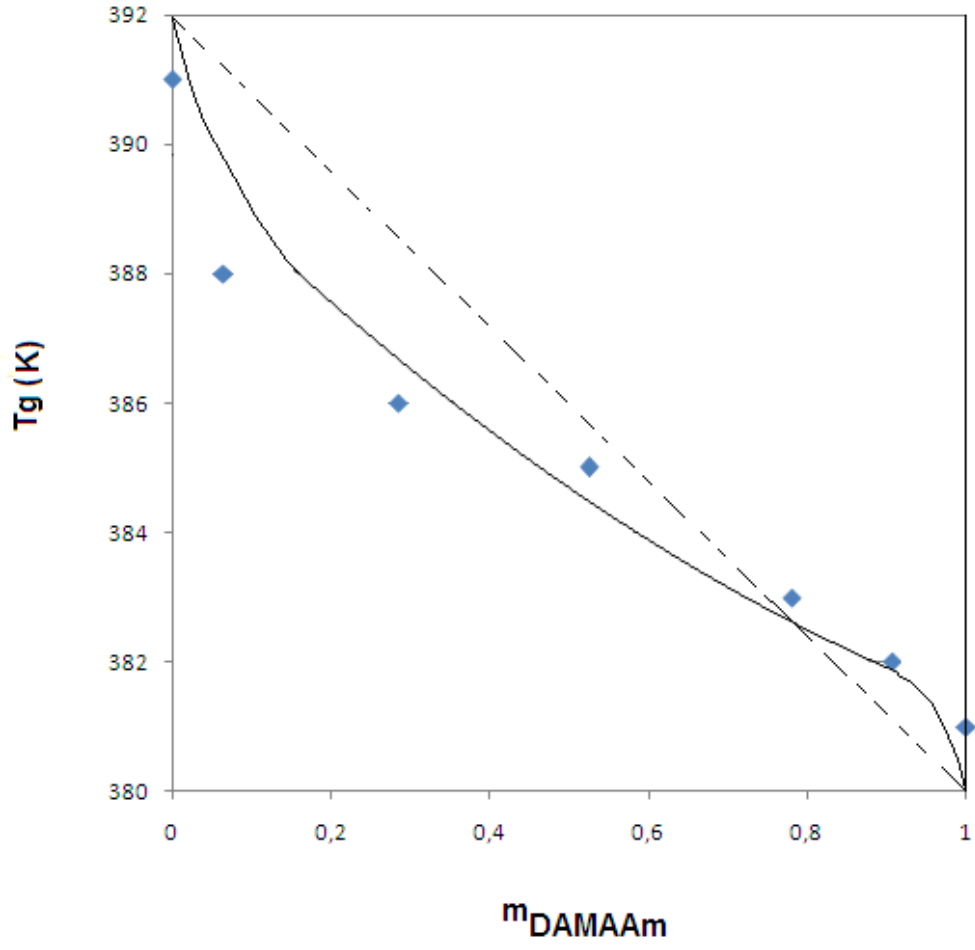


Şekil 5.28. Poli(DAMAAm-ko-MMA)'ın [0.29:0.71] a)  $^1\text{H-NMR}$ , b)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.

Şekil 5.29’da DAMAAm ve MMA monomerleri ile sentezlenen Poli(DAMAAm-ko-MMA) [0.78:0.22] kopolimer örneği için Raman spektrumu verildi. Spektrumda  $C\equiv N$  titreşimleri  $2369\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-H gerilme titreşimleri  $2876\text{ cm}^{-1}$ ’de, amit yapısından kaynaklanan C=O titreşimi  $1777\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester yapısından kaynaklanan C=O titreşimi  $1898\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester yapıdan kaynaklanan -C-O-C- titreşimleri  $1292\text{ cm}^{-1}$ ’de, amit yapısından kaynaklanan C-N titreşimleri  $869\text{ cm}^{-1}$ ’de ve torsiyon hareketleri de  $416\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi.



Şekil 5.29. Poli(DAMAAm-ko-MMA)’ın [0.78:0.22] Raman spektrumu.



**Şekil 5.30.** Poli(DAMAAm-ko-MMA) sistemi için yumuşama sıcaklığının ( $T_g$ ) kopolimerdeki DAMAAm'in mol kesrine bağılılığı.

#### 5.7.4. DAMAAm/MMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları

Tablo 5.2’de N,N’-diasetonitril metakrilamit (DAMAAm) ile metil metakrilatın (MMA) çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin % dönüşüm oranları, kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları verildi.

**Tablo 5.2.** Monomer bileşimi, kopolimer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		Elementel Analiz Değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri (%)	
	M <sub>DAMAAm</sub>	M <sub>MMA</sub>		m <sub>DAMAAm</sub>	m <sub>MMA</sub>
1	0.10	0.90	90.9	0.0648	0.9352
2	0.25	0.75	68	0.2851	0.7149
3	0.40	0.60	64.7	0.5258	0.4742
4	0.50	0.50	47.6	0.7805	0.2195
5	0.60	0.40	51.8	0.9073	0.0927

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve % mol kesirleri hesaplandı ve Tablo 5.2’deki değerler bulundu. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapıldı.

$$M_{\text{DAMAAm}} \text{ molekül ağırlığı} = 163.179 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{MMA}} \text{ molekül ağırlığı} = 100.1162 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{DAMAAm}} = M_{\text{DAMAAm}} \text{’in mol kesri}$$

$$m_{\text{MMA}} = M_{\text{MMA}} \text{’in mol kesri}$$

Örnek-1 için hesaplama:

$$\% M_{\text{DAMAAm}} = (2.613 \times 163.179) / (14 \times 3) = 10.152$$

$$\% M_{\text{MMA}} = 100 - 10.152 = 89.848$$

$$m_{\text{DAMAAm}} = 10.152 / 163.179 = 0.0622$$

$$m_{\text{MMA}} = 89.848 / 100.1162 = 0.8974$$

$$\% m_{\text{DAMAAm}} = (0.0622) / (0.0622 + 0.8974) = 0.0648$$

$$\% m_{\text{MMA}} = 1 - 0.0648 = 0.9352$$

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

Tablo 5.2'deki değerler kullanılarak Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri hesaplandı.

Örnek hesaplama:

$$F = M_{\text{DAMAAm}} / M_{\text{MMA}} = 0.10 / 0.90 = 0.111$$

$$f = (\% m_{\text{DAMAAm}}) / (\% m_{\text{MMA}}) = 0.0648 / 0.9352 = 0.0693$$

$$G = F(f-1) / f = [0.111(0.0693-1)] / (0.0693) = -1.4907$$

$$H = F^2 / f = (0.111)^2 / 0.0693 = 0.1778$$

$H_{\text{max}}$  ve  $H_{\text{min}}$  değerlerinden  $\alpha$  (arbitrary constant) değeri;

$$\alpha = (0.4012 \times 0.1778)^{1/2} = 0.2671 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = G / (\alpha + H) = (-1.4907) / (0.2671 + 0.1778) = -3.3506$$

$$\xi = H / (\alpha + H) = (0.1778) / (0.2671 + 0.1778) = 0.3996$$

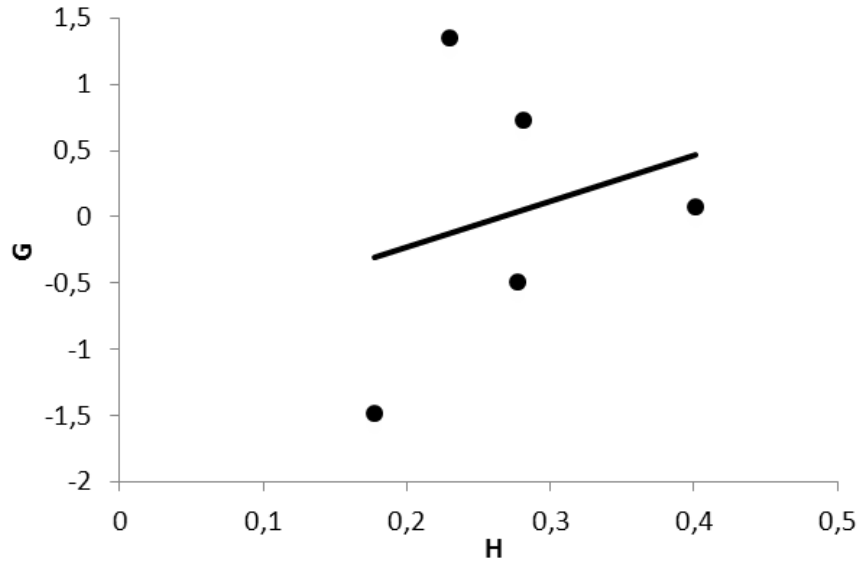
**Tablo 5.3.** DAMAAm/MMA kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri

$F=M_{\text{DAMAAm}}/M_{\text{MMA}}$	$f= m_{\text{DAMAAm}}/m_{\text{MMA}}$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
0.111	0.0693	-1.4907	0.1778	-3.3506	0.3996
0.333	0.3988	-0.5020	0.2781	-0.9208	0.5101
0.667	1.1088	0.0655	0.4012	0.0980	0.6003
1	3.5558	0.7188	0.2812	1.3110	0.5129
1.5	9.7875	1.3467	0.2300	2.7091	0.4627

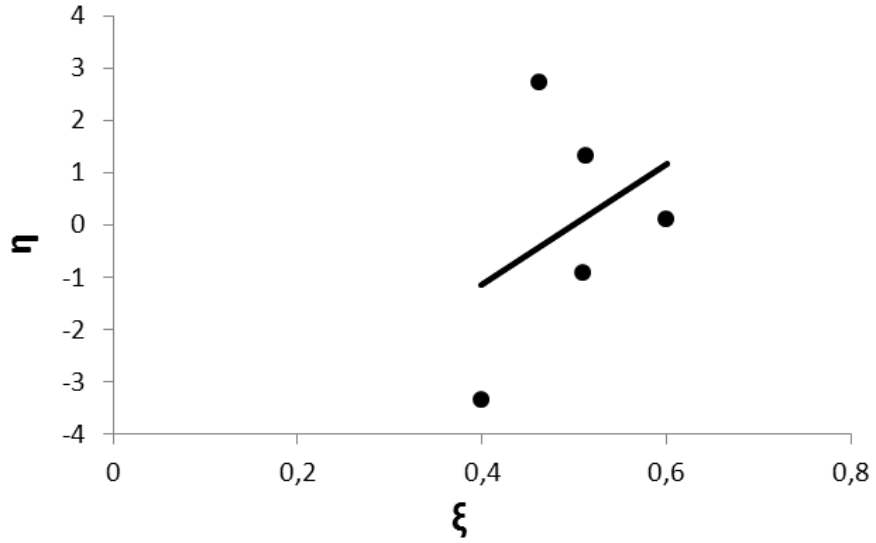
Reaksiyon Şartları, çözücü: 1,4-dioksan; ~ % 75 dönüşüm;  $\alpha$  (arbitrary constant)  $= (H_{\text{max}} \times H_{\text{min}})^{1/2} = 0.2671$

### 5.7.5. DAMAAm/MMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Fineman-Ross parametrelerinden G değerlerine karşılık H değerleri ve Kelen-Tüdös parametrelerinden  $\eta$  değerlerine karşılık  $\xi$  değerleri grafiğe geçirildi. Elementel analiz sonuçlarından DAMAAm/MMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları F-R ve K-T grafiklerinden bulundu.



**Şekil 5.31.** DAMAAm/MMA kopolimer sisteminin F-R grafiği.



**Şekil 5.32.** DAMAAm/MMA kopolimer sisteminin K-T grafiği

Şekil 5.31'deki F-R grafiği  $G = H r_{\text{DAMAAm}} - r_{\text{MMA}}$  ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten  $y = 3.4859x - 0.9263$  olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden  $r_{\text{DAMAAm}} = 3.4859$  ve kesim noktasından  $r_{\text{MMA}} = 0.9263$  olarak hesaplandı.

Şekil 5.32'deki K-T grafiği  $\eta = (r_{\text{DAMAAm}} + r_{\text{MMA}} / \alpha) \xi - r_{\text{MMA}} / \alpha$  ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten  $y = 11.598x - 5.7962$  olarak bulundu.

Denklemden;

$$r_{\text{MMA}} / \alpha = 5.7962 \text{ 'ten } (\alpha=0.2671), r_{\text{MMA}}= 1.5482$$

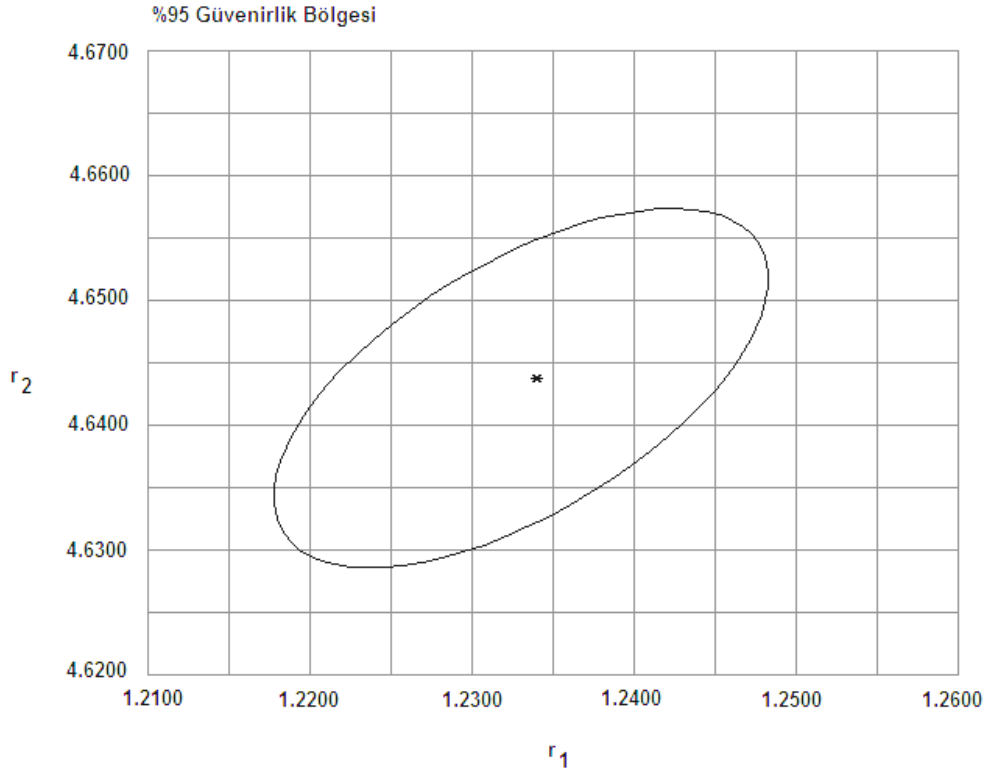
$$(r_{\text{DAMAAM}} + r_{\text{MMA}} / \alpha) = 11.598 \text{ 'dan } r_{\text{DAMAAM}}= 5.8018 \text{ olarak hesaplandı.}$$

Hesaplanan reaktivite oranları Tablo 5.4'te verildi.

**Tablo 5.4.** DAMAAM/MMA kopolimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri

Metod	$r_{\text{DAMAAM}}$	$r_{\text{MMA}}$	$r_{\text{DAMAAM}} r_{\text{MMA}}$
Fineman-Ross	3.4859	0.9263	3.2290
Kelen-Tüdös	5.8018	1.5482	8.9823
RREVM	4.6438	1.2372	5.7453

### 5.7.6. DAMAAM/MMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan % 95 Güvenirlik Bölgesi



**Şekil 5.33.** DAMAAM/MMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri için % 95 güvenirlik bölgesi.

## 5.8. N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAm) Monomerinin Etil metakrilat(EMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

### 5.8.1. Poli(DAMAAm-ko-EMA) Kopolimerlerinin Sentezi

N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAm) ve etil metakrilat (EMA) monomerlerinden toplam mol sayısı  $n_T=0.02$  mol olacak şekilde Tablo 5.5'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı.

**Tablo 5.5.** DAMAAm ve EMA monomerlerinin başlangıç bileşimleri

Örnek	% (DAMAAm) mol	% (EMA) mol	DAMAAm (g)	EMA (g)
1	10	90	0.3264	2.0546
2	25	75	0.8159	1.7122
3	40	60	1.3054	1.3697
4	50	50	1.6318	1.1414
5	60	40	1.9582	0.9131
6	75	25	2.4477	0.5707
7	90	10	2.9372	0.2283

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 14 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 6 saat sonra tüpler su banyosundan alındı. Oluşan kopolimerler n-hekzan içerisinde çöktürüldü.



**Şekil 5.34.** Poli(DAMAAm-ko-EMA) kopolimerinin sentezi.

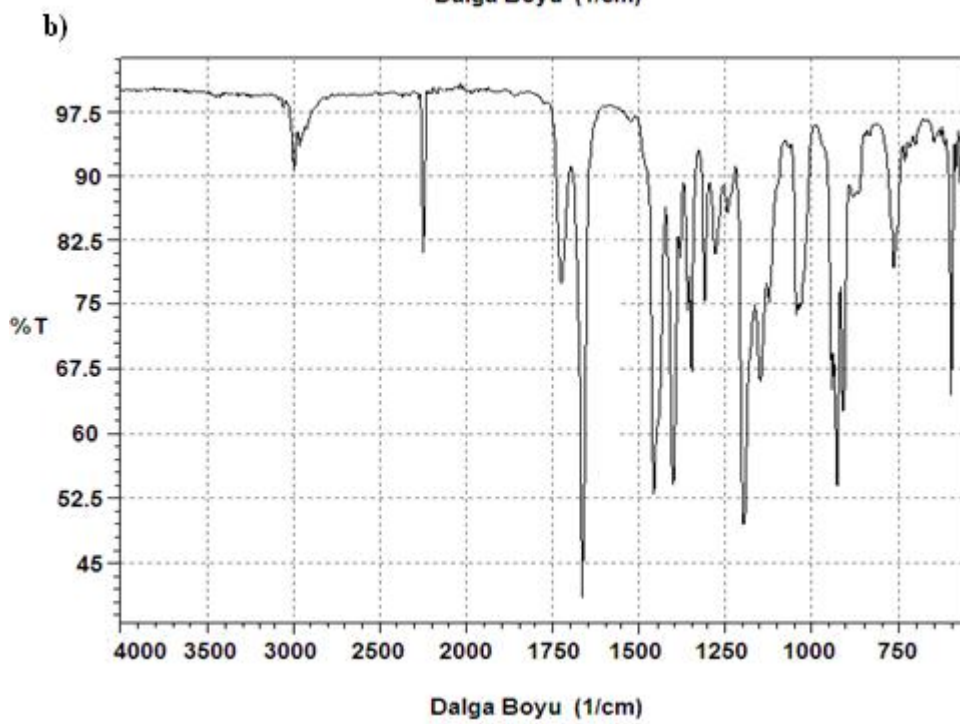
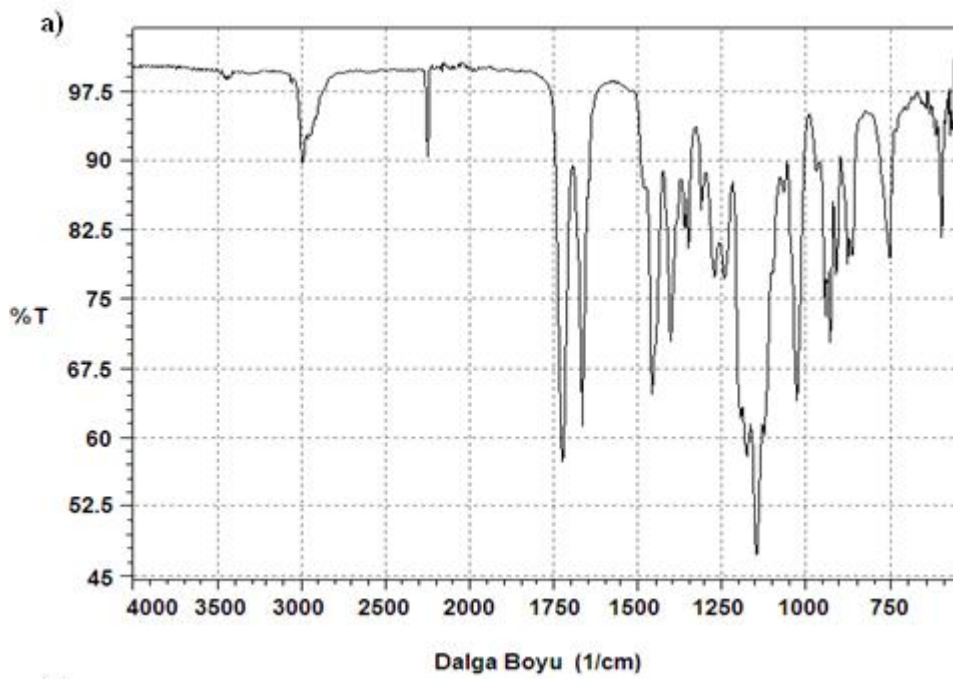


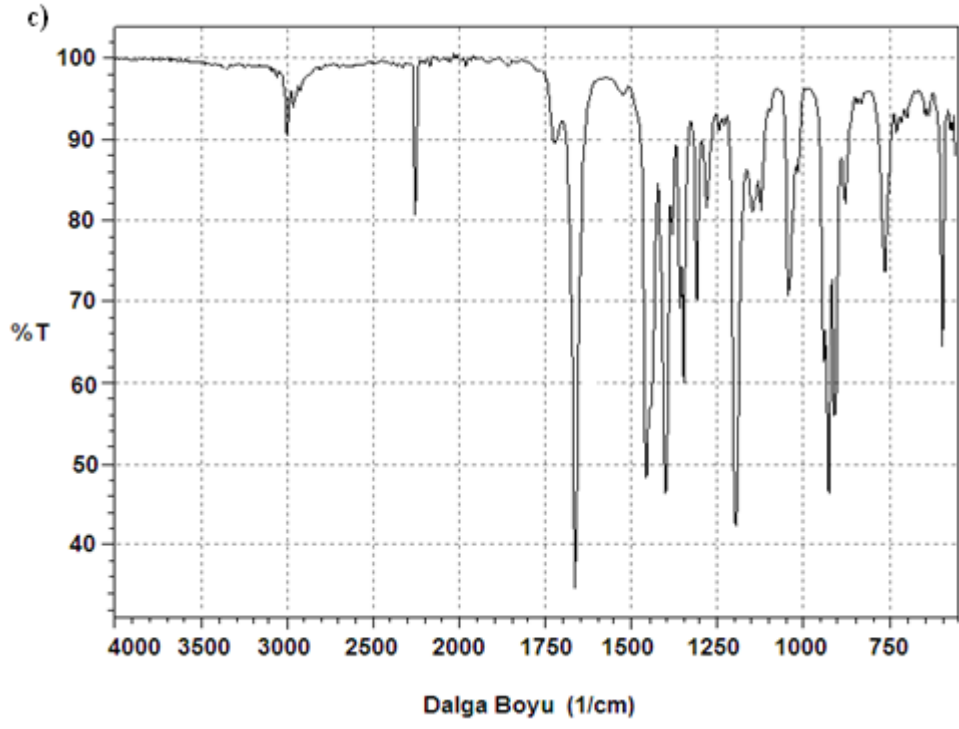
### **5.8.2. Poli(DAMAAm-ko-EMA) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi**

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 beher 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.

### **5.8.3. DAMAAm/EMA Kopolimer Sistemlerinin Karakterizasyonu**

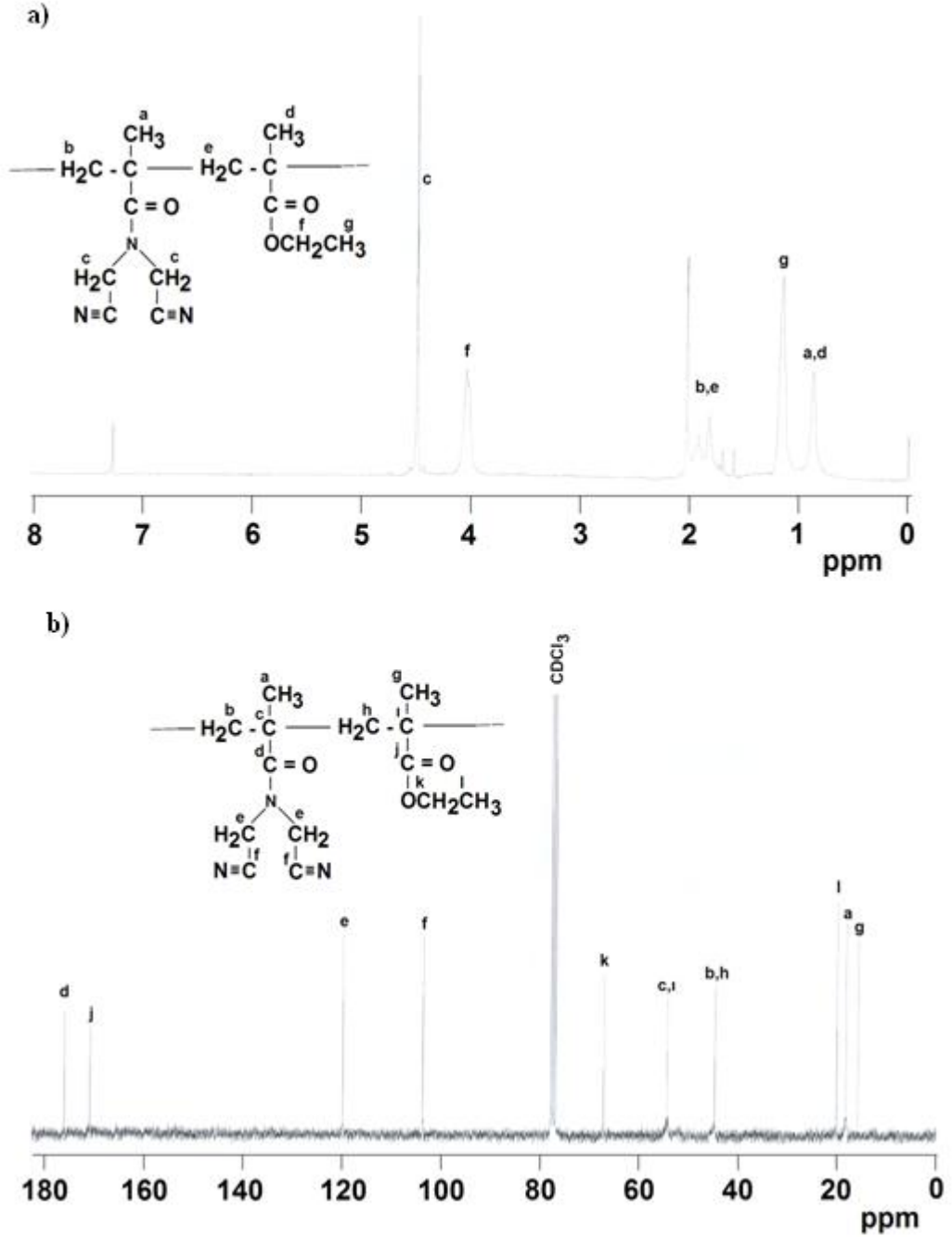
Şekil 5.35'de DAMAAm ve EMA monomerleri ile sentezlenen 3 ayrı kopolimer örneği için FT-IR spektrumları verildi. Şekil 5.35 incelendiğinde alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri  $\sim 2900-3200\text{ cm}^{-1}$  aralığında, C-H eğilme titreşimleri  $\sim 1400-1460\text{ cm}^{-1}$  aralığında,  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimleri  $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-N gerilme titreşimleri  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 'de, amit karboniline ait C=O piki  $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester karboniline ait C=O piki  $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester grubundan kaynaklanan C-O-C titreşimleri ise karbonil grubuyla yarışmalı bir şekilde  $\sim 1100-1150\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi.





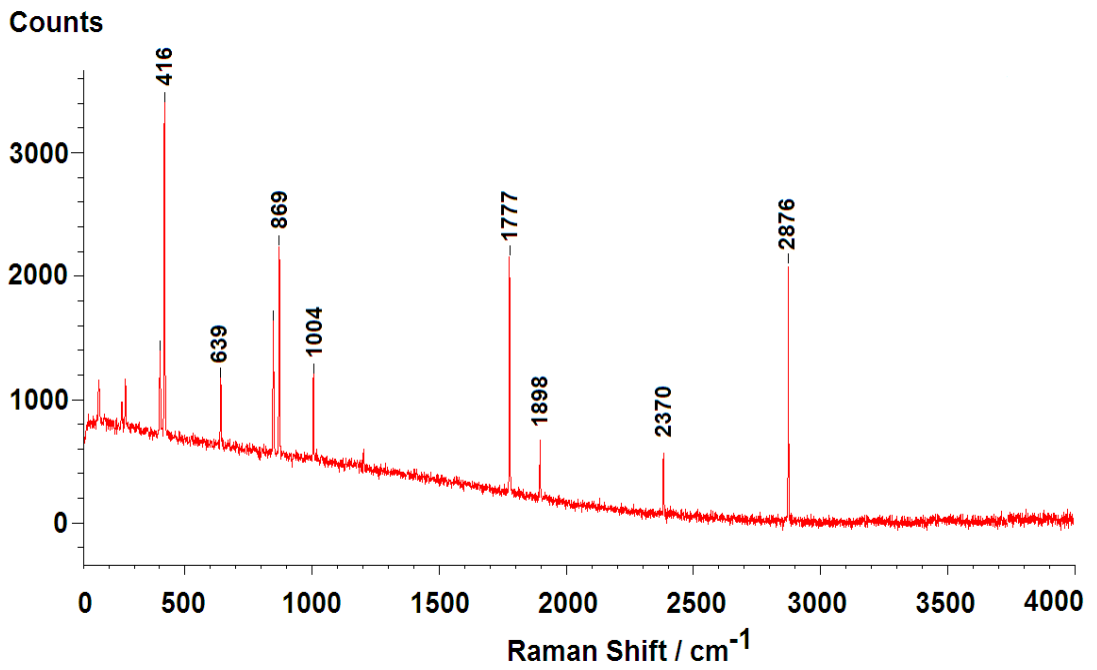
Şekil 5.35. Poli(DAMAAm-ko-EMA)'ın a) [0.30:0.70], b) [0.64:0.36] c) [0.93:0.07] FT-IR spektrumları.

Şekil 5.36'da DAMAAm ve EMA monomerleri ile sentezlenen kopolimer örneği [0.30:0.70] için  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları ve spektrumlar üzerinde molekül yapı değerlendirilmesi verildi.

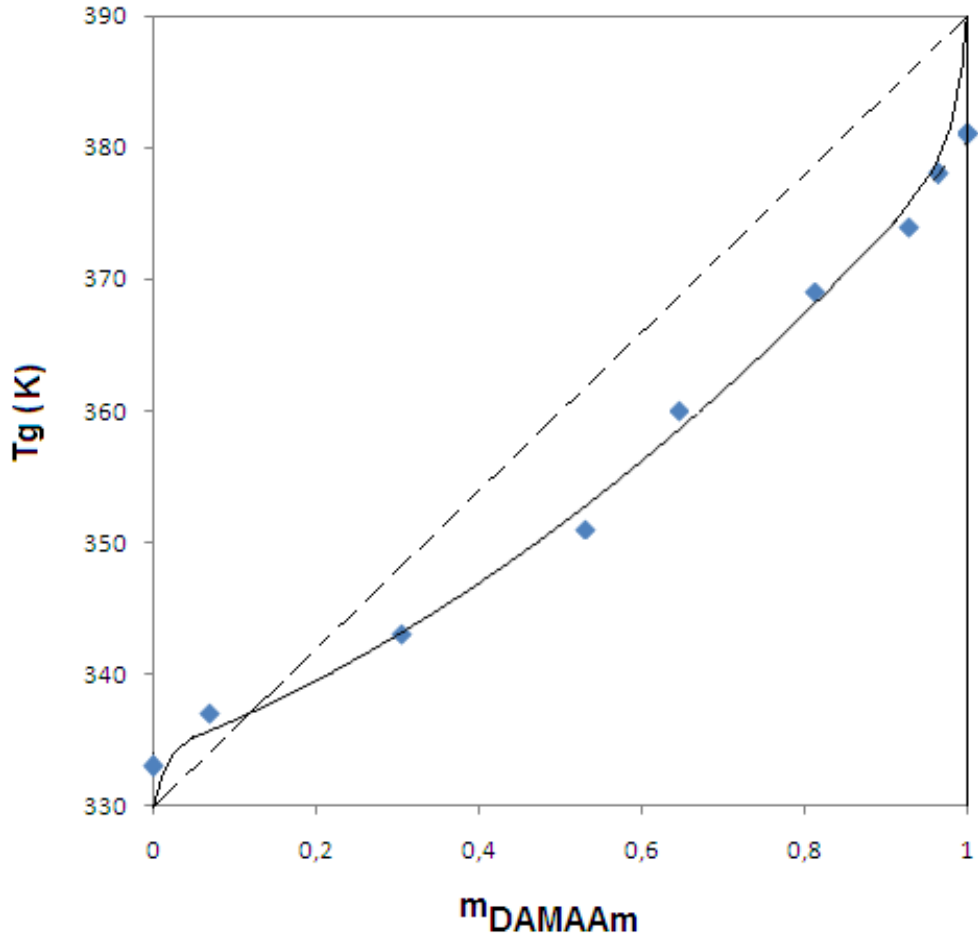


Şekil 5.36. Poli(DAMAAm-ko-EMA)'ın [0.30:0.70] a)  $^1\text{H-NMR}$ , b)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.

Şekil 5.37’de DAMAAm ve EMA monomerleri ile sentezlenen Poli(DAMAAm-ko-EMA) [0.64:0.36] kopolimer örneği için Raman spektrumu verildi. Spektrumda  $C\equiv N$  titreşimleri  $2370\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-H gerilme titreşimleri  $2876\text{ cm}^{-1}$ ’de, amit yapısından kaynaklanan C=O titreşimi  $1777\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester yapısından kaynaklanan C=O titreşimi  $1898\text{ cm}^{-1}$ ’de, ester yapıdan kaynaklanan -C-O-C- titreşimleri  $1004\text{ cm}^{-1}$ ’de, amit yapısından kaynaklanan C-N titreşimleri  $869\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-H bükülme titreşimleri  $639\text{ cm}^{-1}$ ’de ve torsiyon hareketleri de  $416\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi.



Şekil 5.37. Poli(DAMAAm-ko-EMA)’ın [0.65:0.36] Raman spektrumu.



**Şekil 5.38.** Poli(DAMAAm-ko-EMA) sistemi için yumuşama sıcaklığının ( $T_g$ ) kopolimerdeki DAMAAm'in mol kesrine bağlılığı.

#### 5.8.4. DAMAAm/EMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları

Tablo 5.6'da N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAm) ile etil metakrilatın (EMA) çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin % dönüşüm oranları, kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları verildi.

**Tablo 5.6.** Monomer bileşimi, kopolimer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		Elementel Analiz Değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri (%)		
	M <sub>DAMAAm</sub>	M <sub>EMA</sub>		m <sub>DAMAAm</sub>	M <sub>EMA</sub>	
1	0.10	0.90	63.2	2.500	0.0700	0.9300
2	0.25	0.75	53.8	9.897	0.3041	0.6959
3	0.40	0.60	60	15.91	0.5311	0.4689
4	0.50	0.50	57.5	18.58	0.6448	0.3552
5	0.60	0.40	65.2	22.16	0.8124	0.1876
6	0.75	0.25	74.7	24.39	0.9267	0.0733
7	0.90	0.10	84.9	25.08	0.9638	0.0362

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve % mol kesirleri hesaplandı ve Tablo 5.6'daki değerler bulundu. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapıldı.

$$M_{\text{DAMAAm}} \text{ molekül ağırlığı} = 163.179 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{EMA}} \text{ molekül ağırlığı} = 114.143 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{DAMAAm}} = M_{\text{DAMAAm}} \text{ 'in mol kesri}$$

$$m_{\text{EMA}} = M_{\text{EMA}} \text{ 'in mol kesri}$$

Örnek-1 için hesaplama:

$$\% M_{\text{DAMAAm}} = (2.500 \times 163.179) / (14 \times 3) = 9.713$$

$$\% M_{\text{EMA}} = 100 - 9.713 = 90.287$$

$$m_{\text{DAMAAm}} = 9.713 / 163.179 = 0.0595$$

$$m_{EMA} = 90.287 / 114.143 = 0.7910$$

$$\% m_{DAMAAm} = (0.0595) / (0.0595 + 0.7910) = 0.0700$$

$$\% m_{EMA} = 1 - 0.0700 = 0.9300$$

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

Tablo 5.6'daki değerler kullanılarak Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri hesaplandı.

Örnek hesaplama:

$$F = M_{DAMAAm} / M_{EMA} = 0.10 / 0.90 = 0.111$$

$$f = (\% m_{DAMAAm}) / (\% m_{EMA}) = 0.0700 / 0.9300 = 0.0753$$

$$G = F(f-1) / f = [0.111(0.0753-1)] / (0.0753) = -1.3631$$

$$H = F^2 / f = (0.111)^2 / 0.0753 = 0.1636$$

$H_{max}$  ve  $H_{min}$  değerlerinden  $\alpha$  (arbitrary constant) değeri;

$$\alpha = (3.0423 \times 0.1636)^{1/2} = 0.7055 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = G / (\alpha + H) = (-1.3631) / (0.7055 + 0.1636) = -1.5684$$

$$\xi = H / (\alpha + H) = (0.1636) / (0.7055 + 0.1636) = 0.1882$$

**Tablo 5.7.** DAMAAm/EMA kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri

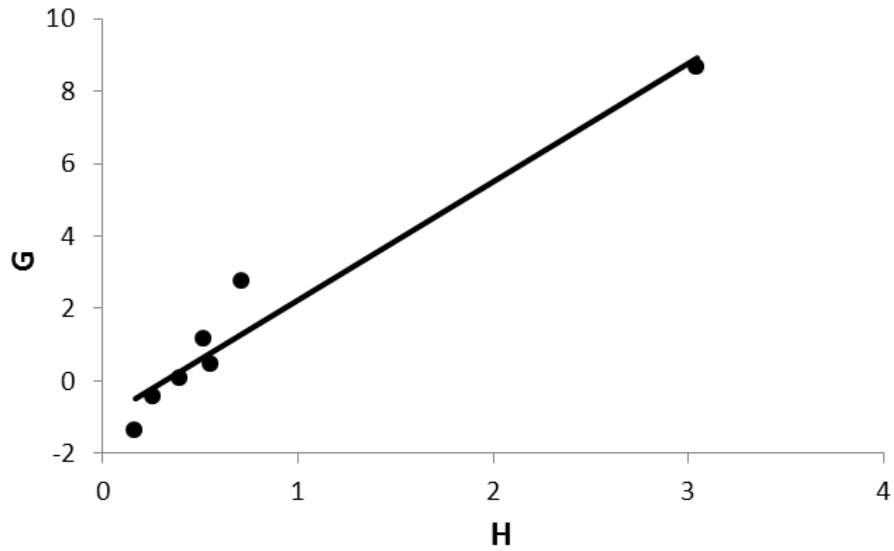
$F=M_{DAMAAm}/M_{EMA}$	$f= m_{DAMAAm}/m_{EMA}$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
0.111	0.0753	-1.3631	0.1636	-1.5684	0.1882
0.333	0.4370	-0.4290	0.2538	-0.4472	0.2646
0.667	1.1327	0.0781	0.3928	0.0711	0.3576
1	1.8153	0.4491	0.5509	0.3575	0.4385
1.5	4.3305	1.1536	0.5196	0.9416	0.4241
3	12.6426	2.7627	0.7119	1.9491	0.5023
9	26.6243	8.6620	3.0423	2.3112	0.8118

Reaksiyon Şartları, çözücü: 1,4-dioksan; ~ % 75 dönüşüm;  $\alpha$  (arbitrary constant) $= (H_{max} \times H_{min})^{1/2} = 0.7055$

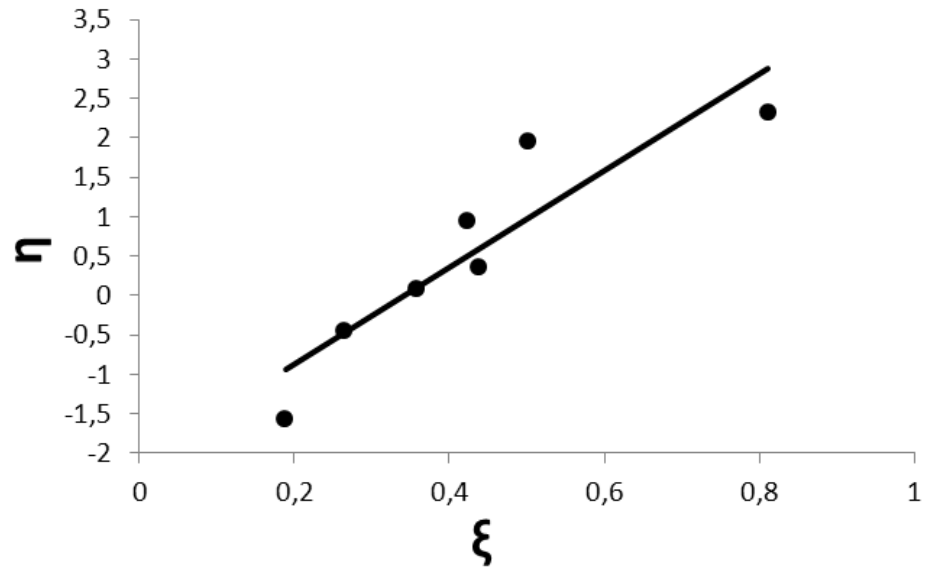


### 5.8.5. DAMAAm/EMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Fineman-Ross parametrelerinden G değerlerine karşılık H değerleri ve Kelen-Tüdös parametrelerinden  $\eta$  değerlerine karşılık  $\xi$  değerleri grafiğe geçirildi. Elementel analiz sonuçlarından DAMAAm/EMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları F-R ve K-T grafiklerinden bulundu.



Şekil 5.39. DAMAAm/EMA kopolimer sisteminin F-R grafiği.



Şekil 5.40. DAMAAm/EMA kopolimer sisteminin K-T grafiği.

Şekil 5.39'daki F-R grafiği  $G = H r_{\text{DAMAAm}} - r_{\text{EMA}}$  ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten  $y = 3.2683x - 1.0147$  olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden  $r_{\text{DAMAAm}} = 3.2683$  ve kesim noktasından  $r_{\text{EMA}} = 1.0147$  olarak hesaplandı.

Şekil 5.40'teki K-T grafiği  $\eta = (r_{\text{DAMAAm}} + r_{\text{EMA}} / \alpha) \xi - r_{\text{EMA}} / \alpha$  ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten  $y = 6.1162x - 2.0935$  olarak bulundu.

Denklemden;

$$r_{\text{EMA}} / \alpha = 2.0935 \text{ 'ten } (\alpha=0.7055), r_{\text{EMA}} = 1.4770$$

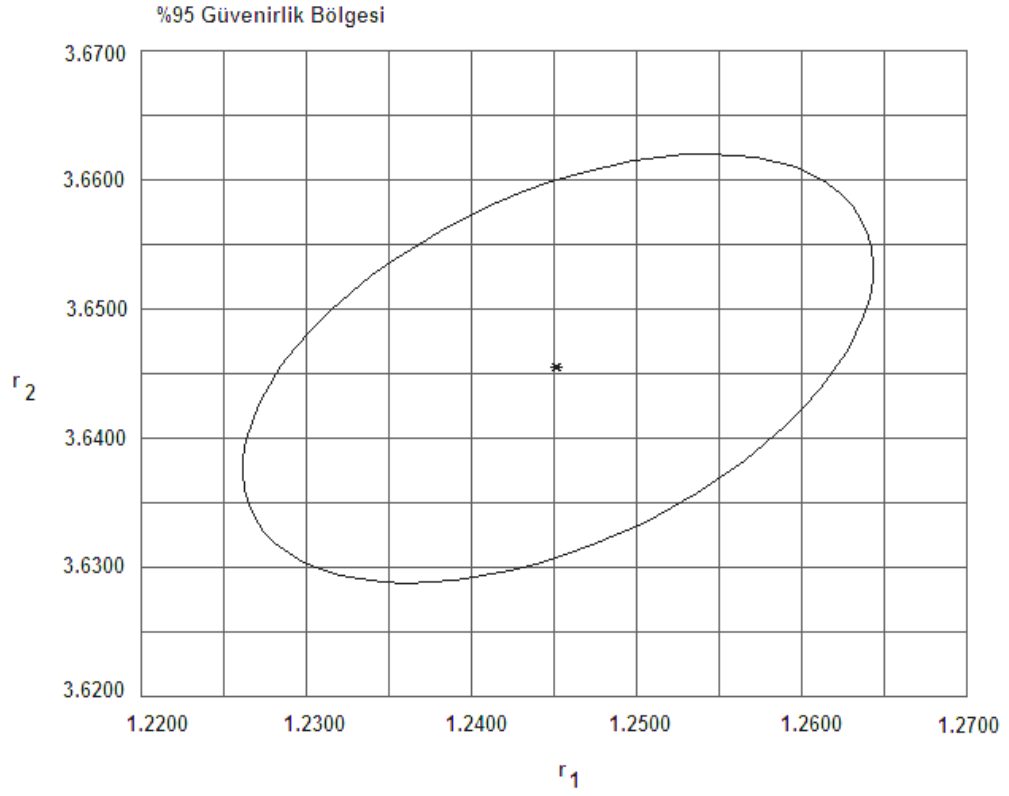
$$(r_{\text{DAMAAm}} + r_{\text{EMA}} / \alpha) = 6.1162 \text{ 'den } r_{\text{DAMAAm}} = 4.0227 \text{ olarak hesaplandı.}$$

Hesaplanan reaktivite oranları Tablo 5.8'de verildi.

**Tablo 5.8.** DAMAAm/EMA kopolimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri

Metod	$r_{\text{DAMAAm}}$	$r_{\text{EMA}}$	$r_{\text{DAMAAm}} r_{\text{EMA}}$
Fineman-Ross	3.2683	1.0147	3.3163
Kelen-Tüdös	4.0227	1.4770	5.9415
RREVM	3.6452	1.2451	4.5386

### 5.8.6. DAMAAm/EMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan % 95 Güvenirlik Bölgesi



**Şekil 5.41.** DAMAAm/EMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri için % 95 güvenirlik bölgesi.

## 5.9. N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAM) Monomerinin n-bütül metakrilat(n-BuMA) Monomeri ile Kopolimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

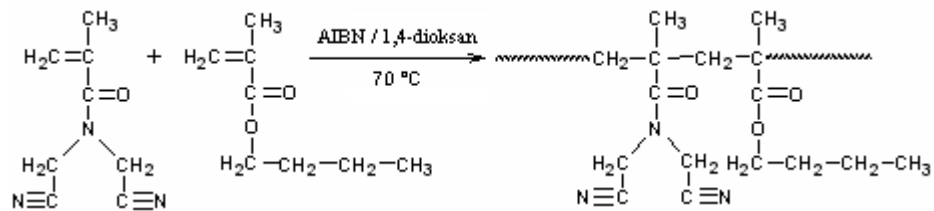
### 5.9.1. Poli(DAMAAM-ko-n-BuMA) Kopolimerlerinin Sentezi

N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAM) ve n-bütül metakrilat (n-BuMA) monomerlerinden toplam mol sayısı  $n_T=0.02$  mol olacak şekilde Tablo 5.9'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı.

**Tablo 5.9.** DAMAAM ve n-BuMA monomerlerinin başlangıç bileşimleri

Örnek	% (DAMAAM) mol	% (n-BuMA) mol	DAMAAM (g)	n-BuMA (g)
1	10	90	0.3264	2.5595
2	25	75	0.8159	2.1329
3	40	60	1.3054	1.7064
4	50	50	1.6318	1.4220
5	60	40	1.9582	1.1376
6	75	25	2.4477	0.7110

Kopolimerizasyon işlemi için 6 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 12 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 6 saat sonra tüpler su banyosundan alındı. Oluşan kopolimerler n-hekzan içerisinde çöktürüldü.



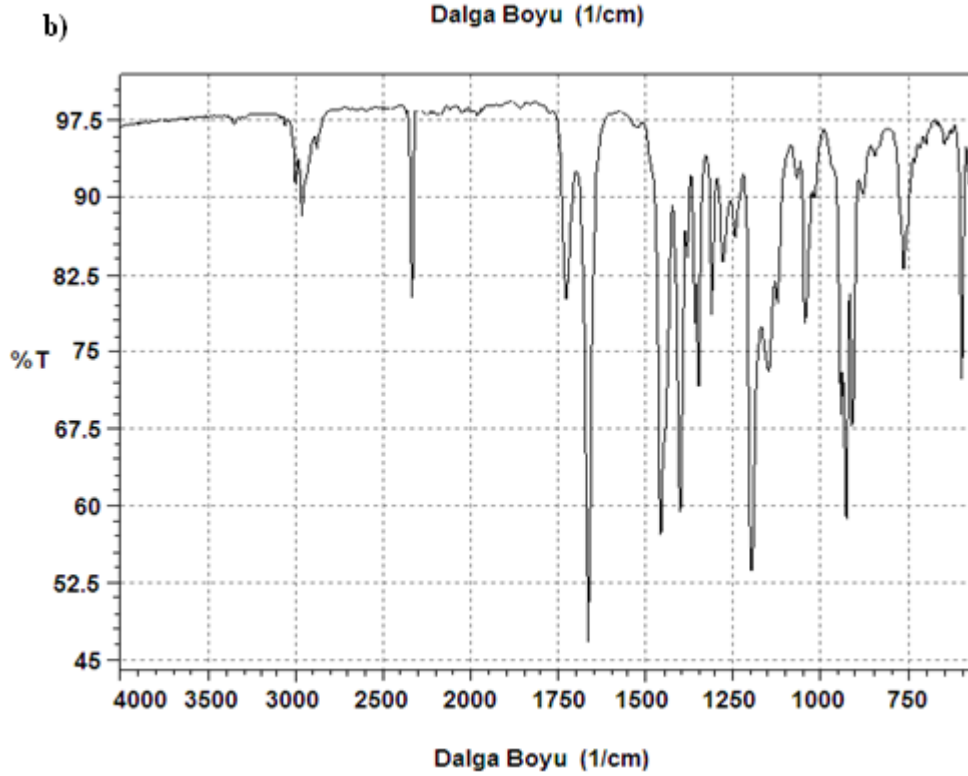
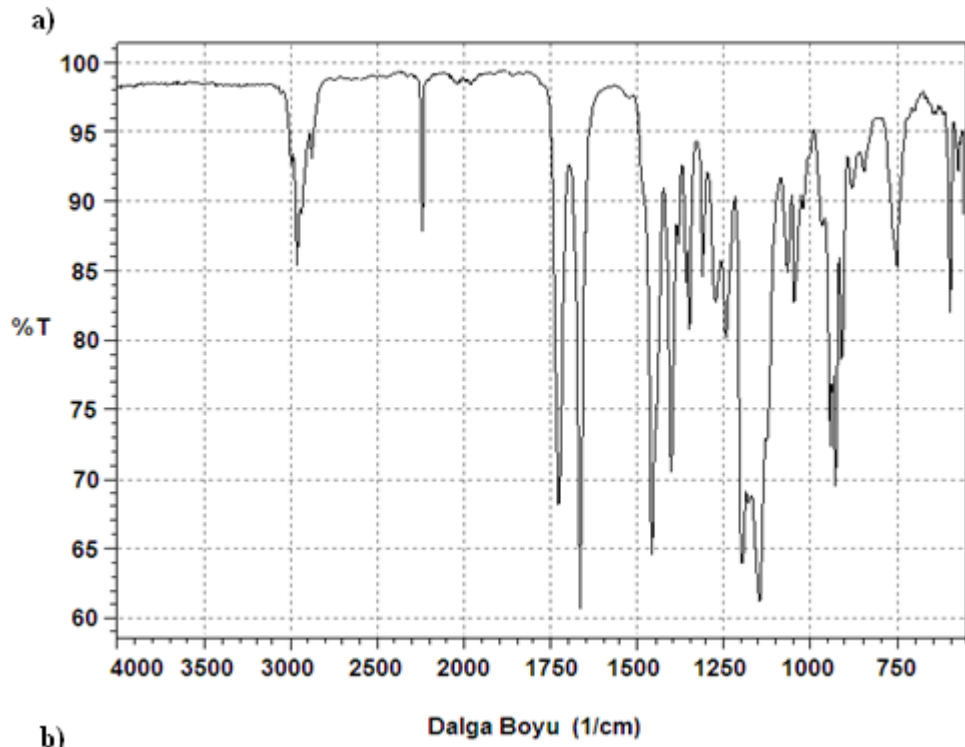
**Şekil 5.42.** Poli(DAMAAM-ko-n-BuMA) kopolimerinin sentezi.

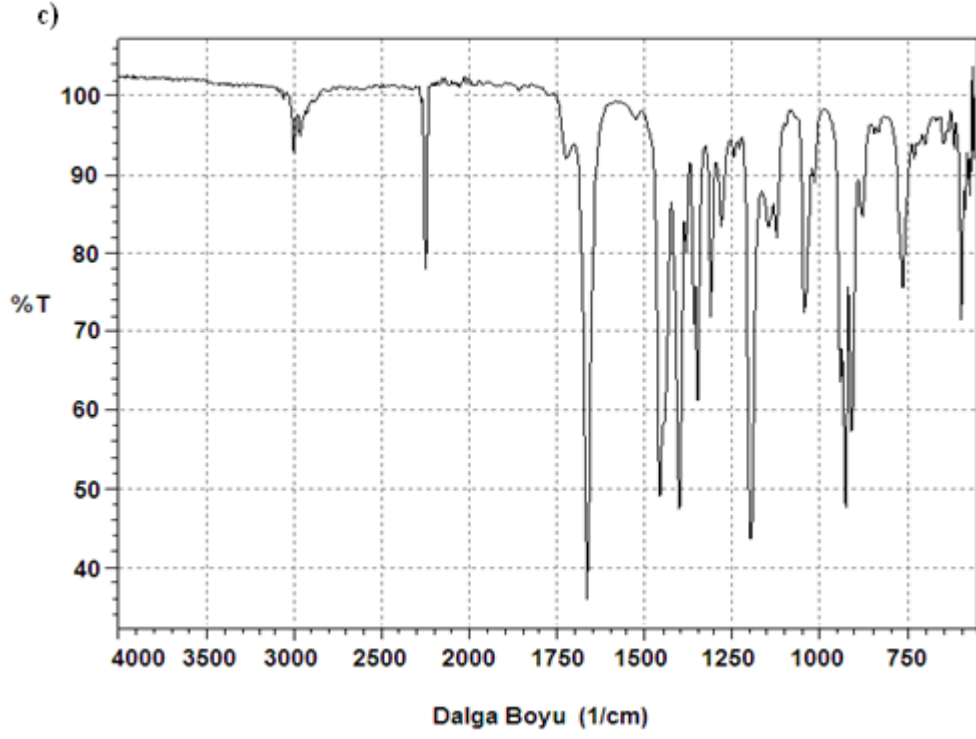
### **5.9.2. Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA) Kopolimerlerinin Çöktürülmesi**

Her bir kopolimer için 6 adet beher hazırlanarak 1'den 6'ya kadar numaralandırıldı. 1 numaralı behere 100 mL çöktürücü (n-hekzan) koyularak içine magnet atıldı ve beher 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.

### **5.9.3. DAMAAm/n-BuMA Kopolimer Sistemlerinin Karakterizasyonu**

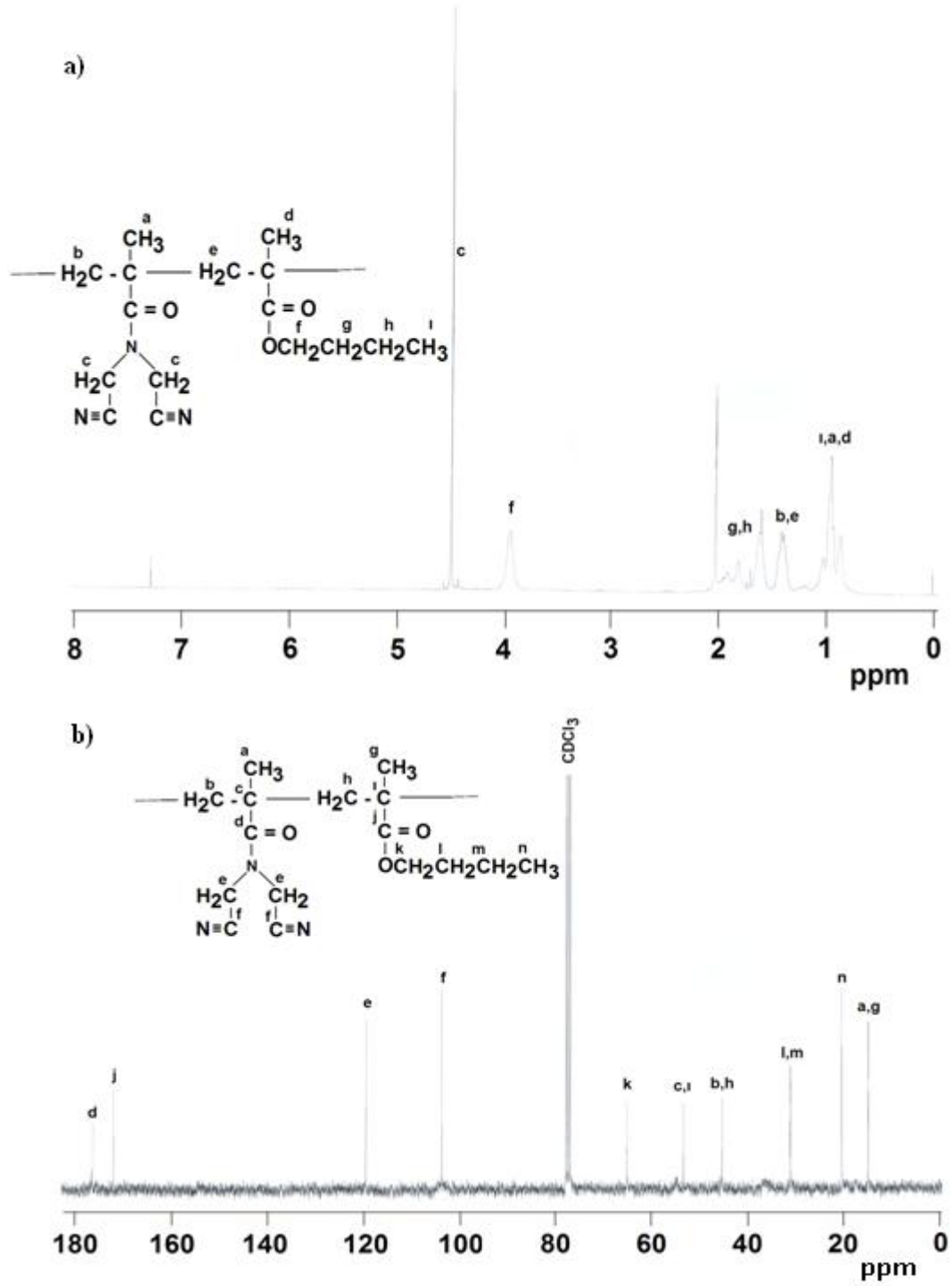
Şekil 5.43'te DAMAAm ve n-BuMA monomerleri ile sentezlenen 3 ayrı kopolimer örneği için FT-IR spektrumları verildi. Şekil 5.43 incelendiğinde; alifatik yapıdan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri  $\sim 2900-3200\text{ cm}^{-1}$  aralığında, C-H eğilme titreşimleri  $\sim 1400-1460\text{ cm}^{-1}$  aralığında,  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimleri  $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-N gerilme titreşimleri  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 'de, amit karboniline ait C=O piki  $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester karboniline ait C=O piki  $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester grubundan kaynaklanan C-O-C titreşimleri ise karbonil grubuyla yarışmalı bir şekilde  $\sim 1100-1150\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi.





**Şekil 5.43.** Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA)'ın a) [0.30:0.70], b) [0.69:0.31] c) [0.92:0.08] FT-IR spektrumları.

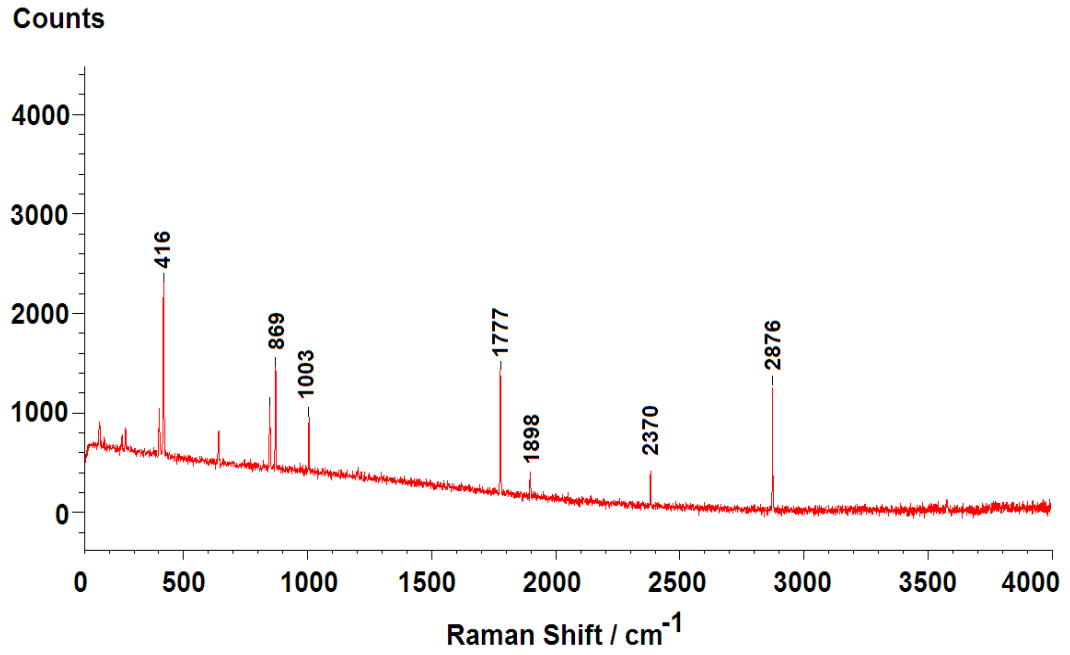
Şekil 5.44'te DAMAAm ve n-BuMA monomerleri ile sentezlenen kopolimer örneği [0.30:0.70] için  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları ve spektrumlar üzerinde molekül yapı değerlendirilmesi verildi.



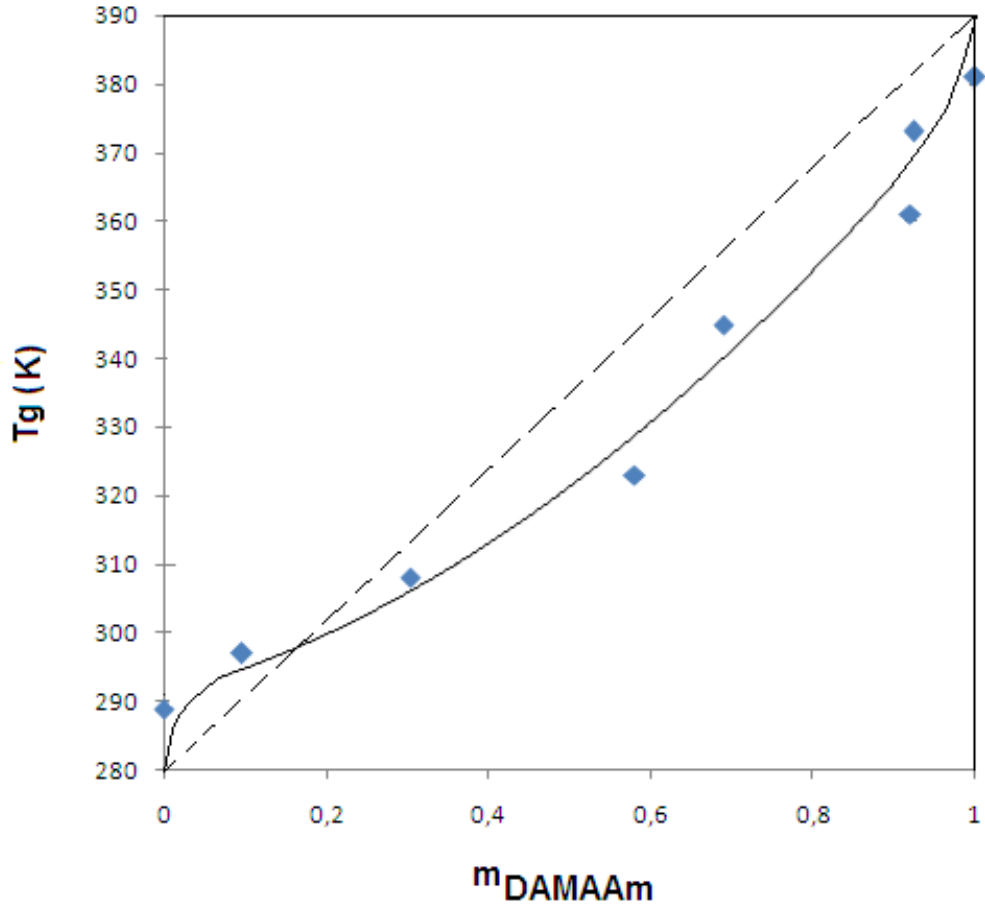
Şekil 5.44. Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA)'ın [0.30:0.70] a)  $^1\text{H-NMR}$ , b)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.45’de DAMAAm ve n-BuMA monomerleri ile sentezlenen Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA) [0.69:0.31] kopolimer örneği için Raman spektrumu verildi. Spektrumda C≡N titreşimleri 2370  $\text{cm}^{-1}$ ’de, C-H gerilme titreşimleri 2876  $\text{cm}^{-1}$ ’de, amit yapısından kaynaklanan C=O titreşimi 1777  $\text{cm}^{-1}$ ’de, ester yapısından kaynaklanan C=O titreşimi 1898  $\text{cm}^{-1}$ ’de, ester yapıdan kaynaklanan -C-O-C- titreşimleri 1003  $\text{cm}^{-1}$ ’de, amit yapısından kaynaklanan C-N titreşimleri 869  $\text{cm}^{-1}$ ’de ve torsiyon hareketleri de 416  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi.



Şekil 5.45. Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA)’ın [0.69:0.31] Raman spektrumu.



Şekil 5.46. Poli(DAMAAm-ko-n-BuMA) sistemi için yumuşama sıcaklığının (T<sub>g</sub>) kopolimerdeki DAMAAm'in mol kesrine bağlılığı.

#### 5.9.4. DAMAAm/n-BuMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Besleme Oranları

Tablo 5.10'da N,N'-diasetonitril metakrilamit (DAMAAm) ile n-bütül metakrilatın (n-BuMA) çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin % dönüşüm oranları, kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları verildi.

**Tablo 5.10.** Monomer bileşimi, kopolimer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		Elementel Analiz Değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri (%)	
	M <sub>DAMAAm</sub>	M <sub>n-BuMA</sub>		m <sub>DAMAAm</sub>	M <sub>n-BuMA</sub>
1	0.10	0.90	35.8	0.0968	0.9032
2	0.25	0.75	58.2	0.3043	0.6957
3	0.40	0.60	59.4	0.5804	0.4196
4	0.50	0.50	64.5	0.6896	0.3104
5	0.60	0.40	59.9	0.9202	0.0798
6	0.75	0.25	72.9	0.9241	0.0759

Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve % mol kesirleri hesaplandı ve Tablo 5.10'daki değerler bulundu. Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapıldı.

$$M_{\text{DAMAAm}} \text{ molekül ağırlığı} = 163.179 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{n-BuMA}} \text{ molekül ağırlığı} = 142.1966 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{DAMAAm}} = M_{\text{DAMAAm}} \text{ 'in mol kesri}$$

$$m_{\text{n-BuMA}} = M_{\text{n-BuMA}} \text{ 'in mol kesri}$$

Örnek-1 için hesaplama:

$$\% M_{\text{DAMAAm}} = (2.820 \times 163.179) / (14 \times 3) = 10.956$$

$$\% M_{\text{n-BuMA}} = 100 - 10.956 = 89.044$$

$$m_{\text{DAMAAm}} = 10.956 / 163.179 = 0.0671$$

$$m_{\text{n-BuMA}} = 89.044 / 142.1966 = 0.6262$$

$$\% m_{\text{DAMAAm}} = (0.0671) / (0.0671 + 0.6262) = 0.0968$$

$$\% m_{\text{n-BuMA}} = 1 - 0.0968 = 0.9032$$

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

Tablo 5.10'daki değerler kullanılarak Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri hesaplandı.

Örnek hesaplama:

$$F = M_{\text{DAMAAm}} / M_{\text{n-BuMA}} = 0.10 / 0.90 = 0.111$$

$$f = (\% m_{\text{DAMAAm}}) / (\% m_{\text{n-BuMA}}) = 0.0968 / 0.9032 = 0.1072$$

$$G = F(f-1) / f = [0.111(0.1072-1)] / (0.1072) = -0.9245$$

$$H = F^2 / f = (0.111)^2 / 0.1072 = 0.1149$$

$H_{\text{max}}$  ve  $H_{\text{min}}$  değerlerinden  $\alpha$  (arbitrary constant) değeri;

$$\alpha = (0.7392 \times 0.1149)^{1/2} = 0.2914 \text{ olarak bulunur.}$$

$$\eta = G / (\alpha + H) = (-0.9245) / (0.2914 + 0.1149) = -0.0008$$

$$\xi = H / (\alpha + H) = (0.1149) / (0.2914 + 0.1149) = 0.2828$$

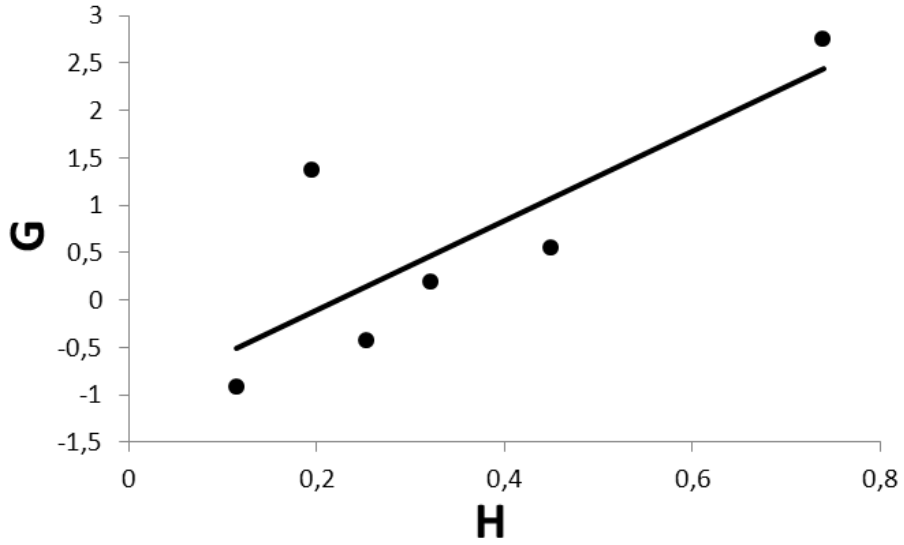
**Tablo 5.11.** DAMAAm/n-BuMA kopolimer sistemi için F-R ve K-T parametreleri

$F = M_{\text{DAMAAm}} / M_{\text{n-BuMA}}$	$f = m_{\text{DAMAAm}} / m_{\text{n-BuMA}}$	$G = F(f-1)/f$	$H = F^2/f$	$\eta = G/(\alpha+H)$	$\xi = H/(\alpha+H)$
0.111	0.1072	-0.9245	0.1149	-2.2754	0.2828
0.333	0.4374	-0.4283	0.2535	-0.7860	0.4652
0.667	1.3832	0.1848	0.3216	0.3015	0.5246
1	2.2217	0.5499	0.4501	0.7416	0.6070
1.5	11.5313	1.3699	0.1951	2.8158	0.4010
3	12.1752	2.7536	0.7392	2.6718	0.7173

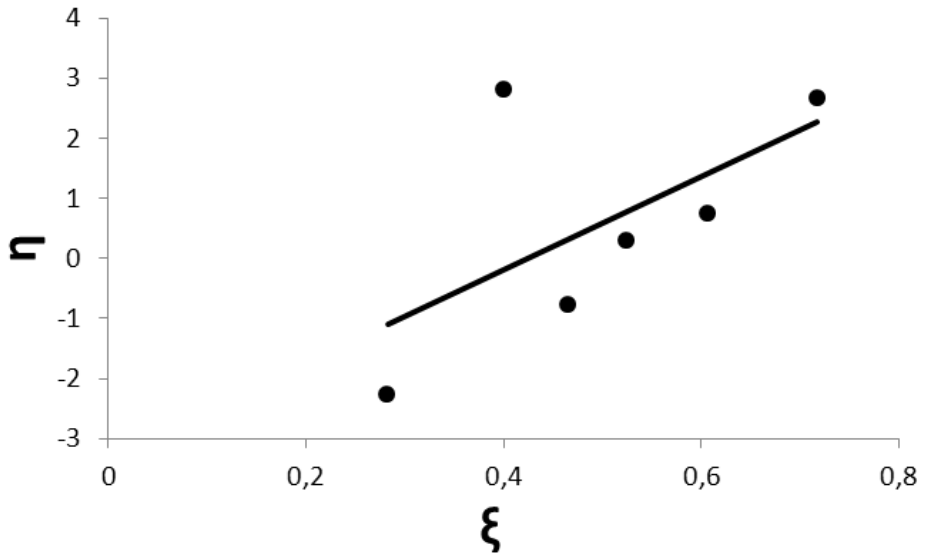
Reaksiyon Şartları, çözücü: 1,4-dioksan; ~ % 75 dönüşüm;  $\alpha$  (arbitrary constant) =  $(H_{\text{max}} \times H_{\text{min}})^{1/2} = 0.2914$

### 5.9.5. DAMAAm/n-BuMA Kopolimer Sistemi İçin Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Fineman-Ross parametrelerinden G değerlerine karşılık H değerleri ve Kelen-Tüdös parametrelerinden  $\eta$  değerlerine karşılık  $\xi$  değerleri grafiğe geçirildi. Elementel analiz sonuçlarından DAMAAm/n-BuMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları F-R ve K-T grafiklerinden bulundu.



Şekil 5.47. DAMAAm/n-BuMA kopolimer sisteminin F-R grafiği.



Şekil 5.48. DAMAAm/n-BuMA kopolimer sisteminin K-T grafiği.

Şekil 5.47'deki F-R grafiği  $G = H r_{\text{DAMAAM}} - r_{\text{n-BuMA}}$  ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten  $y = 4.7172x - 1.0467$  olarak bulundu ve bu doğrunun eğiminden  $r_{\text{DAMAAM}} = 4.7172$  ve kesim noktasından  $r_{\text{n-BuMA}} = 1.0467$  olarak hesaplandı.

Şekil 5.48'deki K-T grafiği  $\eta = (r_{\text{DAMAAM}} + r_{\text{n-BuMA}} / \alpha) \xi - r_{\text{n-BuMA}} / \alpha$  ilişkisine göre bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi grafikten  $y = 7.7589x - 3.2985$  olarak bulundu.

Denklemden;

$$r_{\text{n-BuMA}} / \alpha = 3.2985 \text{ 'ten } (\alpha=0.2914), r_{\text{n-BuMA}} = 0.9612$$

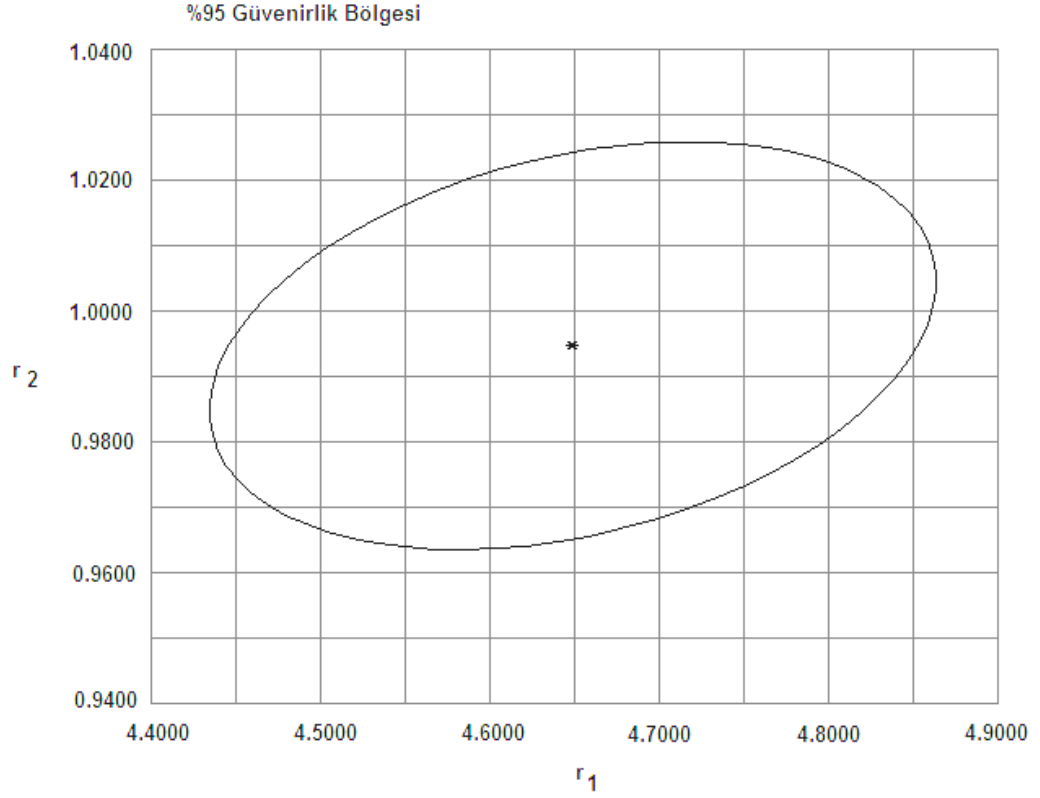
$$(r_{\text{DAMAAM}} + r_{\text{n-BuMA}} / \alpha) = 7.7589 \text{ 'dan } r_{\text{DAMAAM}} = 4.4604 \text{ olarak hesaplandı.}$$

Hesaplanan reaktivite oranları Tablo 5.12'de verildi.

**Tablo 5.12.** DAMAAM/n-BuMA kopolimer sistemi için serbest radikal kopolimerizasyonundan hesaplanan monomer reaktivite oranı değerleri

Metod	$r_{\text{DAMAAM}}$	$r_{\text{n-BuMA}}$	$r_{\text{DAMAAM}} r_{\text{n-BuMA}}$
Fineman-Ross	4.7172	1.0467	4.9375
Kelen-Tüdös	4.4604	0.9612	4.2873
RREVM	4.6480	0.9946	4.6229

### 5.9.6. DAMAAm/n-BuMA Kopolimer Sistemi İçin RREVM Metodu İle Hesaplanan % 95 Güvenirlik Bölgesi



Şekil 5.49. DAMAAm/n-BuMA kopolimer sistemi için RREVM metodu ile hesaplanan  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri için % 95 güvenirlik bölgesi.

## SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada N,N-diasetonitril metakrilamit (DAMAAM) monomeri, 0-5 °C'de trietilamin (TEA) varlığında aseton içerisinde iminodiasetonitril ile metakriloil klorürden sentezlenmiştir. DAMAAM monomerinin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve Raman spektroskopisi teknikleriyle aydınlatılmıştır.

DAMAAM monomerinin ve poli(DAMAAM) homopolimerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde; monomer yapısında yer alan ve ~1630 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen C=CH<sub>2</sub> titreşimleri, polimer yapısında gözlenmemiştir. Monomer yapısındaki C=CH<sub>2</sub> bağı, polimer yapısında -C-CH<sub>2</sub>- bağına dönüşmüştür. Benzer şekilde <sup>13</sup>C-NMR spektrumları da incelendiğinde; monomer yapısında alken yapıdan kaynaklanan tersiyer C atomu 130-140 ppm arasında bir pik verirken, homopolimer yapısında bu C atomu alkan yapısına dönüşerek 50-60 ppm arasında bir pik vermektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde; monomerdeki CH<sub>2</sub>=C yapısından kaynaklanan 5-6 ppm arasındaki pik, polimer yapısında bu bağı -C-CH<sub>2</sub>- yapısına dönüşmesinden dolayı yüksek manyetik alana kayarak 2-3 ppm arasında gözlenmektedir. Raman spektrumları incelendiğinde ise; monomer yapısından kaynaklanan 822 cm<sup>-1</sup>'deki C=C titreşimleri polimer yapısında gözlenmemiştir.

Serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle MMA, EMA ve n-BuMA monomerlerinin homopolimerleri hazırlanmıştır. MMA, EMA ve n-BuMA homopolimerlerinin spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır. Camısı geçiş sıcaklıkları T<sub>g</sub>MMA=118 °C, T<sub>g</sub>EMA=65 °C ve T<sub>g</sub>n-BuMA=20 °C olarak bulunmuştur.

DAMAAM monomerinin metil metakrilat (MMA) ile farklı oranlardaki kopolimerleri, 1,4-dioksan (monomer bu çözücüde çözündüğünden dolayı kullanılmıştır) çözeltisinde toplam monomer miktarının % 1'i kadar AIBN başlatıcısı kullanılarak 70 °C'de ~ % 75 dönüşümlerde hazırlanmıştır. Oluşan kopolimerlerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve Raman spektrumları değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Sistemin FT-IR spektrumları incelendiğinde; monomer oranlarıyla doğru orantılı olarak amit yapısından kaynaklanan karbonil piki giderek daha belirginleşmiştir ve ester yapısından kaynaklanan karbonil pikinin şiddeti azalmıştır. Sistemin Raman spektrumu incelendiğinde ise; amit yapısından kaynaklanan C=O



titreşimi  $1777\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester yapısından kaynaklanan C=O titreşimi  $1898\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

DAMAAM monomerinin etil metakrilat (EMA) ile farklı oranlardaki kopolimerleri, 1,4-dioksan çözeltisinde toplam monomer miktarının % 1'i kadar AIBN başlatıcısı kullanılarak  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ~ % 75 dönüşümlerde hazırlanmıştır. Oluşan kopolimerlerin yapısı FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve Raman spektrumları değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Sistemin FT-IR spektrumları incelendiğinde; monomer oranlarıyla doğru orantılı olarak amit yapısından kaynaklanan karbonil piki giderek daha belirginleşmiştir ve ester yapısından kaynaklanan karbonil pikinin şiddeti azalmıştır. Sistemin Raman spektrumu incelendiğinde ise; amit yapısından kaynaklanan C=O titreşimi  $1777\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester yapısından kaynaklanan C=O titreşimi  $1898\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

DAMAAM monomerinin n-bütül metakrilat (n-BuMA) ile farklı oranlardaki kopolimerleri, 1,4-dioksan çözeltisinde toplam monomer miktarının % 1'i kadar AIBN başlatıcısı kullanılarak  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ~ % 75 dönüşümlerde hazırlanmıştır. Oluşan kopolimerlerin yapısı FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve Raman spektrumları değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Sistemin FT-IR spektrumları incelendiğinde; monomer oranlarıyla doğru orantılı olarak amit yapısından kaynaklanan karbonil piki giderek daha belirginleşmiştir ve ester yapısından kaynaklanan karbonil pikinin şiddeti azalmıştır. Sistemin Raman spektrumu incelendiğinde ise; amit yapısından kaynaklanan C=O titreşimi  $1777\text{ cm}^{-1}$ 'de, ester yapısından kaynaklanan C=O titreşimi  $1898\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Polimerlerin Raman spektroskopik karakterizasyonunda, FT-IR spektroskopik karakterizasyona göre pik dalga boylarında ~  $40\text{-}50\text{ cm}^{-1}$  gibi kaymalar gözlenmiştir. Bu durumun; analiz tekniğinden, kullanılan Raman ışık kaynağı ve şiddetinden ve numunenin floresans etki göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kopolimer bileşimleri elementel analiz sonuçlarına göre azot (N) farkından belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları  $r_{\text{DAMAAM}}$ ,  $r_{\text{MMA}}$ ,  $r_{\text{EMA}}$  ve  $r_{\text{n-BuMA}}$ ; 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.

DAMAAM/MMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları  $r_{\text{DAMAAM}}=4.6438$  ve  $r_{\text{MMA}}=1.2372$  olarak bulundu. DAMAAM/EMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları  $r_{\text{DAMAAM}}=3.6454$  ve  $r_{\text{EMA}}=1.2456$  olarak bulundu. DAMAAM/n-BuMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları  $r_{\text{DAMAAM}}=4.6085$  ve  $r_{\text{n-BuMA}}=1.0008$  olarak bulundu. Oluşturulan üç kopolimer sistemi için de  $r_1 (r_{\text{DAMAAM}}) \gg 1$  ve  $r_2 (r_{\text{MMA}}, r_{\text{EMA}}, r_{\text{n-BuMA}}) \geq 1$  durumu söz konusudur. Bu koşullarda blok oluşma eğilimi vardır [1]. Kopolimer zincirinde her bir monomerden oluşan parçalar birbirine bağlanarak blok kopolimer meydana gelmiştir.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. DAMAAM/MMA sisteminde; DAMAAM monomerinin mol kesri arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. DAMAAM/EMA sisteminde ise; DAMAAM monomerinin mol kesri arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklıklarının da arttığı belirlenmiştir. Aynı şekilde DAMAAM/n-BuMA sisteminde de; DAMAAM monomerinin mol kesri arttıkça kopolimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları da artmaktadır.

Hesaplanan camsı geçiş sıcaklıklarına göre;  $T_{g_{\text{poli(DAMAAM)}}} > T_{g_{\text{poli(MMA)}}} > T_{g_{\text{poli(EMA)}}} > T_{g_{\text{poli(n-BuMA)}}}$  sonucu ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni, büyük hacimli asılı grupların aralıksız dizilen polimer zincirlerinin hareketini sınırlayarak kendi etraflarında dönmelerini kolaylaştırması ve serbest hacmin daha da artmasına sebep olmasındandır. Polimer daha yüksek serbest hacime sahip olduğunda, polimer zincirleri arasında daha fazla hareket alanı olur. Daha geniş hareket alanında kolayca etrafında hareket edebilen polimer zincirleri kıvrılmaya başlayarak sert camsı durumdan çıkar ve yumuşak kauçuksu duruma girer. Bu da genellikle  $T_g$ 'yi düşürür. Sonuçlar literatür bilgilerini destekler niteliktedir [55].

## KAYNAKLAR

1. Beşergil, B., Polimer Kimyası, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti., 2003.
2. Kelen Tüdös F., Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphical Methods Macromol Sci. Chem., 1975.
3. Finemann M., and Ross S.D., Radical Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate., J. Polym. Sci. 5,259., 1950.
4. Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, 1997.
5. Urzua, M., et al., N-1-Alkylitaconamic Acids-co-Styrene Copolymers. 1. Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios, J.of Macromol. Sci. Part A, 37:1-2, 37-47, 2000.
6. Gatica, N., et al., Vinyltrimethylsilane-co-Methylmethacrylate Copolymers. Synthesis and Reactivity Ratios, J.of Macromol. Sci. Part A, 37:12, 1677-1683, 2000.
7. Pazhanisamy, P., Ariff, M., Anwaruddin, Q., Copolymers of  $\alpha$ -Methylstyrene with N-Cyclohexylacrylamide: Synthesis, Monomer Reactivity Ratios and Mean Sequence Length, J.of Macromol. Sci. Part A, 34:6, 1045-1054, 1997.
8. Thamizharasi, S., Gnanasundaram, P., Balasubramanian, S., Copolymers Derived from 4-Nitrophenyl Methacrylate (Npma) and Methyl-Methacrylate (MMA)-Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios, J.of Macromol. Sci. Part A, 35:11, 1835-1852, 1998.
9. Vijayaraghavan, P., Reddy, B., 4-Chlorophenyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate Copolymers: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Application, J.of Macromol. Sci. Part A, 36:9, 1181-1195, 1999.
10. Balaji, R., et al., Synthesis and Characterization of Copolymers of 2-N-Phthalimido-2-Methyl Propyl Methacrylate with Methyl Methacrylate and Determination of Copolymer Reactivity Ratios, J.of Macromol. Sci. Part A, 36:10, 1401-1414, 1999.
11. Selvamalar, C., Penlidis, A., Nanjundan, S., Copolymers of 4-Benzyloxycarbonylphenyl Methacrylate with Methyl Methacrylate: Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios, J.of Macromol. Sci. Part A, 40:10, 1019-1033, 2003.
12. Vijayanand, P., et al., Copolymers of 3,5-Dimethylphenyl Methacrylate and Methylmethacrylate: Synthesis, Characterization and Determination of Reactivity Ratios, J.of Macromol. Sci. Part A, 39:6, 591-608, 2002.

13. Vijayanand, P., Kato, S., Kojima, T., Synthesis and Characterization of 3,5-Dimethoxyphenyl Methacrylate and Methyl Methacrylate Copolymers: Determination of Monomer Reactivity Ratios, *J. of Macromol. Sci. Part A*, 44:3, 277-283, 2007.
14. Erbil, C., et al., Monomer Reactivity Ratios of N-isopropylacrylamide-itaconic acid Copolymer at Low and High Conversions, *Eur. Polym. J.* 45, 1728-1737, 2009.
15. Vijayanand, P., et al., Homopolymer and Copolymer of 4-nitro-3-methylphenyl methacrylate with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties, *Eur. Polym. J.* 43, 2046-2056, 2007.
16. Driva, P., Bexis, P., Pitsikalis, M., Radical Copolymerization of 2-vinyl pyridine and oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylates: Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties, *Eur. Polym. J.* 47, 762-771, 2011.
17. Ydens, I., et al., Reactivity Ratios in Conventional and Nickel-Mediated Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Functionalized Methacrylate Monomers, *Eur. Polym. J.* 41, 2255-2263, 2005.
18. Rajendrakumar, K., Dhamodharan, R., Ambient Temperature Atom Transfer Radical Copolymerization of Tetrahydrofurfuryl Methacrylate and Methyl Methacrylate: Reactivity Ratio Determination, *Eur. Polym. J.* 45, 2685-2694, 2009.
19. Chikhaoui-Grioune, D., Benaboura, A., Jerome, R., Synthesis and Characterization of Novel Vinyl Copolymers Containing N-vinylphthalimide: Comonomers Reactivity Ratios and Thermal Stability, *Eur. Polym. J.* 43, 3849-3855, 2007.
20. Vijayaraghavan, R., MacFarlane, D., Synthesis, Reactivity Ratios and Characterization of Hydroquinone Promoted CT co-polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in a Room Temperature Ionic Liquid, *Eur. Polym. J.* 42, 2736-2742, 2006.
21. Devasia, R., Nair, C., Ninan, K., Copolymerization of Acrylonitrile with Itaconic Acid in Dimethylformamide: Effect of Triethylamine, *Eur. Polym. J.* 39, 537-544, 2003.
22. Paris, R., Mosquera, B., Fuente, J., Atom Transfer Radical Copolymerization of Glycidyl Methacrylate and Allyl Methacrylate, Two Functional Monomers, *Eur. Polym. J.* 44, 2920-2926, 2008.
23. Pardal, F., Lapinte, V., Robin, J., Kinetics of Cotelomerization of 3-(trimethoxysilyl)propyl Methacrylate and Perfluorodecylacrylate, *Eur. Polym. J.* 45, 1198-1207, 2009.

24. Brar, A., Goyal, A., Characterization and Optimization of Poly(glycidyl methacrylate-co-styrene) Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization, *Eur.Polym.J.* 44, 4082-4091, 2008.
25. Gibon, C., et al., Solvent Effects on the Copolymerization Kinetics of Ionic (AMPS) and Non-ionic (HEAm) Acrylamide Derivatives, *Eur.Polym.J.* 44, 1843-1848, 2008.
26. Mormann, W., Ferbitz, J., Copolymer from tert-butyl Methacrylate and Itaconic Anhydride-Reactivity Ratios and Polymer Analogous Reactions, *Eur.Polym.J.* 39, 489-496, 2003.
27. Shah, S., et al., Synthesis and Characterization of Thermo-responsive Copolymeric Nanoparticles of Poly(methyl Methacrylate-co-N-vinylcaprolactam), *Eur.Polym.J.* 46, 958-967, 2010.
28. Eberhardt, M., et al., Synthesis of Pentafluorophenyl(meth)acrylate Polymers: New Precursor Polymers for the Synthesis of Multifunctional Materials, *Eur.Polym.J.* 41, 1569-1575, 2005.
29. Kyeremateng, S., Amado, E., Kressler, J., Synthesis and Characterization of Random Copolymers of (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl Methacrylate and 2,3-dihydroxypropyl Methacrylate, *Eur.Polym.J.* 43, 3380-3391, 2007.
30. Brown, A., et al., Synthesis of oligo(ethylene glycol) Methacrylate Polymer Brushes, *Eur.Polym.J.* 41, 1757-1765, 2005.
31. Abdollahi, M., Sharifpour, M., A New Simple Procedure to Calculate Monomer Reactivity Ratios by Using on-line <sup>1</sup>H-NMR Kinetics Experiments: Copolymerization System with Greater Difference Between the Monomer Reactivity Ratios, *Polym.* 48, 25-30, 2007.
32. O'Leary, K., Paul, D., Copolymers of Poly(n-alkyl acrylates): Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios, *Polym.* 45, 6575-6585, 2004.
33. Touchal, S., et al., Copolymerization of 1-vinylpyrrolidone with N-substituted Methacrylamides: Monomer Reactivity Ratios and Copolymer Sequence Distribution, *Polym.* 45, 8311-8322, 2004.
34. Zhou, Z., Jia, Z., Yan, D., Theoretical Investigation on the Polyaddition of A<sub>2</sub> and CB<sub>2</sub> Monomers with Non-equal Reactivity, *Polym.* 50, 5608-5612, 2009.
35. Lateulade, A., et al., Radical Copolymerization of N-vinylcarbazole and p-bromostyrene: Determination of Monomer Reactivity Ratios by SEC-multidetector, *Polym.* 47, 2280-2288, 2006.
36. Semsarzadeh, M., 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, 3060-3069, 2008.
37. Kavaklı, P., Uzun, C., Güven, O., Synthesis, Characterization and Amidoximation of a Novel Polymer: Poly(N,N'-dipropionitrile acrylamide), *React. and Func. Polym.* 61, 245-254, 2004.
  38. Larraz, E., et al., Radical Copolymerization Studies of an Amphiphilic Macromonomer Derived from Triton X-100. Reactivity Ratios Determination by in Situ Quantitative <sup>1</sup>H-NMR Monitoring, *Polym.* 46, 2040-2046, 2005.
  39. Patel, M., et al., Synthesis and Characterization of Novel Acrylic Copolymers: Determination of Monomer Reactivity Ratios and Biological Activity, *React. and Func. Polym.* 65, 195-204, 2005.
  40. Vijayanand, P., et al., Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Homo and Copolymers of 3,5-dimethoxyphenyl Methacrylate with Glycidyl Methacrylate: Determination of Monomer Reactivity Ratios, *React. and Func. Polym.* 69, 333-340, 2009.
  41. Selvamalar, C., et al., Copolymerization of 4-benzyloxycarbonylphenyl Methacrylate with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Application as Adhesives, *React. and Func. Polym.* 56, 89-101, 2003.
  42. Neugebauer, D., Atom Transfer Radical Copolymerization of N,N'-dimethylacrylamide with Methacrylate-functionalized Poly(ethylene oxide), *React. and Func. Polym.* 68, 535-543, 2008.
  43. Jerca, V., et al., Synthesis and Characterization of Side-chain Oxazoline-methyl Methacrylate Copolymers Bearing Azo-dye, *React. and Func. Polym.* 70, 827-835, 2010.
  44. Nanjundan, S., et al., Homopolymer of 4-benzoylphenyl Methacrylate and its Copolymers with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Application as Adhesives, *React. and Func. Polym.* 62, 11-24, 2005.
  45. Taghizadeh, M., Foroutan, M., Water-soluble Copolymers of N-vinylpyrrolidone and Vinyl Acetate: Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity at High Conversions, *J. of Polym. Research* 11, 203-209, 2004.
  46. Fernandez-Monreal, C., et al., Inter and Intramolecular Structure Predictions in 2-hydroxyethyl Methacrylate-tert-butyl Acrylate Copolymers Obtained at High Conversion, *Polym.* 41, 8155-8159, 2000.
  47. Harwood, H., Copolymerization at High Conversion When the Concentration of One Monomer does not Change, *J. of Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.* 38, 1118-1128, 2000.

48. Braun, D., Meyer, M., Phase Separation in Random Copolymers from High Conversion Free Radical Copolymerization, *Macromol.Chem. and Phys.* 199, 735-744, 1998.
49. Ziaee, F., Nekoomanesh, M., Monomer Reactivity Ratios of Styrene-butyl Acrylate Copolymers at Low and High Conversions, *Polym.* 39, 203-207, 1998.
50. Czerwinski, W., Copolymerization at Moderate to High Conversion Levels. 2. Estimation of Relative Reactivity Ratios in Terms of the Penultimate Model for Systems  $r(2)=0$ , *Polym.* 39, 189-192, 1998.
51. Smirnova, L., et al., Effects due to Preferential Sorption of Monomers in Copolymerization to High Conversions, *Vysokomolekul Yarnye Soedineniya Seriya A and Seriya B* 38, 1503-1507, 1996.
52. Catalgılız, H., Gız, A., Compensating the Composition Drift in Reactivity Ratio Calculations for Copolymerizations Carried to High Conversions, *Macromol.Chem. and Phys.* 195, 855-864, 1994.
53. Zaldivar, D., et al., High Conversion Copolymerization of Furfuryl Methacrylate and N-vinyl-pyrrolidone-a Kinetic Approach to Skeists Treatment for Free-radical Copolymerization in Different Reaction Media, *Polym.* 35, 2390-2396, 1994.
54. Yılmaz, E., Kucukyavuz, Z., Monomer Reactivity Ratios of Styrene-4-vinylpyridine Copolymers at Low and High Conversions, *Polym.* 34, 145-149, 1993.
55. The Macrogalleria, <http://www.pslc.ws/mactest/tg.htm>

## ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Yozgat'ta doğan Hale ERKİLİÇ, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Fatma Temel Turhan İlköğretim Okulu ve Atatürk Lisesinde tamamlamıştır. 2006 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2010 yılında bölüm ikincisi olarak mezun olmuştur.

2010 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Prof. Dr. Cengiz SOYKAN danışmanlığında hazırladığı “**N,N'-Diasetonitril Metakrilamit İle Alkil Metakrilatların Kopolimerlerinin Sentezi ve Spektroskopik Karakterizasyonu**” başlıklı teziyle 2012 yılında mezun olmuştur.

### İletişim Bilgileri

**Adres:** Şeyh Osman Mah. D 2 S. No:59/12 66100 Merkez/YOZGAT

**Telefon:** (354) 217 17 23

**E-posta:** hale.erkilic@windowslive.com