



**YAN DALDA ESTER TAŞIYAN
BİR METAKRİLAT POLİMERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice AKBIYIK

**Danışman
Prof. Dr. İbrahim EROL**

KİMYA ANABİLİM DALI

Nisan, 2019

Bu tez çalışması 15.FEN.BİL.38 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAN DALDA ESTER TAŞIYAN BİR METAKRİLAT
POLİMERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hatice AKBIYIK

Danışman

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

Nisan, 2019

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAN DALDA ESTER TAŞIYAN BİR METAKRİLAT POLİMERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hatice AKBIYIK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışmanın ilk basamağında metil-4-hidroksi benzoat bileşiği, kloroasetil klorür ile potasyum karbonat varlığında CH_3CN çözücüsünde, $70-80^\circ\text{C}$ 'de etkileştirilerek Metil 4-(2-kloroasetoksi)benzoat elde edildi. Daha sonra bu bileşik sodyum metakrilat ile asetonitril çözücüsünde 80°C 'de etkileştirilerek yer değiştirme tepkimeleri yardımıyla Metil-4-[[metakriloiloksi]asetil]oksi benzoat (MMOAB) monomeri sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra MMOAB monomerinin homopolimeri, cam ampul içerisinde, azot atmosferi altında, azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65°C sıcaklıkta sentezlendi. Glisidil metakrilat (GMA) ve MMOAB monomerleri, AIBN başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsü varlığında 65°C sıcaklıkta kopolimerleri sentezlendi. Monomerin, homopolimerin ve kopolimerlerin yapıları, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerdeki monomer bileşimi $^1\text{H-NMR}$ analiz ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal davranışları, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri kullanılarak belirlendi.

2019, xi + 70 sayfa

Anahtar Kelimeler: Glisidil metakrilat (GMA), Monomer Reaktivite Oranları, Metil-4-Hidroksi Benzoat, Metil-4-[[metakriloiloksi]asetil]oksi benzoat (MMOAB) Monomeri.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW METHACRYLATE POLYMERS HAVING PENDANT ESTERS

Hatice AKBIYIK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. İbrahim EROL

In the first step of this study, methyl-4-hydroxy benzoate compound was reacted in the presence of chloroacetyl chloride and potassium carbonate in CH_3CN solvent at 70-80°C to give methyl 4-(2-chloroacetoxy) benzoate. This compound was then reacted with sodium methacrylate in acetonitrile solvent at 80°C and the methyl-4-[[[(methacryloyloxy)acetyl]oxy]benzoate (MMOAB) monomer was synthesized and characterized by displacement reactions. Homopolymer of MMOAB monomer was then synthesized in a glass bulb under nitrogen atmosphere with azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator at a temperature of 65°C in a 1,4-dioxane solvent. Copolymers of glycidyl methacrylate (GMA) with MMOAB monomers by AIBN initiator in the presence of 1,4-dioxane solvent at 65°C were synthesized. The structures of the monomers, homopolymers and copolymers were characterized by using IR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR techniques. The monomer structure in copolymer was determined by ^1H -NMR analysis. The thermal behaviors of homopolymers and copolymers were determined by using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) methods.

2019, xi + 70 pages

Keywords: Glycidyl methacrylate (GMA), Monomer Reactivity Ratios, Methyl-4-Hydroxybenzoate, Methyl-4-[[[(methacryloyloxy)acetyl]oxy]benzoate (MMOAB) Monomers.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın seçimi, planlanması ve yürütülmesi sırasında ilgi ve alakasını desteğini hep sürdüren, bilgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen Sayın hocam Prof. Dr. İbrahim EROL'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme ve eşime ayrıca çok teşekkür ederim.

Araştırma süresince yardımlarını esirgemeyen her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm tez aşaması sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Türker DEVECİ'ye, Ahmet GÜLDİKEN'e ve Mehmet Onur HOŞSÖZ'e çok teşekkür ederim.

Hatice AKBIYIK
AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	4
2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	4
2.1.1 Polimerlerin Molekül Kütlelerinin Büyüklüğüne Göre Sınıflandırılması	4
2.1.1.1 Oligomerler	4
2.1.1.2 Makromoleküller	5
2.1.1.3 Jeller	5
2.1.2 Polimerlerin Oluşumuna Göre Sınıflandırılması	5
2.1.2.1 Doğal Polimerler	5
2.1.2.2 Yapay (Yarı Sentetik) Polimerler	5
2.1.2.3 Sentetik Polimerler	5
2.1.3 Polimerlerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması	6
2.1.3.1 Organik Polimerler	6
2.1.3.2 İnorganik Polimerler	6
2.1.4 Polimerleşme Tepkimelerine Göre Sınıflandırılması	6
2.1.4.1 Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerler	6
2.1.4.2 Zincir (Katılma) Polimerleri	7
2.1.5 Ana Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması	7
2.1.5.1 Homozincirli Doymuş Polimerler	7
2.1.5.2 Heterozincirli Doymuş Polimerler	7
2.1.5.3 Doymamış Bağlar İçeren Polimerler	8
2.1.6 Zincirin Fiziksel Yapısına Göre Sınıflandırılması	8

2.1.6.1	Düz Zincirli Polimerler	8
2.1.6.2	Dallanmış Zincirli Polimerler	9
2.1.6.3	Çapraz Bağlı Polimerler.....	9
2.1.7	Yığılışma Şekline Göre Sınıflandırılması.....	10
2.1.8	Polimerlerin İçerdikleri Fonksiyonel Gruplara Göre Sınıflandırılması.....	10
2.1.9	Tekrarlanan Birimlerin Kimyasal Bileşimine Göre Sınıflandırılması.....	10
2.1.9.1	Homopolimerler.....	11
2.1.9.2	Kopolimerler	11
2.1.10	Polimerlerin Isısal Davranışlarına Göre Sınıflandırılması	12
2.1.10.1	Termoplastik Polimerler	12
2.1.10.2	Termoset Polimerler	13
2.1.11	Polimerlerin Teknolojik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	13
2.2	Polimerleşme Mekanizmaları	13
2.2.1	Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu.....	14
2.2.2	Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	14
2.2.2.1	Radikalik Katılma Polimerizasyonu	15
2.2.2.2	İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu.....	18
2.2.3	Radikalik Polimerizasyon Kinetiği	18
2.2.3.1	Başlama Basamağı.....	18
2.2.3.2	Büyüme Basamağı	19
2.2.3.3	Sonlanma Basamağı.....	20
2.2.3.4	Zincir Transfer Tepkimeleri.....	21
2.3	Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri	22
2.3.1	Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi.....	22
2.3.2	Fineman-Ross (F-R) Yöntemi	23
2.3.3	Inverted Fineman-Ross Yöntemi	23
2.4	Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	24
2.5	Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	25
2.5.1	Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	25
2.5.2	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	26
2.5.3	Termogravimetrik Metod (TG)	26

3. ESTERLER.....	27
3.1 Esterlerin Genel Özellikleri	27
3.2 Esterlerin Elde Ediliş Yöntemleri	28
3.2.1 Karboksilli Asit ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi (Esterleşme)... 28	
3.2.2 Karboksilli Asit Klorürler ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi	29
3.2.3 Karboksilli Asit Anhidritleri ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi	29
3.2.4 Asit Tuzlarının Alkil Halojenürlerle Tepkimesi ile Ester Eldesi	30
3.2.5 Karboksilli Asitlerin Gümüş Tuzlarının Alkil Halojenürlerle Tepkimesi ile Ester Eldesi.....	30
3.3 Esterleşme Mekanizması	31
3.3.1 Asit Katalizli Esterleşme	31
3.3.2 Baz-Destekli Ester Hidrolizi	31
3.4 Esterlerin Fiziksel Özellikleri	32
3.5 Esterlerin Tepkimeleri	33
3.5.1 Hidroliz Tepkimeleri	33
3.5.2 Sabunlaşma Tepkimeleri	33
3.5.3 Amonyak ile Tepkimeleri.....	33
3.5.4 İndirgenme Tepkimeleri	34
3.5.5 Esterlerin Grignard Bileşikleriyle Tepkimesi	34
3.6 Esterleşme Hızına Etki Eden Faktörler.....	34
3.6.1 İndüktif Etkinin Esterleşme Hızına Etkisi.....	34
3.6.2 Mezomerik Etkinin Esterleşme Hızına Etkisi	35
3.6.3 Sterik Etkinin Esterleşme Hızına Etkisi	35
4. METAKRİLAT POLİMERLERİ.....	36
5. GLİSİDİL METAKRİLAT.....	37
6. YAPISINDA ESTER ve METAKRİLAT İÇEREN POLİMERLER İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	38
7. MATERYAL ve YÖNTEM	48
7.1 Materyal.....	48
7.1.1 Kullanılan Cam Malzemeler	48
7.1.2 Kullanılan Cihazlar	48
7.1.3 Kullanılan Kimyasallar	49

7.2	Sentezler	49
7.2.1	Metil 4-(2-kloroasetoksi) benzoat Sentezi	49
7.2.2	Metil-4-{[(metakriloiloksi)asetil]oksi} benzoat (MMOAB) Sentezi.....	50
7.2.3	Poli (MMOAB) Homopolimerinin Sentezi.....	51
7.2.4	Poli(MMOAB-co-GMA) Kopolimerinin Sentezi	51
8.	BULGULAR ve TARTIŞMALAR	53
8.1	Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu	53
8.1.1	MMOAB Monomerinin Karakterizasyonu	53
8.1.2	Poli(MMOAB)'nın Karakterizasyonu.....	55
8.1.3	Kopolimerin Karakterizasyonu	56
8.2	Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	58
8.2.1	Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	58
8.3	Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri.....	62
8.3.1	Poli(MMOAB) ve Poli(MMOAB -ko-GMA) Polimerlerinin Termal Kararlılıkları	62
9.	SONUÇ.....	64
	KAYNAKLAR.....	65
	ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

f	Başlatıcının Etkinlik Faktörü
kd	Başlatıcı Parçalanmasına İlişkin Hız Sabiti
M	Monomer
M•	Monomer Radikali
R•	Ortamdaki Her Tür Radikalin Konsantrasyonu
Tg	Polimerlerin Yumuşama Sıcaklıkları
Tm	Kristal Erime Sıcaklıkları
[I ₂]	Başlatıcı Konsantrasyonu
k	Reaksiyon Hız Sabiti
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
r _d	Radikal Üreme Hızı
r _i	Monomerlerin Radikal Çoğalma Hızı
r _t	Sonlanma Hızına Ait Kinetik Eşitlik
K	Polimerizasyon Hız Sabiti
r	Monomer Reaktivite Oranı

Kısaltmalar

AIBN	Azobisisobütironitril
BBS	Başlangıç Bozunma Sıcaklığı
GMA	Glisidil metakrilat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
¹³ C-NMR	¹³ C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	¹ H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
F-R	Fineman- Ross Yöntemi
K-T	Kelen-Tüdös Yöntemi
FTIR	Infrared Spektroskopisi
CH ₃ CN	Asetonitril
MMOAB	Metil-4-[(metakriloiloksi)asetil]oksi}benzoat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	Poli(etilen tereftalat)	6
Şekil 2.2	Tipik katılma polimeri	7
Şekil 2.3	Poli asetilen.....	8
Şekil 2.4	Rastgele dizilişe sahip polien.....	8
Şekil 2.5	Allen dizilişli polien	8
Şekil 2.6	Polin dizilişi	8
Şekil 2.7	Polietilen	9
Şekil 2.8	Dallanmış polietilen.....	9
Şekil 2.9	Çapraz bağlı polietilen.....	9
Şekil 2.10	Tek bir polimer molekülünün amorf ve kristal bölgeleri.....	10
Şekil 2.11	Polietilen	11
Şekil 2.12	Poli (vinil klorür)	11
Şekil 2.13	Poli (etilen-co-vinil asetat)	11
Şekil 2.14	Poli (vinil klorür-co-vinil asetat)	11
Şekil 2.15	Rastgele kolopimer dizilişi	12
Şekil 2.16	Ardışık kopolimer dizilişi	12
Şekil 2.17	Aşı kopolimer	12
Şekil 2.18	Çapraz bağlı bir polimer	13
Şekil 2.19	Kondenzasyon (basamaklı) tepkime.....	14
Şekil 2.20	Isı ile başlatılan radikal zincir polimerleşmesi	15
Şekil 2.21	Fotokimyasal olarak başlatılan radikal zincir polimerleşmesi.....	15
Şekil 2.22	Benzoil peroksit	16
Şekil 2.23	Ter-butil peroksit	16
Şekil 2.24	Azobisizobutironitril (AIBN)	17
Şekil 2.25	Diazoaminobenzen	17
Şekil 3.1	Esterleşme tepkimesi	29
Şekil 3.2	Karboksilli asit klorürler ve alkollerin tepkimesi ile ester eldesi	29
Şekil 3.3	Karboksilli asit anhidritleri ve alkollerin tepkimesi ile ester eldesi	30
Şekil 3.4	Asit tuzları ve alkil halojenürlerin tepkimesi ile ester eldesi.....	30

Şekil 3.5	Karboksilli asitlerin gümüş tuzlarının alkil halojenürlerle tepkimesi ile ester eldesi.....	30
Şekil 3.6	Asit katalizli esterleşme.....	31
Şekil 3.7	Baz destekli ester hidrolizi.....	31
Şekil 3.8	Hidroliz tepkimesi	33
Şekil 3.9	Sabunlaşma tepkimesi	33
Şekil 3.10	Amonyak ile tepkime.....	33
Şekil 3.11	İndirgenme tepkimesi	34
Şekil 3.12	Esterlerin grignard bileşikleri ile tepkimesi.....	34
Şekil 7.1	Metil 4-(2-kloroasetoksi) benzoat sentezi	50
Şekil 7.2	Metil-4-{{(metakriloiloksi)asetil}oksi} benzoat sentezi	50
Şekil 7.3	Poli (MMOAB) homopolimerinin sentez reaksiyonu	51
Şekil 7.4	Kopoli(MMOAB-GMA) sentezi	52
Şekil 8.1	MMOAB monomerinin sentezi	53
Şekil 8.2	MMOAB monomerine ait ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 8.3	MMOAB Monomerine ait ¹³ C-NMR spektrumu	54
Şekil 8.4	Poli(MMOAB) homopolimerinin FTIR spektrumu	55
Şekil 8.5	Poli(MMOAB)'ya ait ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 8.6	Poli(MMOAB -ko-GMA)(0.53:0.47) kopolimerinin FTIR spektrumu.....	57
Şekil 8.7	Poli(MMOAB -ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ¹ H-NMR(a) ve ¹³ C-NMR(b) spektrumu.....	57
Şekil 8.8	Poli(MMOAB -ko-GMA) kopolimer sistemi için (ε -η) grafiği	60
Şekil 8.9	Poli(MMOAB -ko-GMA) sistemi için (G-H) grafiği.....	61
Şekil 8.10	Poli(MMOAB) ve bazı kopolimerlere ait TGA eğrisi.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Bazı esterlerin fiziksel özellikleri.....	32
Çizelge 7.1 Sentezlenen kopolimerlerin monomer, GMA, başlatıcı ve çözücü değerleri	52
Çizelge 8.1 Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları	59
Çizelge 8.2 Poli(MMOAB -ko-GMA) sistemi için Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös parametreleri.....	60
Çizelge 8.3 MMOAB ile GMA'in serbest radikal kopolimerizasyonu için monomer reaktivite oranları	62

1. GİRİŞ

Yunancada “polus” (çok) ve “meros” (parça) anlamına gelen kelimelerin birleştirilmesiyle türetilen polimer kelimesi, çok parça anlamına gelmektedir. Polimer molekülleri, bileşim ve yapı açısından birbirine eş birçok grubun kendi aralarında kovalent bağlar ile bağlanmasıyla oluşurlar. Polimerler “makro molekül” veya “yüksek moleküllü bileşik” olarak da adlandırılmaktadır. Bunların temelinde polimer molekül kütlelerinin on binler, yüzbinler ve bazı durumlarda milyonlarla ifade edilecek kadar büyük olması yatmaktadır (Basan 2013).

Aslında, polimerler doğada yaygın olarak bulunan, çevremizdeki canlı ve cansız maddelerdir. Bu maddelerin tarihi yer kürenin oluşumu, kullanımı ise insan toplumunun tarihi kadar eskidir. Yıllarca, yün, pamuk, deri ve ağaçlar insanların yaşamlarında temel gereksinimleri karşılayan doğal araçlar olmuşlar ve halen de olmaktadır. Polimerler, insan, hayvan ve bitki yaşamı açısından önemli roller oynamaktadır. Bitkilerde bulunan nişasta, selüloz, lignin, protein, pektin vb. maddeler doğal polimer örnekleridir (Basan 2013).

Cansız doğada da polimerler yaygındır. Yer kabuğunun büyük çoğunluğu silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten meydana gelen polimer şeklinde bulunur. Doğal inorganik polimer olan ametist, silisyum-4-oksitten oluşmuştur. Ametist, dağ ve kuvars kristali olarak bilinir. Saf karbondan oluşan elmas ve grafit de inorganik polimerlere örnektir (Basan 2013).

Polimerleri sentezlemek ve polimerlerin özelliklerini incelemek için gerekli yöntemler XX. yüzyılın başlarında bulunmuştur. Polimerlerin kendilerine özgü özellikleri olan ayrı madde grubu olarak kabul edilmesi, polimerlerin çok büyük molekül kütlelerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Polimerlerin özellikleri küçük molekül kütleli maddelerden farklıdır. Uzun zincir yapısına sahip yüksek molekül kütleli polimerlerin en seyreltik çözeltileri, küçük molekül kütleli bileşik çözeltilerinden büyük viskozitelere sahiptirler. Polimerler büyük molekül kütleli yapıda olduğundan, çözücülerde zor

çözünürler ve polimerlerin saflaştırılmalarında damıtma ve kristalleştirme yöntemleri kullanılamaz (Basan 2013).

1920’lerde G. Staudinger büyük çabalar sonucu polimerin dev moleküllerden meydana geldiğini bilim dünyasına kabul ettirmiştir. G. Staudinger 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Flory 1937’de uzun zincir halinde polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını açıklamıştır. Böylece, uzun zincirli molekül uçlarının normal doymuş valans yapılarından meydana geldiği de açığa çıkmıştır. Bu çalışmalar sayesinde, makro molekül kuramının gelişmesini uzun süre engelleyen uç grup sorunu da çözülmüştür (Basan 2013).

1930’larda ilk kez S.L Lebedev Rusya da sentetik kauçuğu; W Carothers ABD de poliamit’in ilk örneklerini sentezlemiştir. N. Semyonev, G. Shultz polimerlerin temel sentez yöntemlerinden biri olan zincir polimerleşmesinin kuramsal yasalarını ortaya çıkarmışlardır. Polimerlerin diğer bir sentez yöntemi olan basamaklı polimerleşme tepkimelerinin incelenmesinde ise W Carothers’in, V.V. Korshak’ın ve Marvel’in büyük hizmetleri olmuştur. Staudinger polimerlerin molekül kütlelerinin belirlenmesinde çözelti viskozitesi gibi bir fiziksel özelliğin kullanılabileceğini ve sentetik polimerlerin polidispers olduğunu ilk kez göstermiştir (Basan 2013).

Alman bilim adamı K. Ziegler ve İtalyan bilim adamı J. Natta 1953-1954 yıllarında fiziko-mekanik özellikleri daha yüksek olan uzaysal-düzenli (stereoregular) polimerlerin sentez yöntemlerini geliştirmişlerdir. Onlarda bu çalışmaları nedeniyle 1965 Nobel ödülünü almışlardır (Basan 2013).

Ticari boyutlarda sentetik polimer üretimi başlamadan önce insanlar; giyinme veya dokuma amaçlı ihtiyaçlarını pamuk, keten, yün gibi doğal liflerden sağlamışlardır. Cam, çelik, taş, çimento ve tuğla vb. maddelerden, günlük hayatta kullanılan eşya ve malzemeler yapılmıştır (Saçak 2018).

İnsanların yapmış olduğu ürünlerin çeşitliliği 1930’lardan başlayarak, II. Dünya Savaşı sonrası hızlanarak devam eden bir biçimde artmıştır. Polimer kimyası alanındaki

ilerlemeler sayesinde çeşitli lif, plastik, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle elde edilmesi ve kullanılma sunulması, ürün çeşitliliğinin artmasına sebep olmuştur. Günümüzde de, temel yapılarında polimer bulunan malzemelerin insan yaşamına olumlu etkileri devam etmektedir. Örneğin, Nomex ve Kevlar gibi polimerlerden kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, polikarbonat ve poli (metil metakrilat) polimerlerinden camdan daha iyi ışık geçirgenliğine sahip levhalar hazırlanabilmektedir. Son yılların önemli bir gelişmesi ise elektriği metaller düzeyinde iletebilen polimerlerin sentezlenmesidir (Saçak 2018).

Polimerler; ucuz, hafif, kolay şekillendirilebilen, dekoratif, değişik amaçlarda kullanıma uygun maddelerdir. Kimyasal açıdan polimerler, inert ve korozyona uğramayan yapıya sahiptirler (Saçak 2018).

2. POLİMERLER

2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılması için çok sayıda yöntem aşağıda verildiği gibi yapılmaktadır:

1. Polimerlerin molekül kütlelerinin büyüklüğüne göre sınıflandırılması
2. Polimerlerin oluşumuna göre sınıflandırılması
3. Polimerlerin kaynağına göre sınıflandırılması
4. Polimerleşme tepkimelerine göre sınıflandırılması
5. Ana zincirin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması
6. Zincirin fiziksel yapısına göre sınıflandırılması
7. Yığılışma şekline göre sınıflandırılması
8. Polimerlerin içerdikleri fonksiyonel gruplara göre sınıflandırılması
9. Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre sınıflandırılması
10. Polimerlerin ısısal davranışlarına göre sınıflandırılması
11. Polimerlerin teknolojik özelliklerine göre sınıflandırılması (Basan 2013).

2.1.1 Polimerlerin Molekül Kütlelerinin Büyüklüğüne Göre Sınıflandırılması

Polimerler molekül kütlelerinin büyüklüğüne göre üç gruba ayrılır. Bunlar: oligomerler, makromoleküller ve jellerdir.

2.1.1.1 Oligomerler

Kovalent bağlar ile birbirine bağlı dimer, trimer, tetramer gibi tekrarlanan birim içeren, küçük molekül kütleli monomerlerin 100'e kadar tekrarlan birim içeren molekül yapılarına oligomerler denir (Basan 2013).

2.1.1.2 Makromoleküller

Kovalent bağlarla zincir halinde ve 100'den büyük polimerleşme derecesine sahip olacak şekilde birbirine bağlanmış küçük kütleli monomer moleküllerinin oluşturduğu yapılara makromoleküller denir (Basan 2013).

2.1.1.3 Jeller

Çapraz bağlarla birbirlerine bağlanan polimer zincirleri, büyük bir kütle yapısı oluşturursa molekül kütlesi sonsuz kabul edilir ve bunlara polimerik jel adı verilir (Basan 2013).

2.1.2 Polimerlerin Oluşumuna Göre Sınıflandırılması

Polimerler oluşumuna göre doğal, yapay ve sentetik polimerler olmak üzere üç gruba ayrılır.

2.1.2.1 Doğal Polimerler

Bu gruba canlı veya cansız bünyelerde doğal olarak kendiliğinden oluşan polimerler dahildir (Basan 2013).

2.1.2.2 Yapay (Yarı Sentetik) Polimerler

Kimyasal tepkimeler ile doğal polimerlerden elde edilen polimerlere yapay polimerler adı verilir (Basan 2013).

2.1.2.3 Sentetik Polimerler

Küçük moleküllü monomer bileşiklerinin, değişik polimerleşme tepkimelerine girmesi ile tamamen insanlar tarafından sentezlenen polimerlere sentetik polimerler denir (Basan 2013).

2.1.3 Polimerlerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması

Polimerler kaynağına göre iki grupta incelenir. Bunlar: organik ve inorganik polimerlerdir.

2.1.3.1 Organik Polimerler

Organik monomerlerden sentezlenen polimerlere organik polimerler denir. Örnek: Polietilen, Polibutilen, Poli (vinil klorür), Poli (vinil alkol), Poliakrolein, Poli (akrilik asit), Polistiren ve Poliesterler (Basan 2013).

2.1.3.2 İnorganik Polimerler

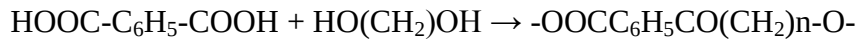
Genel anlamda inorganik polimerler, ana zincir yapısında karbon içermez ve moleküler iskeleti karbona dayalı değildir. Örnek: Polisülfürler, Poli (fosforik asit) ve Poliarsenat (Basan 2013).

2.1.4 Polimerleşme Tepkimelerine Göre Sınıflandırılması

Polimerler polimerleşme tepkilerine göre kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri olarak iki grupta incelenir.

2.1.4.1 Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerler

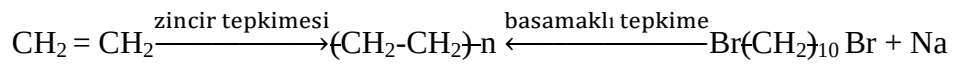
Basamaklı polimerleşme mekanizmasının gerçekleşmesi için tepkimeye giren monomer ya da monomerler yapılarında -OH ve -COOH, NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki farklı fonksiyonel grup bulundurmalıdır (Basan 2013).



Şekil 2.1 Poli (etilen tereftalat)

2.1.4.2 Zincir (Katılma) Polimerleri

Zincir polimerleri, zincir polimerleşme tepkimesi ile elde edilirler. Zincir mekanizmasında tepkimeye giren monomerlerin molekülleri yeniden düzenlenebilmeli, monomerler kolaylıkla iyon ya da radikal oluşturabilmelidir. Bu nedenle tepkimeye giren monomer en az bir çift bağ bulundurmalıdır. Monomerdeki çift bağ herhangi bir dış etki ile kırıldığında monomer serbest radikale ya da iyon dönüşür. Serbest radikale ya da iyon birbirleriyle tepkimeye girip katılma polimerlerini oluşturur (Basan 2013).



Şekil 2.2 Tipik katılma polimeri

2.1.5 Ana Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

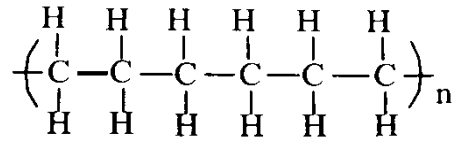
Ana zincirin kimyasal yapısına göre polimerler, doymuş zincirli polimerler ve doymamış zincirli polimerler olmak üzere iki grupta incelenir. Doymuş zincirli polimerlerde kendi içinde homozincirli doymuş polimerler ve heterozincirli doymuş polimerler olmak üzere iki gruba ayrılır.

2.1.5.1 Homozincirli Doymuş Polimerler

Ana zinciri aynı element atomlarından oluşan polimerlere homozincirli polimer denir. Örnek: Doğal kauçuk, polietilen, polistiren, polisülfürler, poli (metil metakrilat) (Basan 2013).

2.1.5.2 Heterozincirli Doymuş Polimerler

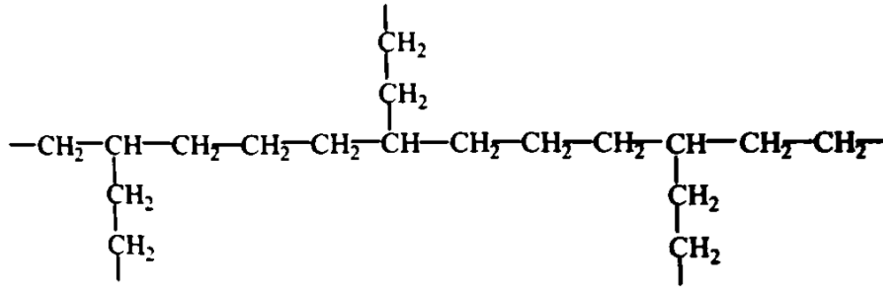
Ana zincirlerinin yapısı en az iki farklı elementten oluşan polimerlere heterozincirli polimerler denir. Örnek: nükleik asitler, poliamitler, poliesterler (Basan 2013).



Şekil 2.7 Polietilen

2.1.6.2 Dallanmış Zincirli Polimerler

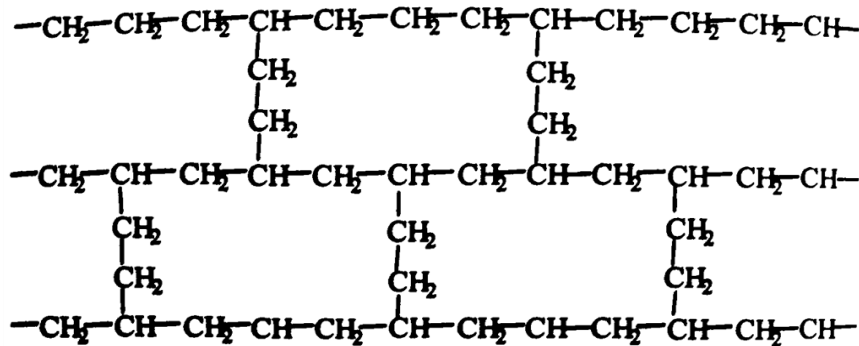
Dallanmış zincirli polimerde ana iskeleti oluşturan yapının esas atomu aynı anda kendi cinsinden üç atom ile kovalent bağ oluşturur. Dallanmış bir zincirde birden fazla dal olabilir ancak bir dal iki farklı zincire bağlı olamaz (Basan 2013).



Şekil 2.8 Dallanmış polietilen

2.1.6.3 Çapraz Bağlı Polimerler

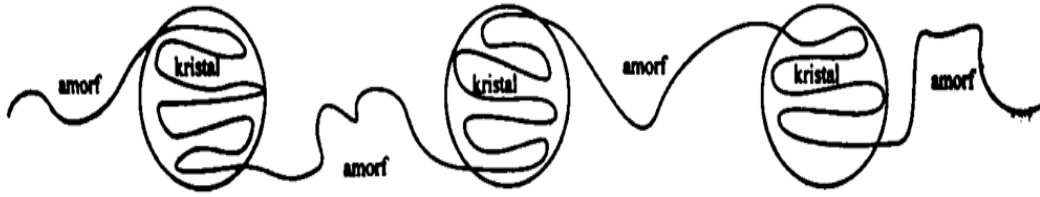
Polimerleşme sırasında oluşan dalların her iki ucu farklı iki zincire bağlanabilir. Bu durumda bir dal iki farklı ana zinciri birbirine bağladığı için oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler adı verilir (Basan 2013).



Şekil 2.9 Çapraz bağlı polietilen

2.1.7 Yığılışma Şekline Göre Sınıflandırılması

Yığılışma şekline göre polimerler iki grupta incelenir. Bunlar: amorf veya kristaldir. Bir polimere kristal veya amorf demekten daha çok bir polimer örneğine amorf faz çok büyükse amorf, kristalin faz çok büyükse kristal diyebiliriz. Çünkü aynı polimerin değişik ortamlarda elde edilen katısında amorf veya kristal faz miktarları farklı olabilir (Basan 2013).



Şekil 2.10 Tek bir polimer molekülünün amorf ve kristal bölgeleri

2.1.8 Polimerlerin İçerdikleri Fonksiyonel Gruplara Göre Sınıflandırılması

Zincir polimerleşmesi ile elde edilen homozincirli polimerler, tekrarlanan birimin elementel bileşimine göre polihidrokarbonlar, polialkoller, poliasitler, polialdehitler, polihalojenürler olarak sınıflara ayrılabilir. Basamaklı polimerler ise yine kullanılan monomerlerin kimyasal bileşimine daha doğrusu kimyasal aktifliğe sahip olan fonksiyonel gruplara göre poliestерler, poliamitler gibi gruplara ayrılabilir.

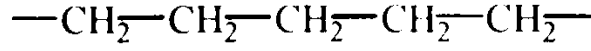
Hetero zincirli polimerler ise, ana zincirdeki hetero atomun adı ile oksijenli, kükürtlü azotlu, fosforlu polimerler olarak gruplandırılabilir (Basan 2013).

2.1.9 Tekrarlanan Birimlerin Kimyasal Bileşimine Göre Sınıflandırılması

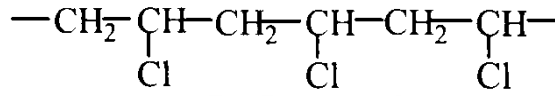
Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre sınıflandırılmasında, birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin birbiri ile aynı kimyasal yapıya sahip olup olmamasıdır.

2.1.9.1 Homopolimerler

Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı aynı olan polimerlere homopolimer denir. Buna göre polietilen, poli (vinil klorür), PVC, poli (vinil asetat), PVAc birer homopolimerdir (Basan 2013).



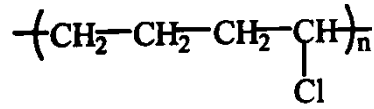
Şekil 2.11 Polietilen



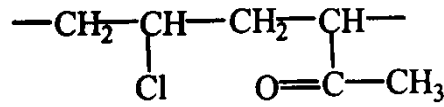
Şekil 2.12 Poli (vinil klorür)

2.1.9.2 Kopolimerler

Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı farklı olan polimerlere de kopolimer denir. Poli (vinil klorür-co-vinil asetat) ve poli (etilen-co-vinil asetat) birer kopolimer örnekleridir (Basan 2013).

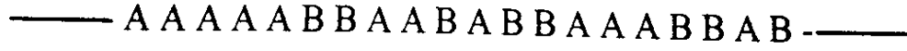


Şekil 2.13 Poli (etilen-co-vinil asetat)



Şekil 2.14 Poli (vinil klorür-co-vinil asetat)

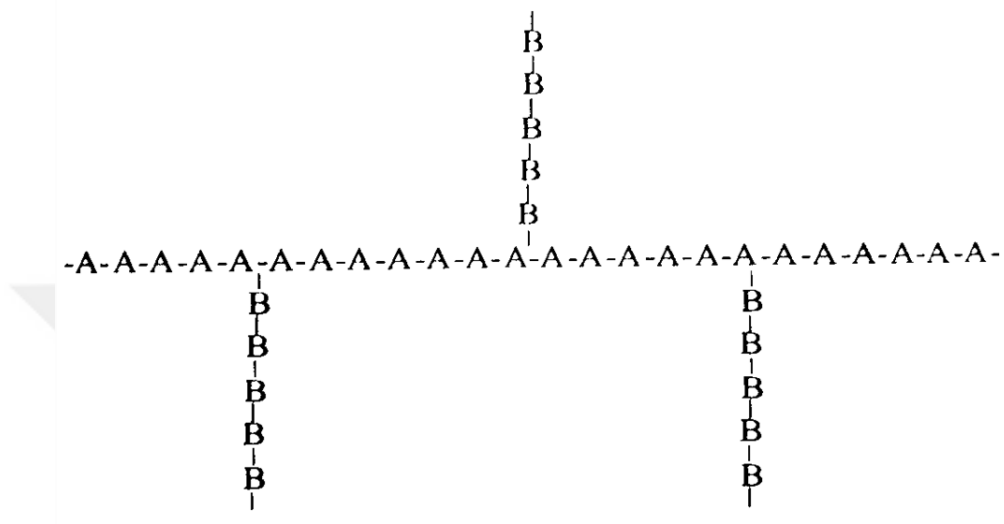
Ana zincirdeki tekrarlanan birimlerin dizilişi kopolimerden kopolimere değişiklik gösterir. Ana zincirdeki dizilişe göre üç gruba ayrılır. Bunlar: blok kopolimerler, ardışık kopolimerler, rastgele kopolimerlerdir. Kopolimerlerde iki farklı tekrarlanan birim varsa ve bu tekrarlanan birimlerden birisi ana zinciri oluştursa diğer birim de yan dalı oluştursa aşırı kopolimer adını alır (Basan 2013).



Şekil 2.15 Rastgele kopolimer dizilişi



Şekil 2.16 Ardışık kopolimer dizilişi



Şekil 2.17 Aşı kopolimer

2.1.10 Polimerlerin Isısal Davranışlarına Göre Sınıflandırılması

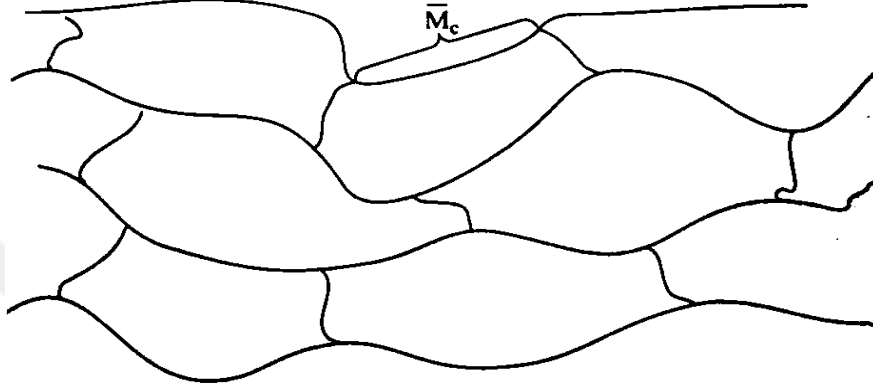
Isıya karşı davranışına göre polimerler termoplastik polimerler ve termoset polimerler olarak iki grupta incelenir.

2.1.10.1 Termoplastik Polimerler

Düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerler ısıtıldıklarında fiziksel olarak önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan hale gelirler. Isısal davranış gösteren bu tip polimerlere ısı ile yumuşayan anlamına gelen termoplastikler denir. Termoplastik polimerlerin yumuşamaya başladığı andaki sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denir. Termoplastik polimerin kıvamlı akmaya başladığı andaki sıcaklığa da erime sıcaklığı (T_e) denir (Basan 2013).

2.1.10.2 Termoset Polimerler

Yüksek oranda çapraz bağa sahip polimerler ısıtıldıklarında yumuşamazlar ve erimezler, aksine tersine sertleşirler. Sıcaklıkları artırılmaya devam ederse ısısal bozunmaya uğrayıp kimyasal olarak parçalanırlar. Isıtılınca sertleşen polimerlere termoset polimerler denir (Basan 2013).



Şekil 2.18 Çapraz bağlı bir polimer

$\bar{M}_c$: Çapraz bağlar arasında kalan molekül zincirinin ortalama kütlesi

2.1.11 Polimerlerin Teknolojik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Teknolojik özelliklere göre, sınıflandırma polimerlere dayalı olarak gelişen endüstriler esas alınarak yapılır. Bunlar da lastik, plastik, elyaf, kaplayıcı ve yapıştırıcı endüstrileri olmak üzere beş gruba ayrılır (Basan 2013).

2.2 Polimerleşme Mekanizmaları

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Polimerleşme iki ana sınıfta incelenmektedir.

1. Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu
2. Katılma (zincir) polimerizasyonu

(Saçak 2018).

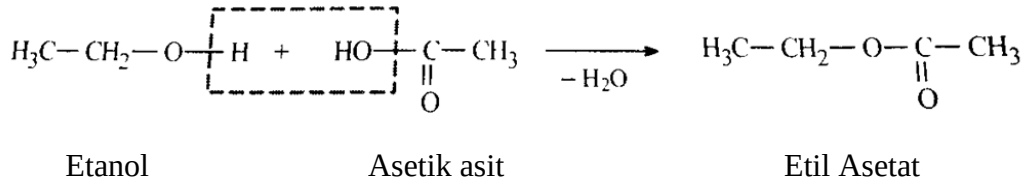
Mekanistik olarak bakıldığında basamaklı “kondenzasyon” polimerlerinde tepkime kinetiği basamaklı iken, katılma polimerlerinde zincir kinetiğine uymaktadır. Polimerleşme tepkimelerinin başlaması, ilerlemesi ve sonlanması her iki polimerleşmede farklıdır (Seçkin 2015).

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

1. Radikalik katılma polimerizasyonu
2. İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu

2.2.1 Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

Fonksiyonel gruplara sahip iki molekülün tepkimeye girmesiyle aralarından küçük bir molekülün ayrılıp birleşmesiyle gerçekleşen tepkimelere kondenzasyon tepkimesi adı verilir. Kondenzasyon tepkimelerine giren moleküller birleşirken yapılarında -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar bulunur. Tepkimesi sırasında iki molekül birleşince yapıdan H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller ayrılır (Saçak 2018).



Şekil 2.19 Kondenzasyon (basamaklı) tepkime

2.2.2 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda, büyümekte olan polimer zincirlerine monomer molekülleri teker teker ve hızlı katılırlar. Katılma polimerizasyonu gerçekleşirken, hızlı zincir büyümesinden kaynaklı tepkimenin her aşamasında tepkimeye girmemiş monomer ve yüksek mol kütleli polimer bulunur (Saçak 2018).

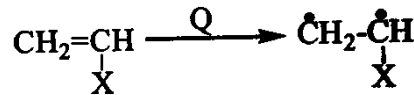
2.2.2.1 Radikalik Katılma Polimerizasyonu

1. Başlama Basamağı
2. Büyüme Basamağı
3. Zincir Sonlanması
4. Zincir Transfer Tepkimeleri

Başlama Basamağı:

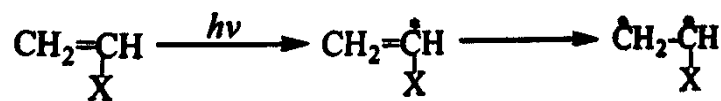
Başlama basamağında, başlatıcıların bozunmasıyla veya monomerdeki π -bağının homolitik kırılması ile aktif merkezleri oluşturan serbest radikaller elde edilir. Başlatıcı moleküllerinin parçalanması veya monomerdeki π -bağının homolitik kırılması için belli bir enerji gerekir. Serbest radikal oluşturmak için gerekli enerji moleküllere değişik şekillerde verilebilir. Bu enerjinin verilmiş şekline göre dört tür radikal zincir polimerleşmesi vardır (Basan 2013).

1. Isı ile başlatılan radikal zincir polimerleşmesi: Isı ile başlatılan radikal zincir polimerleşmesinde aktif merkezler, monomerdeki π -bağının homolitik kırılması sonucu elde edilirler (Basan 2013).



Şekil 2.20 Isı ile başlatılan radikal zincir polimerleşmesi

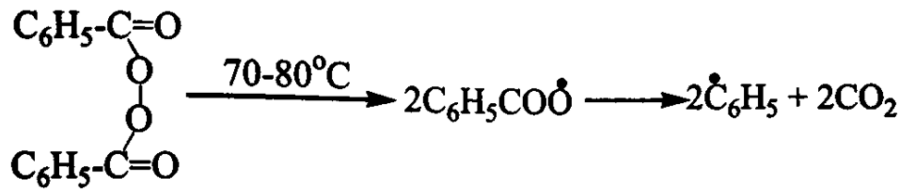
2. Fotokimyasal olarak başlatılan radikal zincir polimerleşmesi: Fotokimyasal polimerleşmede aktif merkezler, görünür bölge ve UV ışınlarının etkisiyle monomer moleküllerindeki π -bağlarının homolitik kırılması ile oluşurlar. Monomerler, güneş ışığı ile veya ışın filtreleri kullanılarak civa lambaları ile kuvarz bir kapta ışınlanırlar. Bir kuantum enerji alınca monomer molekülü uyarılarak bir radikallere dönüşür (Basan 2013).



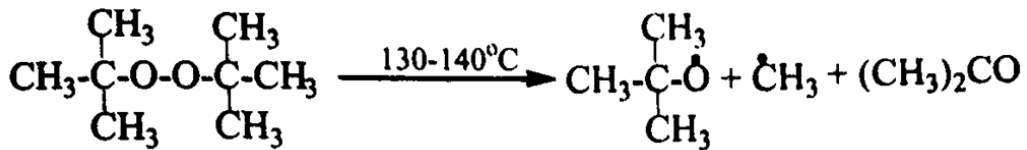
Şekil 2.21 Fotokimyasal olarak başlatılan radikal zincir polimerleşmesi

3. Yüksek Enerjili ışınlar ile başlatılan radikal zincir polimerleşmesi: Yüksek Enerjili ışınlar ile başlatılan radikal zincir polimerleşmesinde, uyarılma α -, β -, γ -ışınları, protonlar, nötronlar ve elektronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisiyle yapılır ve özellikleri itibariyle fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Örneğin, allil alkol, onun eteri ve esteri nitriller vb. monomerler yüksek enerjili ışınlar ile kolayca polimerleştirilebilir (Basan 2013).

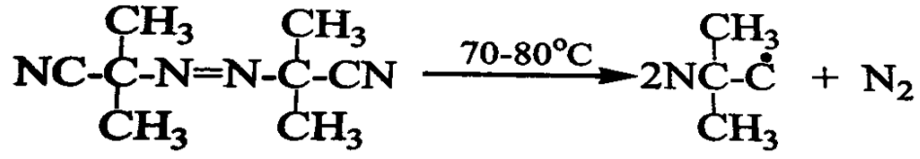
4. Kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesi: En yaygın olarak kullanılan radikal zincir polimerleşmesi, aktif merkezleri, monomer molekülleri ile birleşebilen serbest radikaller olan serbest radikal zincir polimerleşmesidir. Serbest radikallerin ortama verilmesi iki yolla olur. Ya serbest radikaller ortama doğrudan hazır şekilde verilir ya da ortama konulan başlatıcı moleküllerinin parçalanmasıyla polimerleşme ortamında oluşturulur. Kolayca parçalanarak polimerleşme ortamında serbest radikaller veren maddelere başlatıcı denir. Serbest radikal zincir polimerleşmesinde başlatıcı olarak organik peroksitler ve hidroperoksitler, azo ve diazobileşikleri, dinitriller, persülfatlar vb. kolay parçalanarak başlatıcılar kullanılır. Başlatıcı moleküllerinin parçalanarak serbest radikal oluşturması için gereken enerji, monomer moleküllerinin doğrudan uyarılması için gereken enerjiden azdır. Bu nedenle başlatıcılı serbest radikal zincir polimerleşmesinin aktifleşme enerjisi 84-126kj/mol kadar düşük, hızı da yüksek olmaktadır. Serbest radikal polimerleşmesinde kullanılan önemli bazı başlatıcılar ve bozunma tepkimeleri (Basan 2013);



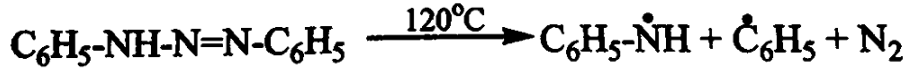
Şekil 2.22 Benzoil peroksit



Şekil 2.23 Ter-butil peroksit



Şekil 2.24 Azobisisobutironitril (AIBN)



Şekil 2.25 Diazoaminobenzen

Büyüme Basamağı:

Başlatıcı moleküllerinin bozunması ile oluşan serbest radikallerin monomer moleküllerindeki çift bağı kırıp, bu moleküllerde oluşturdukları radikallerle monomer katmaya başlaması ile radikal zincir polimerleşmesinin büyümesi başlar. Zincirin büyümesi, monomer katan makroradikallerin bu özelliklerini koruduğu sürece mümkün olabilir. Öncelikle, $\text{R}^\bullet$ serbest radikalının bir monomer molekülündeki π -bağı kırarak bir $\text{RM}^\bullet_1$ oluşturması, polimerleşmenin başlaması anlamına gelmez. Bazı hallerde, Çok kolaylıkla meydana gelen bu tür aktif merkezler kinetik zincirin devamını sağlamak ve sonuçta büyük molekül kütleli polimerler yerine çok küçük molekül kütleli bileşikler meydana getirir. Örneğin, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ şeklindeki alil monomerlerinin radikal zincir polimerleşmesinde, $\text{R}^\bullet$ radikalının monomerdeki çift bağı çok kolaylıkla koparmasına rağmen, tepkime ortamında oluşan $\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_2\text{X}$ radikallerinin verdiği zincir transfer tepkimeleri yüzünden pratikte zincir büyümesi gerçekleşemez ve çok küçük molekül kütleli bileşikler oluşur (Basan 2013).

Zincir Sonlanması:

Büyümekte olan makroradikaldeki tek elektronlar herhangi bir şekilde kimyasal bağ oluşturmaya harcanırsa zincir sonlanır. Ancak burada, polimer zincirinin sonlanması ile kinetik zincir sonlanmasını birbirinden ayırmak gerekir. Polimer zincirinin sonlanması, büyümekte olan ayrı ayrı zincirlerin aktifliklerini yani radikal özelliklerini kaybetmesi

demektir. Kinetik zincir sonlanması ise, genel olarak polimerleşmenin sona ermesi demektir (Basan 2013).

Zincir Transfer Tepkimeleri:

Radikal zincir polimerleşmesi sırasında büyümekte olan radikallerde olan tek elektronun ortamda bulunan nötral madde moleküllerine transferiyle yeni serbest radikallerin oluşması tepkimelerine zincir transfer tepkimesi denir (Basan 2013).

2.2.2.2 İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

İyonik polimerleşme tepkimelerinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π -bağının homolitik kırılmasıyla bir serbest radikal; heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. $C = C$ arasında bulunan π -bağının kırılmasından sonra, π -bağındaki iki elektron iki karbon tarafından eşit paylaştırılırsa homolitik kırılma olur. İki elektronda bir karbona veya ortamda bulunan başka bir maddeye giderse heterolitik kırılma olur (Basan 2013).

Zincir tepkimesini başlatan ve yürüten aktif merkezleri pozitif yüklü karbonyum iyonları olan zincir polimerleşme tepkimelerine katyonik polimerleşme tepkimeleri denir (Basan 2013).

Polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan zincir polimerleşme tepkimeleri, anyonik zincir polimerleşme tepkimeleridir (Basan 2013).

2.2.3 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

2.2.3.1 Başlama Basamağı

a) Başlatıcı katılımıyla olan zincir polimerleşmesinde serbest radikallerin oluşması



şeklinde olur. f verimle bozunan başlatıcının harcanma hızı ve radikalın oluşum hızı da

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad (2.2)$$

$$V_i = \frac{d[R\bullet]}{dt} = -2 \frac{d[I]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (2.3)$$

eşitlikleri ile verilir. Burada, k_d başlatıcının radikallere parçalanma tepkimesinin hız sabiti; f , başlatıcı verimi; $[I]$ ve $[M]$ sırasıyla başlatıcı ve monomerin derişimleridir (Basan 2013).

b) Başlatıcı olmadan serbest radikalın oluşması durumunda ise



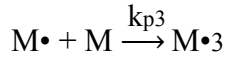
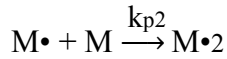
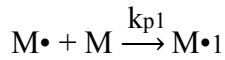
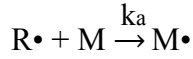
Başlama tepkimesinin hızı

$$V_i = k_i[M] \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Burada k_i , başlatıcısız başlama tepkimesinin hız sabitidir (Basan 2013).

2.2.3.2 Büyüme Basamağı

Büyüme basamağında monomer molekülleri, radikallere ardışık olarak katılmaya devam ederler.



.....



Büyüme basamağında, basit tepkime hızları monomer derişiminin zamanla değışimi ile belirlenir. Büyüme basamağı için;

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p1}[M\bullet][M]$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p2}[M\bullet_1][M]$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p3}[M\bullet_2][M]$$

.....

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{pn}[M\bullet_{n-1}][M] \quad (2.7)$$

eşitlikleri yazılır. Burada, k_{p1} , k_{p2} , k_{p3} ve k_{pn} büyüme basamağındaki basit katılma tepkimelerinin hız sabitleri, $[M\bullet]$, $[M\bullet_1]$, $[M\bullet_2]$, ve $[M\bullet_{n-1}]$ ise büyümekte olan radikallerin derişimleridir. Başlatıcıdan oluşan $R\bullet$ ile monomer arasındaki ilk $M\bullet$ radikalini meydana getiren tepkimenin hızı, büyüme basamağına dahil edilememiştir. Çünkü büyüme basamağında monomer katan polimerik radikalın kimyasal yapısı, bu tepkimede monomer katan $R\bullet$ radikalının kimyasal yapısından farklıdır. Bu nedenle hız sabitleri de büyüme basamağında yer alan elementel tepkimelerin hız sabitlerinden farklı bir şekilde olarak k_a ile verilmiştir (Basan 2013).

2.2.3.3 Sonlanma Basamağı

a) Sonlanma farklı uzunluktaki makroradikallerin birbirine katılması ile olur.



Denklem (2.9) hız eşitliğini vermektedir (Basan 2013).

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{tc}[M\bullet_n][M\bullet_m] \quad (2.9)$$

b) ya da, makroradikallerden birinin diğerinden hidrojen atomu koparması ile olur.



Denklem (2.11) hız eşitliğini vermektedir (Basan 2013).

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{td}[M\bullet_n][M\bullet_m] \quad (2.11)$$

2.2.3.4 Zincir Transfer Tepkimeleri

a) Başlatıcıya zincir transferi olur.



Denklem (2.13) hız eşitliğini vermektedir (Basan 2013).

$$\frac{d[M\bullet_n]}{dt} = k_{tr-I}[M\bullet_n][I] \quad (2.13)$$

b) Çözücüye zincir transferi olur.



Denklem (2.15) hız eşitliğini vermektedir (Basan 2013).

$$\frac{d[M\bullet_n]}{dt} = k_{tr-S}[M\bullet_n][S] \quad (2.15)$$

c) Monomer zincir transferi yapılır.



Denklem (2.17) hız eşitliğini vermektedir (Basan 2013).

$$\frac{d[M\bullet_n]}{dt} = k_{tr-M}[M\bullet_n][M] \quad (2.17)$$

d) Polimer molekülüne zincir transferi yapılır.



Denklem (2.19) hız eşitliğini vermektedir (Basan 2013).

$$\frac{d[M\bullet n]}{dt} = k_{tr-P}[M\bullet n][Pm] \quad (2.19)$$

2.3 Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri

Monomer reaktiflik oranları tayini için, değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanır (Erol 1997). İki monomer kopolimerleşme tepkimesine girdiğinde, iki monomerin de zincire bağlanma eğilimi farklılık gösterebilir. Monomerler farklı aktivitelere sahip oldukları için zincire bağlanma eğilimleri farklıdır. Aktiflikleri birbirine yakın olan monomerler daha iyi kopolimerleşme oluştururlar (Akar 1981).

Deneysel olarak reaktiflik parametrelerini (r_1 ve r_2) belirleyebilmek için, monomerlerden farklı oranlarda başlangıç karışımları hazırlanır ve düşük oranda kopolimerler sentezlenir. Sentezlenen kopolimerler analiz edilir. Kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranları, elementel analiz reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, fiziksel ölçmeler, radyoaktif izleme tekniği, NMR, IR ve UV vb. spektroskopik yöntemlerle belirlenir. Değişik yöntemlerle reaktiflik oranları tayini yapılabilir.

2.3.1 Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi

Farklı monomer bileşiklerinden, düşük oranlarda (%15) kopolimerler hazırlanır. Kopolimer bileşimindeki monomer reaktiflik oranları Kelen-Tüdös yöntemiyle belirlenir.

Kelen-Tüdös parametreleri;

M_1 : Başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı.

M_2 : Başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı.

m_1 : Kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı.

m_2 : Kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısı olmak üzere.

Kelen-Tüdös yönteminde Monomer reaktivlik oranları şu formüller ile hesaplanır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirildiğinde (2.21) denkleminde göre bir doğru elde edilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.21)$$

Bu doğrunun eğimi $\left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)$ 'yi ve koordinat eksenleri kesen nokta $\left(-\frac{r_2}{\alpha}\right)$ 'yi verir. Bu verilerden yararlanılarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır (Şahin 2014).

2.3.2 Fineman-Ross (F-R) Yöntemi

G ve H değerlerinin hesaplandığı Kelen-Tüdös (K-T) parametrelerindeki değerler grafiğe geçirildiğinde (2.22) denkleminde göre bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun eğimi r_1 değerini, koordinat eksenini kesen nokta ise r_2 değerini verir (Özçakır 2014).

$$G = H \cdot r_1 - r_2 \quad (2.22)$$

2.3.3 Inverted Fineman-Ross Yöntemi

Kelen-Tüdös (K-T) parametrelerinden yararlanılarak (G/F) değerlerine karşı, $(1/F)$ değerleri grafiği çizildiğinde (2.23) denkleminde göre bir doğru elde edilir. Çizilen grafiğin eğimi $-r_2$ değerini, eksenlerini kesen nokta r_1 değerini verir (Baysal 1994).

$$\frac{G}{F} = -r_2 \left(\frac{1}{F}\right) + r_1 \quad (2.23)$$

2.4 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

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

Sayıca ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_n$), son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur. N_x : Ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısı, M_x ; her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_x \cdot M_x}{\sum N_x} \quad (2.24)$$

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

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_x \cdot M_x^2}{\sum N_x \cdot M_x} \quad (2.25)$$

Viskozite ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M}_v$), viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. Viskozite ortalama molekül ağırlığı, a : polimer, sıcaklık ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabittir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı, (2.26) denklemindeki gibi ifade edilir.

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_x \cdot M_x^{a+1}}{\sum N_x \cdot M_x^a} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (2.26)$$

2.5 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Uzun zincirli moleküllere sahip polimerler hem kristal hem amorf yapıyı birlikte bulundurur. Bundan dolayı, katı haldeki polimerler ısıtıldıkları zaman, belli bir sıcaklıkta birden bire sıvı hale geçmezler. Önce belli bir sıcaklık aralığında yumuşarlar sonra viskoz akış haline ya da eriyik hale geçerler (Basan 2013).

Düşük sıcaklıklarda amorf polimerler, kırılkan ve serttirler. Isıtıldığında amorf polimerler, camsı geçiş sıcaklığında (T_g) yumuşar ve kauçuk (derimsi) özellik gösterirler. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtmaya devam eden amorf polimerler; kağınuğumsu davranışı bırakıp zamk görüntüsünden yeterli yüksek sıcaklıklarda sıvı hale geçer (Saçak 2018).

Amorf ve kristal bölgeler, yarı-kristal polimerlerde birlikte bulunur. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte amorf bölgeleri bir arada tutan mikrokristal yapılardan dolayı esnek termoplastik yapıya geçerler. Erime sıcaklığına (T_m) gelindiğinde kristal yapılar yıkılır, viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler (Saçak 2018).

Tam kristal polimerler ise serttirler, camsı geçiş (T_g) göstermezler, belli bir erime sıcaklığında (T_m) erirler (Saçak 2018).

T_g ve T_m değerleri Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) teknikleri ile elde edilir.

2.5.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz metodunda, örnek ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı gözlemlenir. Küçük bir polimer örneği, referans bir madde ile beraber sabit hızla ısıtılır. Isıtma sürecinde örnek ve referans maddenin sıcaklıkları ölçülür ve aralarındaki fark izlenir. Ölçüm yapılan sıcaklık aralığında, referans maddenin herhangi bir ısı geçiş göstermemesi gerekir. Polimer numunesi ısıtıldığı zaman ekzotermik bir olay gerçekleşirse polimerin sıcaklığı, referans numune sıcaklığından daha fazla yükselir. Eğer endotermik bir olay gerçekleşirse referansın sıcaklığı, polimer numunesinin

sıcaklığından daha fazla yükselir. Diferansiyel termal analiz, hızlı ve 1-2°C duyarlılıkta veri elde edilebilen, çok az örnekle çalışılabilen yöntemdir (Saçak 2018).

2.5.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre yönteminde, referans ve örnek numune sıcaklıklarının eşit olması sağlanır ve sıcaklık eşitken örneğe numunesine verilen ısı izlenir. Isıl geçiş noktasında erime başladığında polimer örneği ısı absorplamaya başlar, ısı absorplama polimer örneğinin tamamı eriyinceye kadar devam eder. Bu sırada, referans numunesinin sıcaklığı ise yükselmeye devam ederken, örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır. Polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak, örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı giderilir. DSC yönteminde, somut bir şekilde elektrik akımı ölçümü yapıldığından daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilir (Saçak 2018).

Diferansiyel ısı analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemlerinde örnek ve referans madde aynı anda ısıtılır. DTA da sıcaklık farkı, DSC’de verilen ısı farkı izlenir (Saçak 2018).

2.5.3 Termogravimetrik Metod (TG)

Maddelerin sıcaklıkları kontrol altında değiştirilirken, maddelerin ağırlıklarındaki değişimlerin ölçüldüğü yönteme termogravimetri denir. Termogravimetri deneyinde; ağırlık, zaman ve sıcaklık ölçülen değişkenlerdir. Termogravimetrik analiz yönteminde genellikle polimerlerin termal kararlılıkları ölçülür. Polimer örneğinde ağırlık kaybının, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyon olarak izlenmesi termogravimetri tekniğidir. Sıcaklıkla ağırlık kaybı, sabit bir ısıtma hızında incelenirse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta ağırlık, zamanın fonksiyonu olarak kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ölçümü ve polimerin %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) ölçümü termogravimetrik analiz sonunda kolaylıkla tespit edilir. Polimer termal bozunma tepkime derecesi ile polimer aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler değerlendirme tekniklerinden yararlanarak hesaplanabilir (Hoşsöz 2017).

3. ESTERLER

3.1 Esterlerin Genel Özellikleri

Esterler $\text{RCO}_2\text{R}'$ (ya da RCOOR') genel formülündeki bileşiklerdir. Esterler bir molekül karboksilli asit ile bir molekül alkol arasından, bir molekül su ayrılmasıyla oluşan organik bileşiklerdir. Bir molekül suyun açığa çıktığı ve ester elde edildiği reaksiyonlara esterleşme reaksiyonu adı verilir (Solomons ve Fryhle 2002). Genellikle esterler hoş kokulu bileşiklerdir. Bazı esterler kötü kokulu, bazı esterler de kokusuzdur. Esterler sudan hafif ve nötraldirler. Kaynama noktalarının alkol ve asitlere göre daha düşük olma nedeni, esterlerin hidrojen bağı yapamadıklarından kaynaklıdır. Küçük molekül kütleli esterlere suda kolay çözünür. Esterlerin molekül kütlesi büyüdükçe suda çözünürlükleri azalır (İnt.Kyn.1).

Doğal olarak meyvelerde bulunan esterlerin alkil gruplarındaki karbon sayısı düşüktür. Böyle esterler hoş kokularını meyvelere verirler. Hoş koku verdikleri için, suni meyve kokusu ve tadı elde etmede sentetik esterler kullanılır. Kokusuz esterlerin, alkil grubunda daha yüksek sayıda karbon atomu bulunur (İnt.Kyn.1).

Esterler plastik, boya, sanayi ve tekstil alanlarında da kullanılan bileşiklerdir. Büyük moleküllu esterler, plastik reçinelere yumuşaklık ve sertlik gibi özellik kazandırır. Esterler vernik, yağlı boya ve bunların çözücülerinin yapımında kullanılır. Yağlar da bir tür ester örneğidir. Gliserinin uzun zincirli yağ asitleri ile tepkimeye girmesi sonucunda yağlar elde edilir. Sabun, NaOH, KOH vb. alkalilerle yağların tepkimeye girmesiyle elde edilir. Trinitrogliserin (TNG)'de bir tür esterdir. TNG patlayıcı özelliğe sahiptir ve dinamit olarak da bilinir (İnt.Kyn.1).

Karboksilat esterleri en yaygın esterlerdir, bu esterlerin asitleri karboksilik asittir. Asetat esterlerinin, asitleri asetik asittir. Kararsız bileşikler olan karbamik asit ya da karbonik asitten, sırasıyla karbamatlar, $\text{RO}(\text{CO})\text{NHR}'$, ve dialkil karbonatlar, $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$, gibi kararlı esterler elde edilebilir. İnorganik asitlerden oluşan ester örneği; dimetilsulfat esteri ve “sülfürik asit dimetil ester” olarak da adlandırılabilir (İnt.Kyn.1).

Esterler katyon ve anyonlara sahip olmasa da tuzlara benzer. Esterler adlandırılırken de tuzlarla benzer şekilde adlandırılır. Adlandırma yapılırken daha elektronegatif olan kısmın ardından daha elektropozitif olan kısım söylenir (İnt.Kyn.1).

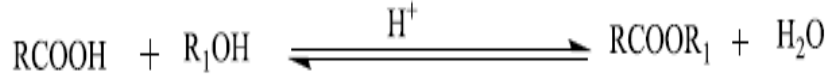
Esterler bir asit (genelde bir organik asit) ile bir alkolün (veya fenol bileşiğinin) yoğunlaşma tepkimesi ürünü olarak düşünülebilir, fakat esterleri elde etmek için başka tepkimeler de vardır. İki molekülün birleşerek küçük bir molekülün ayrıldığı kimyasal tepkimeye yoğunlaşma (kondansasyon) tepkimesi adı verilir; bu tepkimede iki-OH grubu birleşirken bir su molekülü ayrılır. Ester oluşumuna neden olan yoğunlaşma tepkimesine esterleşme denir. H^+ iyonları, esterleşme tepkimelerini katalizler. Esterleşme tepkimelerinde katalizör olarak genellikle sülfürik asit kullanılır. Ester ismi Almanca Essig-Äther'den gelir, bu, asetik asit etil esterinin (etil asetatın) eski bir ismidir (İnt.Kyn.1).

3.2 Esterlerin Elde Ediliş Yöntemleri

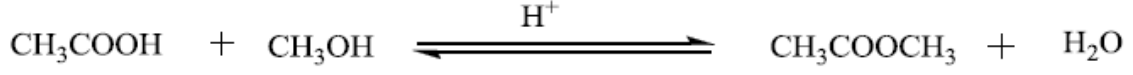
Esterler doğal bileşiklerdir. Yapay olarak da esterler elde edilir. Yapay esterler parfüm endüstrisinde kullanılır.

3.2.1 Karboksilli Asit ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi (Esterleşme)

Bir alkol ve bir karboksilli asitin tepkimesinden ester elde edilir. Karboksilik asitler alkolle tepkimeye girerek, esterleşme olarak bilinen bir kondensasyon tepkimesi ile esterleri sentezler. Esterleşme asit katalizli tepkimelerdir. Esterleşme tepkimesi gerçekleşirken, bir asit ve bir alkol az miktarda derişik sülfürik asit ya da hidrojen klorür varlığında geri soğutucu altında kaynatıldığında birkaç saat içinde tepkime dengeye ulaşır. Ortamda kuvvetli asit bulunmadığında esterleşme tepkimesi oldukça yavaş ilerleyerek dengeye ulaşır. Sentezlenen ester miktarı dengenin yönüne bağlıdır. Suyun tepkime ortamından uzaklaştırılması ile esterleşme tepkime verimi artırılabilir. Reaktantın bulunma kolaylığı ve fiyatı, hangi reaktantın daha fazla kullanılabileceğini belirler (Solomons and Fryhle 2002).



Örnek:



Asetik Asit

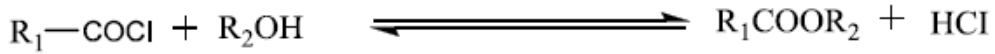
Metanol

Metil Asetat

Şekil 3.1 Esterleşme tepkimesi

3.2.2 Karboksilli Asit Klorürler ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi

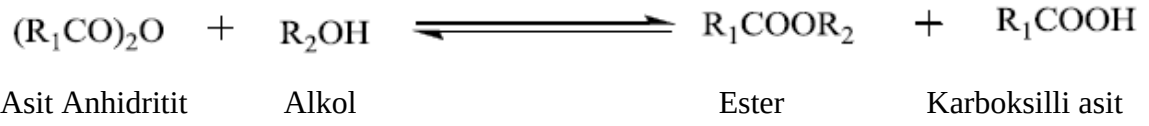
Asit tuzlarının alkil halojenürlerle tepkimesinden ve karboksilli asit klorür ve asit anhidritlerin alkollerle tepkimelerinden esterler sentezlenir. Esterleşme tepkimeleri tersinirdir. Bu yüzden esterleşme tepkimeleri ilerledikçe verim azalır. Esterleşmede tepkime yönü girenler tarafına olduğu için, karmaşık yapılı ester elde etmek istendiğinde tepkime verimi düşük olabilir. Karmaşık yapılı ester sentezleneceğinde karboksilik asit yerine asit klorür ya da asit anhidrit gibi bileşiklerin kullanılması daha uygundur. Asit anhidrit ve asit klorür bileşikleri daha aktif olduğundan tepkime tersinir değildir. Böyle ester sentezlerinde esterleşme tepkimesinde olduğu gibi asit katalizöre ihtiyaç yoktur. Tepkime ortamına piridin ilave edildiğinde HCl oluşur, HCl'de tuz oluşturur (Solomons and Fryhle 2002).



Şekil 3.2 Karboksilli asit klorürler ve alkollerin tepkimesi ile ester eldesi

3.2.3 Karboksilli Asit Anhidritleri ve Alkollerin Tepkimesi ile Ester Eldesi

Asit anhidritlerin alkollerle, tepkimesinden esterler elde edilir. Karboksilik asit anhidritleri de asit klorürleri gibi asit katalizöre ihtiyaç duymaksızın alkoller ile tepkimeye girerek esterleri oluşturabilirler. Karboksilik asit anhidritlerinden ester sentezinde, asit klorürlerinden ester sentezinde olduğu gibi tepkime tersinir olmadığından yüksek verime sahiptir (Özgür 2014).



Şekil 3.3 Karboksilli asit anhidritleri ve alkollerin tepkimesi ile ester eldesi

3.2.4 Asit Tuzlarının Alkil Halojenürlerle Tepkimesi ile Ester Eldesi

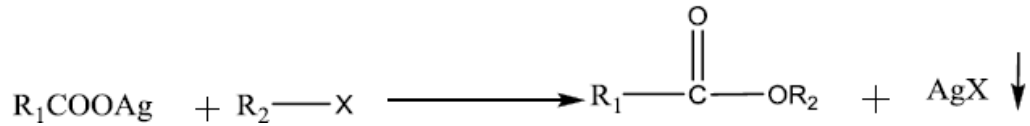
Alkil halojenürlerin asit tuzları ile tepkimelerinden esterler elde edilir (Yiğitalp 2014).



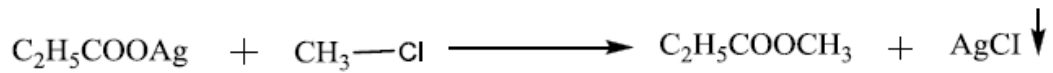
Şekil 3.4 Asit tuzları ve alkil halojenürlerin tepkimesi ile ester eldesi

3.2.5 Karboksilli Asitlerin Gümüş Tuzlarının Alkil Halojenürlerle Tepkimesi ile Ester Eldesi

Alkil halojenürlerin, karboksilli asitlerin gümüş tuzları ile tepkimelerinden esterler elde edilir (Yiğitalp 2014).



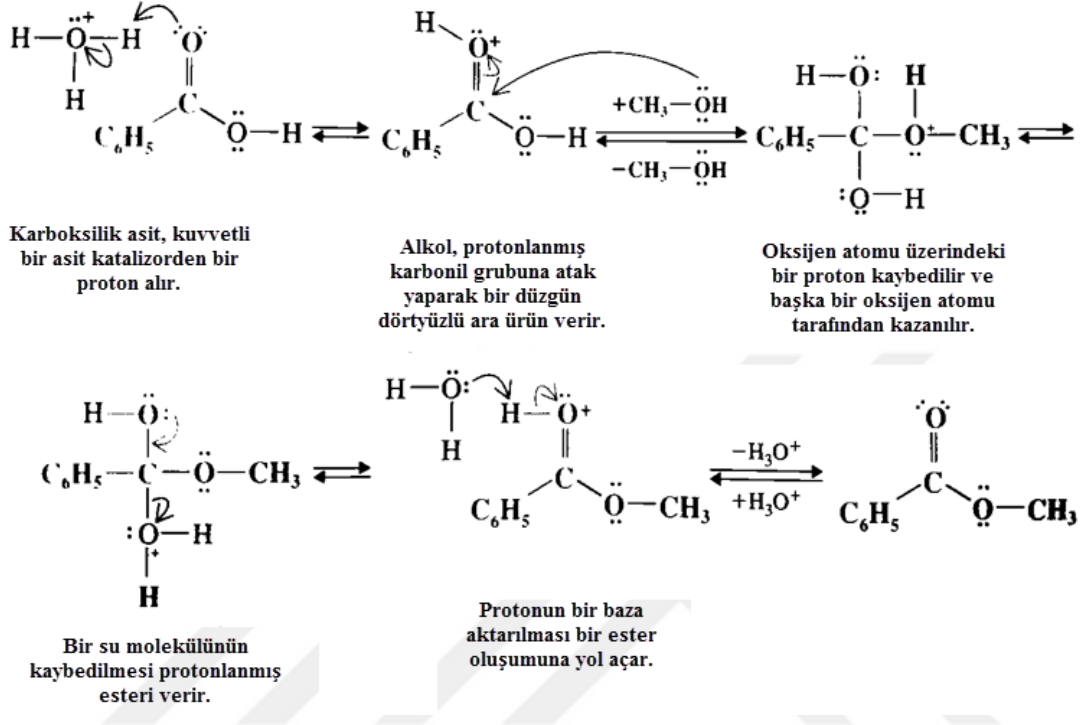
Örnek:



Şekil 3.5 Karboksilli asitlerin gümüş tuzlarının alkil halojenürlerle tepkimesi ile ester eldesi

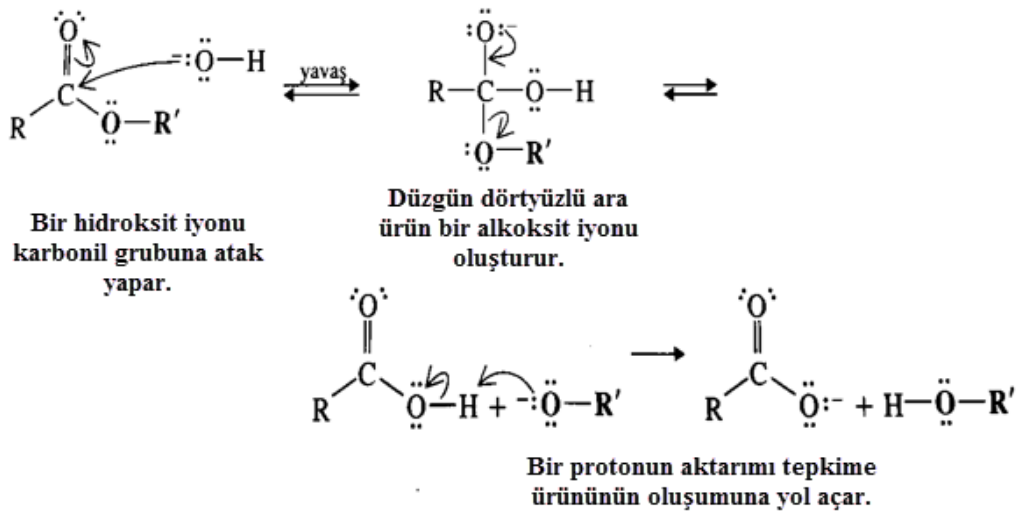
3.3 Esterleşme Mekanizması

3.3.1 Asit Katalizli Esterleşme



Şekil 3.6 Asit katalizli esterleşme (Solomons and Fryhle 2002)

3.3.2 Baz-Destekli Ester Hidrolizi



Şekil 3.7 Baz destekli ester hidrolizi (Solomons ve Fryhle 2002)

3.4 Esterlerin Fiziksel Özellikleri

Esterler hidrojen bağı oluşumların kendilerini oluşturan alkollerin aksine hidrojen bağı alıcısı olarak görev alırlar. Esterler aynı uzunluktaki hidrokarbonlardan daha çok suda çözünürler, bunun nedeni de esterlerin hidrojen bağlanmasına katılma yeteneğidir. Esterler kendilerini oluşturan alkol ve asitlere göre daha hidrofobiktirler. Hidrofobik olma nedeni; esterlerin oluşturduğu hidrojen bağlarının özelliklerinin yetersiz almasındandır (İnt.Kyn.1).

Esterler hidrojen bağı yapamazlar. Bu yüzden asit ve alkollere göre daha küçük kaynama noktalarına sahipti (İnt.Kyn.2). Esterlerin birbirleriyle hidrojen bağı oluşturmama sebebi; hidrojen bağı vericisi olmadıklarındandır. Esterler hidrojen bağı oluşturmamışlarından aynı molekül ağırlıklı karboksilik asitlere göre daha uçucudurlar. Bu yüzden keton ve aldehitlere daha yakındır. Uçuculuğu az olan ve bilinmeyen organik asitler çoğu zaman esterleştirilip uçucu bir estere dönüştürülebilirler, bu da gaz-sıvı kromatografisi, kütle spektrometrisi ya da gaz kromatografisi yöntemleriyle tayin edilebilir (İnt.Kyn.1).

Esterler karboksilli asit türevlerinin aksine hoş kokuludur. Bu sebeple esterler sentetik koku yapımında kullanılır. Küçük molekül kütlesine sahip esterler suda çözünür. Esterlerin molekül kütlesi büyüdükçe çözünmeleri azalır. Eter, alkol gibi organik çözücülerde, suda çözünmeyen esterler çözünürler. Esterler çeşitli meyve öz sularında bulunur (İnt.Kyn.2).

Çizelge 3.1 Bazı esterlerin fiziksel özellikleri

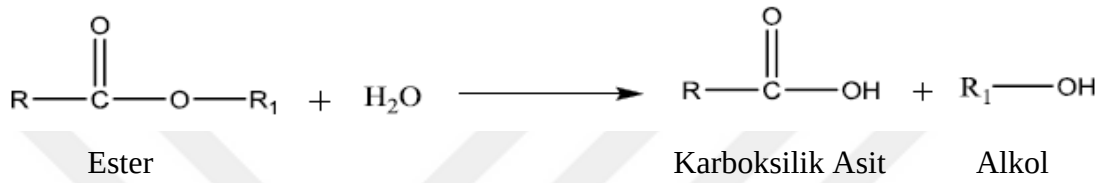
Adı	Formülü	e.n.(°C)	k.n.(°C)	Yoğ.(20°C de)
Metil formiyat	HCOOCH ₃	-99	31,5	0,974
Etil formiyat	HCOOC ₂ H ₅	-80,5	54,5	0,917
Metil asetat	CH ₃ COOC ₃	-98,1	57	0,933
Etil asetat	CH ₃ COOC ₂ H ₅	-83,6	77,1	0,900
n-propil asetat	CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ CH ₃	-95	101,6	0,888
n-butil asetat	CH ₃ COO(CH ₂) ₃ CH ₃	-77,9	126,5	0,883
n-pentil asetat	CH ₃ COO(CH ₂) ₄ CH ₃	-70,8	149,3	0,876
İzobutil asetat	CH ₃ COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	-98,6	117,2	0,871
Tert-butil asetat	CH ₃ COOC(CH ₃) ₃	-	98	0,867
İzopentil asetat	CH ₃ COOCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-78	142	0,876
Fenil asetat	CH ₃ COOC ₆ H ₅	-	195,7	1,078

Birçok esterin kendilerine özgü kokusu olduğu için, parfümlerde ve yapay koku oluşumunda kullanılır.

3.5 Esterlerin Tepkimeleri

3.5.1 Hidroliz Tepkimeleri

Esterleşme olayının tersi olarak esterin su ile tepkimesi sonunda asit ve alkol açığa çıkar. (İnt.Kyn.2).

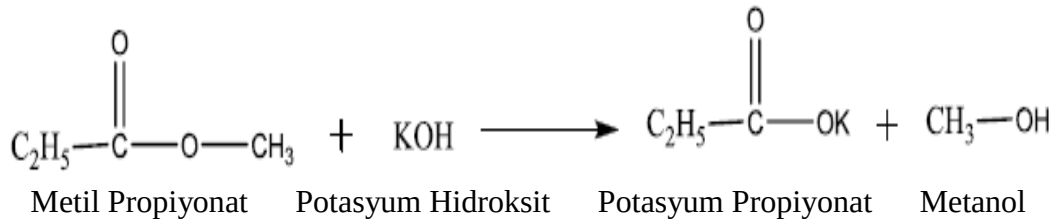


Şekil 3.8 Hidroliz tepkimesi

3.5.2 Sabunlaşma Tepkimeleri

Esterler potasyum hidroksit veya sodyum ile kaynatıldığında asit tuzu olan sabun ve alkol sentezlenir (İnt.Kyn.3).

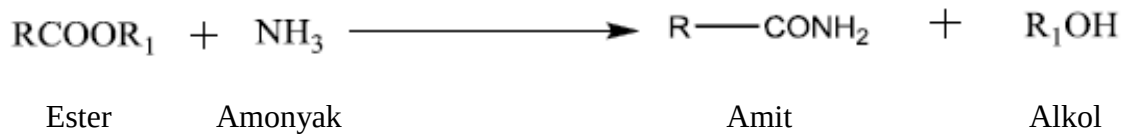
Örnek:



Şekil 3.9 Sabunlaşma tepkimesi

3.5.3 Amonyak ile Tepkimeleri

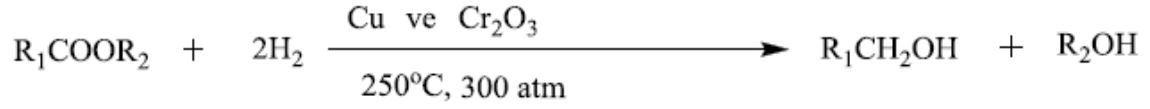
Esterler amonyak çözeltisi ile karıştırıldığında amit ve alkol oluşur (İnt.Kyn.2).



Şekil 3.10 Amonyak ile tepkime

3.5.4 İndirgenme Tepkimeleri

Bakır ve krom (III) oksit katalizörlüğünde esterler, hidrojenin etkisi ile yüksek basınç ve sıcaklıkta alkole indirgenir (İnt.Kyn.2).



Asit kökünden türeyen alkol

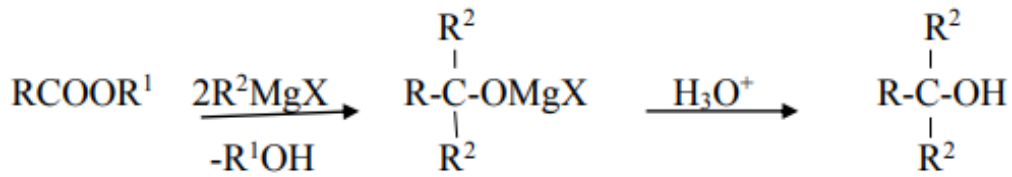
Esterlerin $LiAlH_4$ ile reaksiyonundan primer alkoller oluşur (İnt.Kyn.3).



Şekil 3.11 İndirgenme tepkimesi

3.5.5 Esterlerin Grignard Bileşikleri ile Tepkimesi

Esterlerin karbonil grubuna organometalik bileşikler katıldığında öncelikle ketonlar oluşur. Ortamda bulunan grignard bileşiği oluşan keton bileşiği ile tekrar reaksiyona girerek tersiyer alkollerini oluşturur (İnt.Kyn.3).



Şekil 3.12 Esterlerin grignard bileşikleri ile tepkimesi

3.6 Esterleşme Hızına Etki Eden Faktörler

3.6.1 İndüktif Etkinin Esterleşme Hızına Etkisi

Karboksilik asit molekülünde halojenürler gibi elektronegatif bir atom varsa, karboksilik asit grubundaki merkez karbon atomunu indüktif etki pozitifleştirir.

Pozitifleşen merkez karbon atomuna alkol daha kolay bağlanır, böylelikle reaksiyon daha hızlı gerçekleşir. Elektronegatif atom moleküldeki – COOH grubuna ne kadar yakınsa indüktif etki o kadar artar. Örneğin kloroasetik asit esterleri kolay hidrolizlenebildiğinden, asetik asite göre daha hızlı esterleşme sağlarlar (İnt.Kyn.4).

3.6.2 Mezomerik Etkinin Esterleşme Hızına Etkisi

Benzoik asit, asetik asite göre daha yavaş reaksiyon vermektedir. Benzoik asitteki karboksilik asitin karbonil karbonundaki pozitif yük, konjuge sistemde olan aromatik halkanın rezonans etkisi (mezomerik etkisi) ile elektrofil gücü azaltılır. Elektrofil güç azalınca alkol molekülünün alkoksi grubu ile reaksiyonu daha zor olur ve esterleşme reaksiyonu daha yavaş yürür (İnt.Kyn.4).

3.6.3 Sterik Etkinin Esterleşme Hızına Etkisi

Dallanmış yapılarda sterik engel nedeniyle esterleşme hızı azalır. Karboksilik asidin – COOH grubuna, komşu büyük hacimli gruplar olduğunda pozitif merkeze bağlanma engellenir, hidroliz hızı esterleşme ile azalır. Alkol molekülünde dallanma –OH çevresinden ise pozitif merkeze bağlanma engellenir, hidroliz hızı esterleşme ile azalır. Sterik etkiden dolayı izobütirik asit ve izopropil alkolün esterleşmesi çok yavaştır. (İnt.Kyn.4).

4. METAKRİLAT POLİMERLERİ

Endüstride ve tıp alanında metakrilat polimerleri en çok kullanılan polimerlerdir. 1936 yılında sentezlendikten sonra sentezlendikten sonra, günümüze kadar 2-hidroksi etil metakrilatın çeşitli özelliklerini içeren 2500’ün üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu sebeple sodyum metakrilat, 2-hidroksi etil metakrilat ve türevleri çok kullanışlı ve önemli polimerlerdir (Güldiken 2017).



5. GLİSİDİL METAKRİLAT

Glisidil metakrilat monomeri $C_7H_{10}O_3$ formülüne sahip olup, kaynama noktası $189.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve yoğunluğu 1.07 g/cm^3 'tür. Alevlenme noktası $76.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, molar kütlesi 142.15 g/mol , çözücüsü ise sudur. Glisidil metakrilat, gibi monomerler akrilik reçineler, başta orijinal otomotiv vernikleri olmak üzere bazı yüksek nitelikli kaplamalar elde etmek için kullanılır.



6. YAPISINDA ESTER ve METAKRİLAT İÇEREN POLİMERLER İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yeni bir metakrilat monomeri 2-(4-nitrofenil)-2-oksoetil-2-metakrilat (NFM) sentezlenmiştir ve radikal kopolimerizasyonu ile glisidil metakrilat (GMA), başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobutyronitril kullanılarak 65 °C'de 1,4-dioksan çözeltisinde çalışılmıştır. Sentezlenen monomer ve kopolimerler FTIR, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Reaktivite oranlarının analizi NFM'nin GMA'dan daha az reaktif olduğunu ve oluşan kopolimerlerin doğada oluştuğunu istatistiksel olarak ortaya koymuştur. Polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerlerin termal stabilitesinin, kopolimerlerdeki NFM'nin mol fraksiyonundaki artışla arttığını ortaya koymuştur. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları kopolimerlerde NFM molar fraksiyonun artmasıyla azalmıştır. Ayrıca, temas açısı ve zeta potansiyel ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre, polimerin hidrofobik karakteri azalmıştır (yüzey serbest enerjinin arttığı anlamına gelmektedir) ve kopolimerdeki NFM oranının artmasıyla zeta potansiyeli daha olumsuz olmaktadır. Karbonil fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotorezistler olarak kullanımları nedeniyle özellikle ilgi çekmişlerdir (Erol vd. 2017).

Panagiotis, Claire ve Ghislain (2018)'in yapmış olduğu çalışmada; bir amino asit fosfonatını bir grup olarak taşıyan metakrilat türevini, yani ethyl N,N-tetramethyl bis(phosphonate)-bis(methylene)amine methacrylate polimerizasyonunu geri dönüşümlü katılma-parçalanma zincir transferi (RAFT) yoluyla sentezini raporlamışlardır. Polimerizasyon, N,N-dimetilformamid, asetonitril, tetrahidrofuran ve yığın halinde olmak üzere farklı polaritelere sahip çeşitli çözücüler içinde 70 °C'de zincir transfer maddesi olarak siyano izopropil ditiobenzoat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuçlarda, daha yüksek dönüşümlerin ve polimerizasyon oranlarının fark edildiği N,N-dimetilformamide elde edilmiştir. Fosfonat ester gruplarının başarılı hidrolizi, yüksek suda çözünen ve pH-duyarlı polimerlerin oluşumuna yol açan mükemmel verimle bromo trimetil silan kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen amino bisfosfonat metakrilat homopolimerlerinin ve bunların fosfonik asit analoglarının potansiyometrik titrasyonu ve zeta potansiyel

ölçümleri ile sulu çözelti özellikleri incelenerek, bir ön çözelti karakteristiği çalışması yapılmıştır.

He, Zhang ve Jiang (2014)'ün yapmış olduğu çalışmada; hızlı büyüyen kavakların kimyasal modifikasyonu, emici bir monomer olarak stiren (ST) ile oduna emdirilmesi ve glisidil metakrilat (GMA) monomeri ile çapraz bağlanması yoluyla gerçekleştirilmiştir. Yerinde (in-situ) polimerizasyon, bir katalizör termal prosedürüyle gerçekleştirildi. Hacimce monomer alıkoyma (MR_v) ve ağırlıkça monomer alıkoyma (MR_w) araştırılmıştır. Sonuçlar, ST-GMA'nın MR_v'sinin ST'ninkinden biraz daha fazla olduğunu; bu, GMA'nın hızlı büyüyen kavak içine geçirgenliğinin vakum basıncı prosesi altında ST'ninkinden biraz daha iyi olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, farklı monomer yoğunluklarında, ST'nin MR_w'si, ST-GMA'ninkinden önemli ölçüde daha az olduğu saptanmıştır. Daha sonra, FTIR spektroskopisi analizi, her iki ucun çift bağının ve GMA epoksi grubunun varlığına bağlı olarak, odun, ST ve GMA arasında çapraz bağlama reaksiyonunun meydana geldiğini göstermiştir. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG-DTA), hızlı büyüyen kavakların termal stabilitesinin, polimer tarafından modifikasyondan sonra önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Taramalı elektronik mikroskopisi (SEM) gözlemi göstermiştir ki, ahşap numunelerin kapları ve lümenleri, sadece polimerler tarafından muntazam bir şekilde doldurulmamış, aynı zamanda ST ve ST-GMA tarafından modifikasyonun ardından ara yüzün (hücre duvarı ve polimer arasında) ayırt edilmesi zor olmuştur.

Sodyum metakrilatın sırasıyla difenil metanon O-(2-kloroasetil)oksim ve 1-feniletanon O-(2-kloroasetil)oksim ile reaksiyona sokulmasıyla, 2-[[[(difenilmetilen)amino]oksi]-2-oksoetil metakrilat (DPOMA) monomeri ve 2-[[[(1-feniletiden)amino]oksi]-2-oksoetil metakrilat (MMOMA) monomeri hazırlanmıştır. Kloroasetil klorürün benzofenon oksim veya asetofenon oksim ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Serbest radikal ile başlatılan (DPOMA) ve (MMOMA)'nın kopolimerizasyonu Stiren (St) ile bir başlatıcı olan 2,2-azobisisobutyronitril (AIBN) kullanılarak, 65 °C'de 1,4-dioksan çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Monomerler ve kopolimerler FTIR, ¹H ve ¹³C-NMR spektral çalışmaları ile karakterize edildi. Kopolimer Bileşimler, polimerlerdeki azot içeriği ile değerlendirilmiştir. Monomerlerin reaktivite oranları Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös

yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıkları (M_w ve M_n) ve polidispersite indeksi jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Polimerlerin termogravimetrik analiz, kopolimerlerin termal stabiletisinin ST'nin mol fraksiyonundaki artış ile arttığını ortaya çıkarmıştır. Polimerlerin termal bozunmasının aktivasyon enerjileri MHRK yöntemi ile hesaplanmıştır. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının, kopolimerlerde DPOMA veya MMOMA'nın mol fraksiyonunda bir artışla azaldığı bulunmuştur. Monomerlerin ve polimerlerin antibakteriyel ve antifungal etkileri çeşitli bakteri ve mantarlar üzerinde araştırılmıştır. Polimerlerin fotokimyasal özellikleri UV ve FTIR spektrumları ile araştırılmıştır (Köroğlu vd. 2007).

Erol (2008) yapmış olduğu çalışma da; 2-[(sikloheksilidenamino)oksi]-2-okso etil metil akrilat (CHOEMA) ve 2-[(siklopentilideneamino)oksi]-2-okso etil metil akrilat (CPOEMA) gibi iki yeni metakrilat sentezini açıklamıştır. Sikloheksanon O-(2-kloroasetil) oksim ve siklopentanon O-(2-kloroasetil) oksimin sodyum metakrilat ile reaksiyonundan üretilen monomerler, bir başlatıcı olarak AIBN kullanılarak 65°C'de 1,4-dioksan çözeltisi içinde polimerleştirilmiştir. Monomerler ve polimerleri IR, 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı DSC ile incelenmiş ve görünür termal bozunma aktivasyon enerjileri (E_d), Shimadzu TGA termobalansı kullanılarak Ozawa ve çoklu ısıtma hızı kinetiği (MHRK) yöntemi ile hesaplanmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak, polimerlerin ağırlık ortalama (M_w) ve sayı-ortalama (M_n) moleküler ağırlıkları ve polidispersite indeksleri belirlenmiştir. Monomerlerin ve polimerlerin antibakteriyel ve antifungal etkileri de çeşitli bakteri ve mantarlar üzerinde araştırılmıştır. Polimerlerin fotokimyasal özellikleri UV ve FTIR spektrumları ile araştırılmıştır.

Erol ve Soykan (2003) yapmış olduğu çalışma da; Aril-oksikarbonil grubu içeren bir takım yeni metakrilat esterleri sentezlemiştir. Aril-oksikarbonil metil klorürlerin sodyum metakrilat ile reaksiyonundan üretilen monomerler, 60 °C'de bir başlatıcı olarak AIBN ile 1,4-dioksan içinde polimerleştirilmiştir. Monomerler ve polimerleri IR, 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı ve termal bozunma sıcaklığı sırasıyla DSC-50 ve TGA-50 termobalansı ile incelenmiştir. Bu polimerlerin termal ayrışma polimerlerinin aktivasyon enerjileri,

MHRK yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Polimerlerin moleküler ağırlıkları GPC tekniği ile belirlenmiştir. Polimerlerin fotokimyasal özellikleri de incelenmiştir.

Glisidil metakrilat (GMA) ve tetrahidro furfuril akrilat (THFA) farklı besleme bileşimlerinden elde edilen yeni kopolimerler, başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanılarak 70 ± 1 °C'de toluen içinde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Polimerler FTIR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Kopolimerlerin polidispersiteleri, kimyasal tepkime yoluyla zincir sonlandırma için güçlü bir eğilim olduğunu göstermektedir. Kopolimerlerin cam geçiş sıcaklığı, GMA içeriğindeki artışla artmaktadır. Kopolimerlerin termal stabilitesi, THFA içeriğindeki artışla artmaktadır. Kopolimer bileşimleri, ^1H NMR analizi kullanılarak belirlenmiştir. GMA ve THFA'nın Mao-Huglin yöntemiyle belirlenen reaktivite oranları $r_1 = 0.379$ ve $r_2 = 0.266$ bulunmuştur. Sonuçlar, tüm bu kopolimerizasyonların, terminal modeline dayanan Mayo-Lewis denklemiyle tanımlanabilen tam doğrusal sistemler olduğunu ve doğru reaktivite oranı verilerinin elde edilebildiğini göstermiştir (Azzahari *et al.* 2012).

Reddy vd. (2008)'in yapmış olduğu çalışma da; 70 °C'de başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak dimetil formamit içindeki monomerlerin serbest radikal çözeltisi tarafından kopolimerleşmesi ile farklı bileşimlerdeki N-fenil metakrilamid ve glisidil metakrilat kopolimerleri sentezlenmiştir. Çeşitli çözücüler içinde ko-polimerlerin çözünürlüğü test edilmiştir. Ko-polimerlerin moleküler yapısı, kızılötesi ve proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ile açıklanmıştır. Ko-polimerde mevcut olan alifatik ve aromatik protonların yoğunlukları kullanılarak ^1H -NMR spektrumlarından kopolimerlerin bileşimi belirlenmiştir. Monomerlerin reaktivite oranlarını belirlemek için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleri kullanılmıştır. GMA ve PMA'nın kopolimerlerinin özgül viskoziteleri bir Ubbelohde viskometresi kullanılarak belirlenmiştir. Ko-polimerlerin termal geçişleri diferansiyel tarama kalorimetrisi ve termogravimetrik analiz kullanılarak belirlenmiştir.

Fei vd. (2010)'un yapmış olduğu çalışma da; Optik dalga kılavuzu için ışığa duyarlı poli (metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) sentezlenmiş ve polimer filmin kırılma indisi,

bis-fenol-A epoksi reçinesi ile karıştırılarak 1550 nm’de 1.481-1.588 aralığında ayarlanmıştır. Poli (metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) foto başlatıcı ile eğirerek kaplanmış, iyi UV ışık litografisi duyarlılığına, yüksek camsı geçiş sıcaklığına(Tg: 153 °C, çapraz bağlama sonrası) ve iyi termal stabiliteye (Td: 324°C, çapraz bağlama sonrası) sahip filmidir. Çok düzgün bir üst yüzeye sahip optik dalga kılavuzları, doğrudan UV’ye maruz kalma ve kimyasal gelişme yoluyla sonuçtaki polimerden üretilmiştir. Kaplama ile dalga kılavuzları için, kanal dalga kılavuzlarının yayılma kayıpları 1550 nm’de 3 dB/cm’nin altında ölçülmüştür.

Choi vd. (2006)’nın yapmış olduğu çalışma da; N-metil-2-pirolidinon içinde bir siklobutan-1,2,3,4-tetrakarboksilik dianhidrit ve 2-(metakriloksi) etil 3,5-diaminobenzoat ile bir negatif tip ışığa duyarlı poliamik asit (PAA) sentezlenmiştir. Poliamik asit ve glisidil metakrilattaki karboksilik asit grubunun halka açıcı esterleşme reaksiyonu ile ışığa duyarlı bir poliamik asit esteri (PAE) elde etmek için poliamik asit çözeltisine glisidil metakrilat eklenmiştir. Esterleşme reaksiyonları, değişen reaksiyon sıcaklıkları ve zamanları ile gerçekleştirilmiştir. Bir ışığa duyarlı çalışma için %20’lik bir esterleme derecesine sahip tipik poliamik asit esteri (PAE-C3) kullanılmıştır. PAE-C3’ün ışığa duyarlılık üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, bir 365nm dalga boyunda bir civa lambası kullanılarak bir foto-başlatıcı olarak 1-[4- (feniltiyo) fenil]-2-(O-benzoiloksim)-1,2-oktandion varlığında PAE-C3 üzerinde bir fotolitografi değerlendirmesi yapılmıştır. Filmin 2.0-µm kalınlığı ile çözünürlüğü yaklaşık 8 µm’dir.60 dakika süreyle 250 °C sıcaklıkta kurutulan PAE-C3, 310 °C’ye kadar nitrojen atmosferi altında kararlılığını korumuştur.

Yeni tip metakrilat monomeri, [2-okso-2- (4-asetil) fenil amino] etilen metakrilat (APEMA) sentezlenmiştir. Sırasıyla hidroksil amin hidroklorür, 2,4-dinitrofenilhidrazin ve tiyosemikarbazon hidroklorür ilave edilerek Poli {[2-okso-2- (4-asetil) fenil amino] etilen metakrilat} [poli (APEMA)] hazırlanmıştır. APEMA’nın radikal homopolimerizasyonu, bir başlatıcı olarak benzoil peroksit ile bir 1,4-dioksan çözeltisi içinde 65 °C’de gerçekleştirilmiştir. Monomer ve homopolimeri FTIR ve NMR teknikleriyle karakterize edilmiştir. Poli (APEMA) ve türevlerinin termal stabiliteleri, termogravimetrik analiz ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile araştırılmıştır.

Polimerlerin ultraviyole stabilitesi karşılaştırılmıştır. Polimerlerin çözünürlüğü ve doğal viskozitesi de belirlenmiştir. Polimerlerin sayı-ortalama ve ağırlık-ortalama moleküler ağırlıkları ve polidispersite indeksi, jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenmiştir. Monomer ve polimerin ve türevlerinin antibakteriyel ve antifungal etkileri de çeşitli bakteri ve mantarlar üzerinde araştırılmıştır. Polimerlerin termal bozunmasının aktivasyon enerjileri Ozawa yöntemi ile hesaplanmıştır (Erol 2004).

Serbest radikalik kopolimerizasyonu yöntem ile Glisidil metakrilat (GMA) ile 2-metil-N-1,3-tiyazol-2-il akrilamid monomerinden (TMA) yeni bir kopolimer sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak azobisisobutironitril (AIBN) kullanılmış, çözücüsü olarak 65 ± 1 °C'de 1,4-dioksan kullanılmıştır. Kopolimerler FTIR, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Kopolimer bileşimleri, element analiz yoluyla belirlenmiştir. Kopolimerlerin ağırlık-ortalama ve sayı-ortalama moleküler ağırlıkları jel geçirme kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Polimerlerin jel kromatografisi ile belirlenen polidispersite indeksleri, kimyasal tepkime tarafından zincir sonlandırma eğilimi göstermektedir. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile olimerlerin termal özellikleri de incelenmiştir. Monomer reaktivite oranları, Kelen-Tudos ve Fineman-Ross linearizasyon yöntemleri kullanılarak genel kopolimerizasyon denkleminde göre hesaplanmıştır. Polimerlerin termal ayrışma aktivasyon enerjileri Ozawa yöntemi ile değerlendirilmiştir. Kopolimerin antibakteriyel ve antifungal etkisi çeşitli bakteriler ve mantarlar üzerinde incelenmiştir. Tüm ürünler farklı bakteri ve mantar türlerine karşı orta derecede aktiflik göstermiştir (Erol vd. 2009).

Ester fonksiyonel gruplarına sahip poliflor türevi yüksek molekül ağırlığında, Suzuki yöntemiyle, genel organik çözücüler kullanarak iyi çözünürlükle sentezlenmiştir. Bu polimerin, 331°C'lik bir bozunma sıcaklığı ve 111°C'lik bir camsı geçiş sıcaklığı ile verimli mavi ışık emisyonu ve iyi elektrokimyasal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Polimer, ester fonksiyonel gruplarına bağlı olarak, polimer reaksiyonları yoluyla daha da modifiye edilebilmektedir. Polimerin hidrolizi ile suda çözünür karbonat fonksiyonel poliflor türevi meydana gelmiştir. İndirgemeye maruz bırakılarak,

hidroksi fonksiyonel grupları ile yeni bir poliflor türevi elde edilmiştir. Türevlerin termal ve optik özellikleri de incelenmiştir (Liu *et al.* 2003).

Proton iletken polimer membranları, yakıt hücrelerinde temiz enerji kaynağı olarak kullanılmaları nedeniyle hayati önem kazanmıştır. Yapılan bir çalışma da; başlatıcı olarak azobisisobutironitril (AIBN) kullanılarak glisidil metakrilattan serbest radikal polimerizasyonu ile poli (glisidil metakrilat) (PGMA) sentezlenmiştir. PGMA epoksit grubunun halkası 5-aminotetrazol'ün ile modifiye edilmiştir. Polimer bileşimi element analiz (EA) ile incelenmiş ve yapılar FTIR ve katı ¹³C-NMR spektrumu ile karakterize edilmiştir. Termogravimetri analiz (TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), sırasıyla malzemelerin termal stabilitesini ve homojenliğini incelemek için kullanılmıştır. Polimerlere çeşitli stokiometrik oranlarda H₃PO₄ katılmış ve proton iletkenliği üzerindeki doping etkisi direnç spektroskopisi ile incelenmiştir. Asit katkılı PGMA-aminotetrazolün maksimum proton iletkenliği susuz halde, 150°C'de 0,01 s/cm olduğu bulunmuştur (Çelik ve Bozkurt, 2008).

Yapılan bir çalışma da; poli (p-tolil metil metakrilat) polimerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Sodyum metakrilatın p-tolil klorür ile reaksiyonundan p-tolil metil metakrilat monomeri sentezlenmiştir. Monomer, başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmış ve 60 °C'de serbest radikalik yolla polimerleştirilmiştir. Elde edilen monomer ve p-tolil metil metakrilat homopolimerinin yapısı FTIR, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerin çözünürlük parametresi titrasyon yöntemiyle bulunmuştur. Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı ve molekül ağırlığı sırasıyla DSC ve GPC yöntemleriyle tayin edilmiştir. Bozunma sıcaklığı TGA yöntemi ile tayin edilmiştir. Polimerin limit viskozite sayısı hesaplanmıştır (Seven 2006).

Vijayanand vd. (2009)'nin yapmış olduğu çalışma da; Etil metil keton (EMK) içinde çözüldürülmüş 3,5-dimetoksifenol'ün bir katalizör olarak trietilamin varlığında metakriloil klorür ile reaksiyona sokulması ile yeni metakrilik monomer, 3,5-dimetoksifenil metakrilat (DMOPM) sentezlenmiştir. 3,5-dimetoksifenil metakrilat (DMOPM)'nin glisidil metakrilat (GMA) ile homopolimer ve kopolimerleri, başlatıcı

olarak benzoil peroksit kullanılarak 70 ± 1 °C’de Etil metil keton (EMK) çözeltisi içinde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Kopolimerizasyon davranışı, beslemede 0.15 ila 0.9 arasında değişen 3,5-dimetoksifenil metakrilat (DMOP)’nin mol fraksiyonları ile geniş bir bileşim aralığında incelenmiştir. Homopolimer ve kopolimerler FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Çözünürlük çeşitli polar ve polar olmayan çözücüler içinde test edilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite indeksleri jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, 3,5-dimetoksifenil metakrilat (DMOPM) içeriğindeki artışla artmaktadır. Polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerin termal stabilitesinin DMOPM içeriği ile arttığını göstermiştir. Kopolimer bileşimi, ^1H NMR spektrumu kullanılarak belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları, Fineman-Ross ve Kelen-Tudos gibi geleneksel doğrusallaştırma yöntemlerinin uygulanmasıyla belirlenmiştir.

Silikon kauçuğa (SR), gama radyasyon veya azobisisobutironitril (AIBN) kullanılarak bir etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve glisidil metakrilat (GMA) aşısı ile modifiye edilmiştir. Aşısı verimliliği, monomer konsantrasyonunun, absorbe edilen dozun, reaksiyon sıcaklığının ve AIBN’nin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Aşılı filmlerin hidrofiliği, temas açısı ve etanolde denge şişme süreleriyle ölçülmüştür. Kızılötesi (FTIR-ATR) spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile karakterize edilmiştir (Flores-Rojas and Bucio 2016).

Yapılan bir çalışmada; Glisidil metakrilat (GMA) ve 3-Metiltiyenil metakrilat (MTM)’nin homo ve kopolimerleri, α,α' -azobisisobutironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında, 60 °C’de, dimetil formaldehit (DMF) çözücüsünde, serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile çeşitli kompozisyonlarda sentezlenmiştir. Poli(GMA-co-MTM) kopolimerleri FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiştir. ^1H -NMR analizi kopolimer bileşimini belirlemek için kullanılmıştır. Kopolimerlerin M_w , M_n molekül ağırlıkları ve polidispersite indisi Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Kopolimerlerin termal davranışları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

cihazları ile incelenmiştir. Monomer reaktivite oranları düşük dönüşümler için Fineman-Ross (FR) ($r_{GMA}=0,9791$; $r_{MTM}=0,5631$) ve Kelen-Tüdös (KT) ($r_{GMA}=0,9796$; $r_{MTM}=0,5796$) grafik yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de $r_1.r_2$ 'nin 1'den az olması kopolimerlerin ideal kopolimerizasyondan çok az saptığını göstermiştir (Günaydın 2008).

Erol vd. (2015)'un yapmış olduğu çalışma da; 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) ile radikal kopolimerizasyonundan yeni bir metakrilat monomeri 4-florobenzil metakrilat (FBM) sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak 2,2-azobisisobutironitril kullanılmış, çözücüsü olarak 65 °C'de 1,4-dioksan kullanılmıştır. Sentezlenen monomer ve kopolimerler FTIR, 1H NMR ve ^{13}C - NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Reaktivite oranlarının analizi, 4-florobenzil metakrilat (FBM)'nin 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA)'dan daha az reaktif olduğunu ve oluşan kopolimerlerin doğada istatistiksel olarak olduğunu ortaya koymuştur. Polimerlerin termogravimetrik analizi, kopolimerlerin termal stabilitesinin, kopolimerlerdeki FBM'nin mol fraksiyonunda bir artışla arttığını ortaya çıkarmaktadır. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, kopolimerlerde FBM'nin mol fraksiyonunda bir artışla azalmıştır. Polimerler yarı iletken davranış sergiler ve elektrik iletkenliği kopolimerdeki hem sıcaklık hem de 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) içeriğinin artmasıyla artmaktadır.

Reddy vd. (1999)'de yapmış olduğu çalışmada; 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat kopolimerleri, metil etil keton içinde başlatıcı olarak 70 °C'de benzoil peroksit kullanılarak, Metil metakrilat ile hazırlanmıştır. Kopolimerler kızılötesi (IR), 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve jel geçirgenlik kromatografisi ile karakterize edilmiştir. Kopolimer bileşimleri 1H -NMR analizi yöntemiyle belirlenmiş ve monomer reaktivite oranları belirlenmiştir. Polimerlerin Cu (II) ve Ni (II) şelatları hazırlanıp, elementel analizi, IR ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrumları ile karakterize edilmiştir.

Bu çalışma, bir aktif ester monomerinden (penta floro fenil akrilat; PFPA) oluşan lateks parçacıklarının modifikasyonu ile oldukça homojen ve yoğun şekilde fonksiyonelleştirilmiş sulu mikrojellerin hazırlanması için basit ve çok yönlü bir sentez yolunu bildirmektedir. Penta floro fenil akrilat (PFPA)'nın hidrofobik doğası,

emülsiyon polimerizasyonu yoluyla çok düzgün lateks partiküllerinin sentezlenmesini mümkün kılar, bunun boyutu, yüzey aktif madde konsantrasyonu ile kontrol edilebilirken çapraz bağlama derecesi, eklenen çapraz bağlayıcının bir fonksiyonudur. Penta florofenil akrilat (PFPA) gruplarının nükleofilik süstitüsyona doğru yüksek reaktivitesi, fonksiyonel aminolarla reaksiyona sokularak fonksiyonel mikrojelleri sentezlemek için bir platform metodu sunmaktadır. Bu çalışma, tüm partikülün pH-duyarlı bir ünite taşıyan bir amin ile yoğun fonksiyonelleştirilmesi sürecini göstermektedir. Bu çalışma, çapraz bağlama derecesinin, ortaya çıkan mikrojellerin sulu dispersiyon içinde şişme kabiliyeti üzerindeki etkisini daha ayrıntılı olarak açıklamaktadır (Han vd. 2016).



7. MATERİYAL ve YÖNTEM

7.1 Materyal

7.1.1 Kullanılan Cam Malzemeler

- Cam Malzeme olarak; çeşitli ebatlarda tek ve çift boyunlu balonlar, erlenler, beherler, pipetler, pastör pipetleri, kılcal borular, damlatma ve ayırma hunileri.
- Isıtma için; ısıtıcı manto, su banyosu, ısıtıcılar ve yağ banyosu.
- Karıştırma için; manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Sıcaklık ölçümleri için; -10 ile 200 °C arasındaki değerleri gösteren termometre.
- Soğutucu olarak; buzdolabı, su-buz banyosu.
- Çözücü uzaklaştırmak için; vakum pompası, evaporatör.
- Farklı gözeneklerde süzgeç kâğıdı.
- Spor, kısıkaç.

7.1.2 Kullanılan Cihazlar

- ¹H-NMR ve ¹³C-NMR: Bruker GmbH DPX-200, 200 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre kullanılmıştır. Sakarya Üniversitesi
- DSC: Shimadzu DSC-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- FTIR: Perkin Elmer spektrum BXII FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi
- TGA: Shimadzu DTG-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- Evaporatör: Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- Vakumlu Etüv: Afyon Kocatepe Üniversitesi.

7.1.3 Kullanılan Kimyasallar

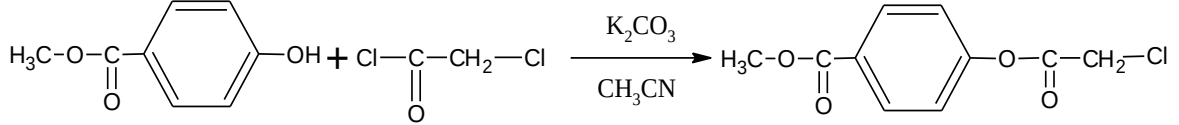
- Metil-4-hidroksi benzoat: Metil 4-(2-kloroasetoksi) benzoat bileşiği eldesinde kullanıldı.
- Kloroasetil klorür: Metil 4-(2-kloroasetoksi) benzoat bileşiği eldesinde kullanıldı.
- Potasyum karbonat: Metil 4-(2-kloroasetoksi) benzoat bileşiği eldesinde kullanıldı.
- Asetonitril: Metil 4-(2-kloroasetoksi)benzoat bileşiği sentezinde ve Metil-4-[[[(metakriloiloksi)asetil]oksi} benzoat (MMOAB) sentezinde çözücü olarak kullanılan maddedir.
- Sodyum metakrilat: Metil-4-[[[(metakriloiloksi)asetil]oksi}benzoat (MMOAB) monomeri sentezinde kullanıldı.
- Glisidilmetakrilat: Kopolimerin sentezinde kullanıldı.
- Azobisisobutironitril (AIBN): Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanması sırasında başlatıcı olarak kullanılan maddedir.
- Dietil eter: Homopolimerin çökeltilmesinde kullanılan maddedir.
- Etil alkol: Kopolimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı.
- 1,4-dioksan: Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- Azot gazı: Polimerizasyon işleminde ortamdaki oksijen gazını uzaklaştırmak için kullanıldı.

7.2 Sentezler

7.2.1 Metil 4-(2-kloroasetoksi)benzoat Sentezi

100 ml'lik deney balonunun içerisine (5 gr, 0.0329 mol) metil-4-hidroksi benzoat, (4,54 gr, 0,0329 mol) potasyum karbonat ve 70 ml asetonitril çözücüsü bırakıldı. Daha sonra manyetik karıştırıcı üzerinde oda koşullarında bir süre karıştırılmaya bırakıldı. Ortam oda koşullarında iken 10 ml asetonitril ile seyreltilen (2,88 ml, 0,036 mol) kloro asetil

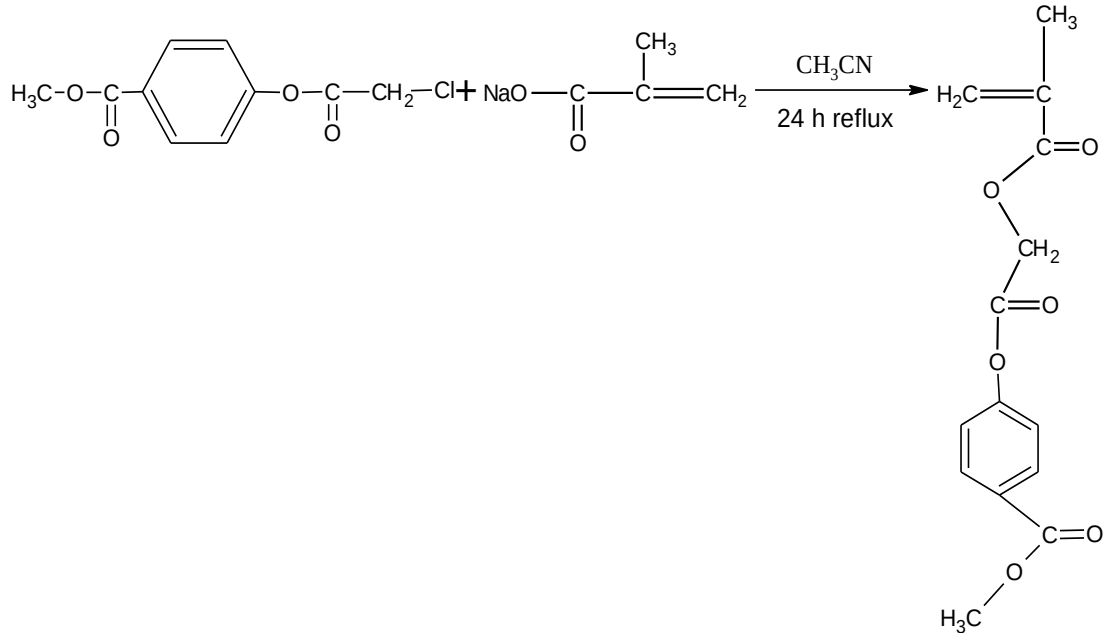
klorür damla damla tepkime ortamına ilave edildi. Kloro asetil klorür ilavesi bittikten sonra deney düzeneği 24 saat ısıtılarak karıştırıldı. Kaynama sonlanınca çökelti süzme işlemi ile ayrıldı. Karışımdaki çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı etil alkolde kristallendirildi. Verim %84.



Şekil 7.1 Metil 4-(2-kloroasetoksi) benzoat sentezi

7.2.2 Metil-4-[[(metakriloiloksi)asetil]oksi]benzoat (MMOAB) Sentezi

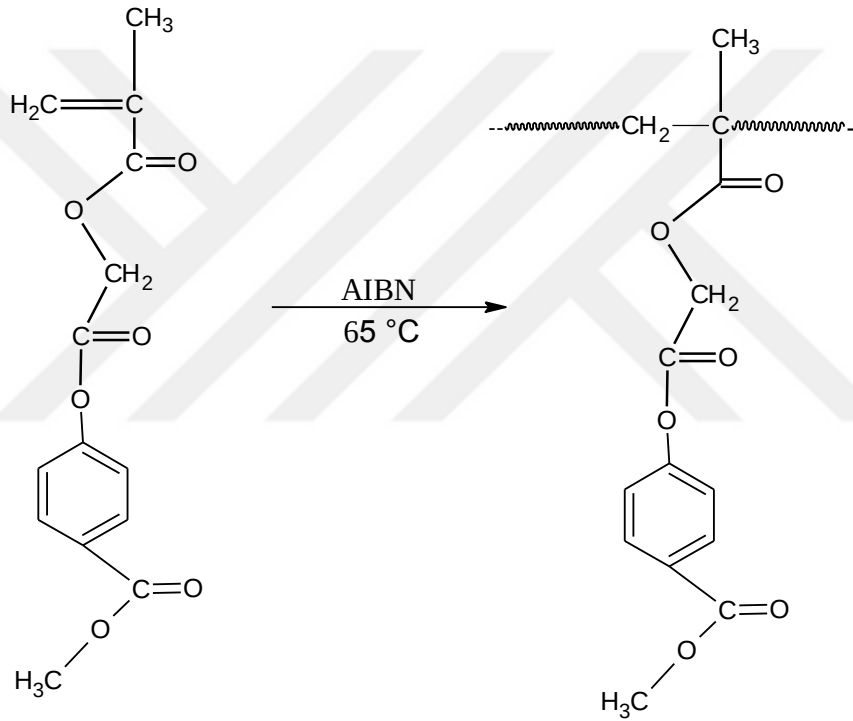
Metil 4-(2-kloroasetoksi) benzoat (4,69 gr, 0,021 mol) bileşiğine (2,44 gr, 0,0226 mol) sodyum metakrilat ve 70 ml asetonitril çözeltisi ilave edilip 100 ml'lik deney balonuna kondu. 24 saat kaynatılarak (reflux) karıştırıldı. Tepkime bittikten sonra ürün süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürün etil alkolde kristallendirildi. Verim %90,7.



Şekil 7.2 Metil-4-[[(metakriloiloksi)asetil]oksi]benzoat sentezi

7.2.3 Poli (MMOAB) Homopolimerinin Sentezi

Polimerizasyon tüpünün içerisine (0,5 gr, 0.0487 mol) MMOAB monomeri, monomerin yaklaşık üç katı kadar (1,5 ml) 1,4-dioksan çözücüsü ve monomerin ağırlıkça %2'si kadar da başlatıcı olarak 0,01 gr azobisisobutironitril (AIBN) ilave edildi. Hazırlanan çözelti içerisindeki inert ortam için yaklaşık 5 dakika azot gazından geçirildi. Polimer tüpü önceden ısı 65°C ayarlanmış yağ banyosunun içerisine 24 saat süreyle polimerleşmeye bırakıldı. Süre dolduktan sonra polimer tüpü çıkartılıp dietil eterde çöktürüldü. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra çökelti süzülüp ve kurutuldu.

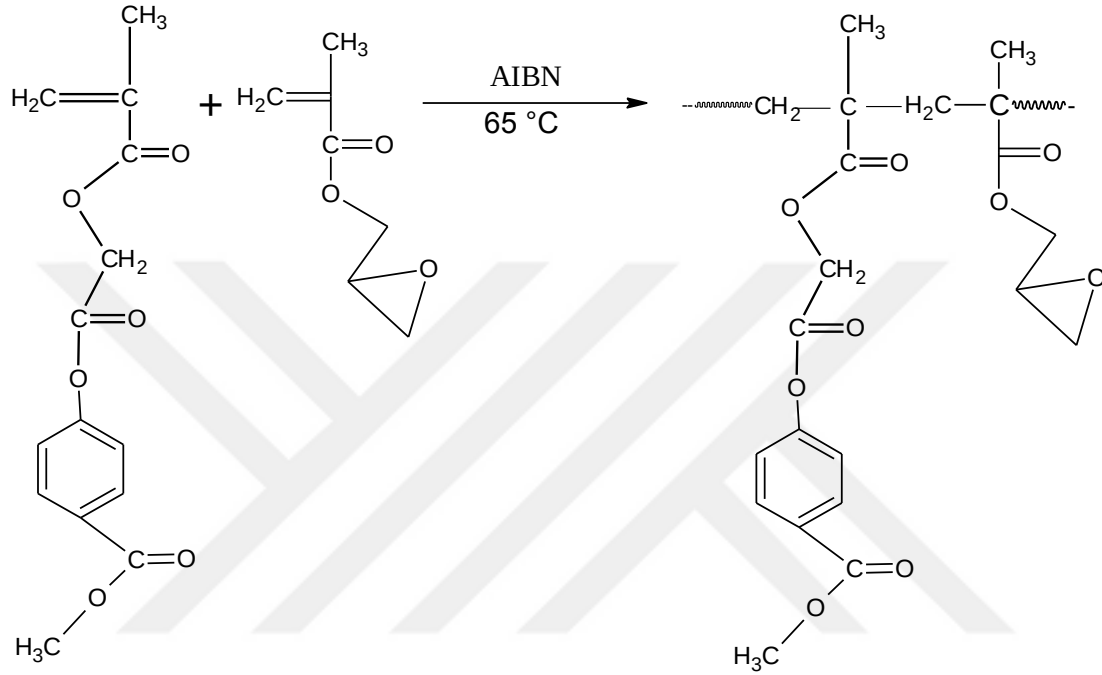


Şekil 7.3 Poli (MMOAB) homopolimerinin sentez reaksiyonu

7.2.4 Poli(MMOAB-co-GMA) Kopolimerinin Sentezi

MMOAB monomeri ve Glisidil metakrilattan (GMA) farklı miktarlarda alınarak farklı kopolimerler sentezlendi. Alınan monomerler, başlatıcı ve çözücü miktarları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Önceden hesaplanan miktarlarda MMOAB ve GMA polimer tüpünün içerisine konup toplam monomer miktarının ağırlıkça %2'si kadar başlatıcı (AIBN) ve üç katı kadar 1,4-dioksan ilave edildi. Polimer tüpü inert ortam için 5 dakika

boyunca azot gazından geçirildi. Daha sonra polimer tüpü ısı 65 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunun içinde 48 saat süreyle polimerleşmesi sağlandı. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü. Çökme işlemi bittikten sonra polimer süzülüp vakumlu etüvde kurumaya bırakıldı.



Şekil 7.4 Kopoli(MMOAB-GMA) sentezi

Çizelge 7.1 Sentezlenen kopolimerlerin monomer, GMA, başlatıcı ve çözücü değerleri

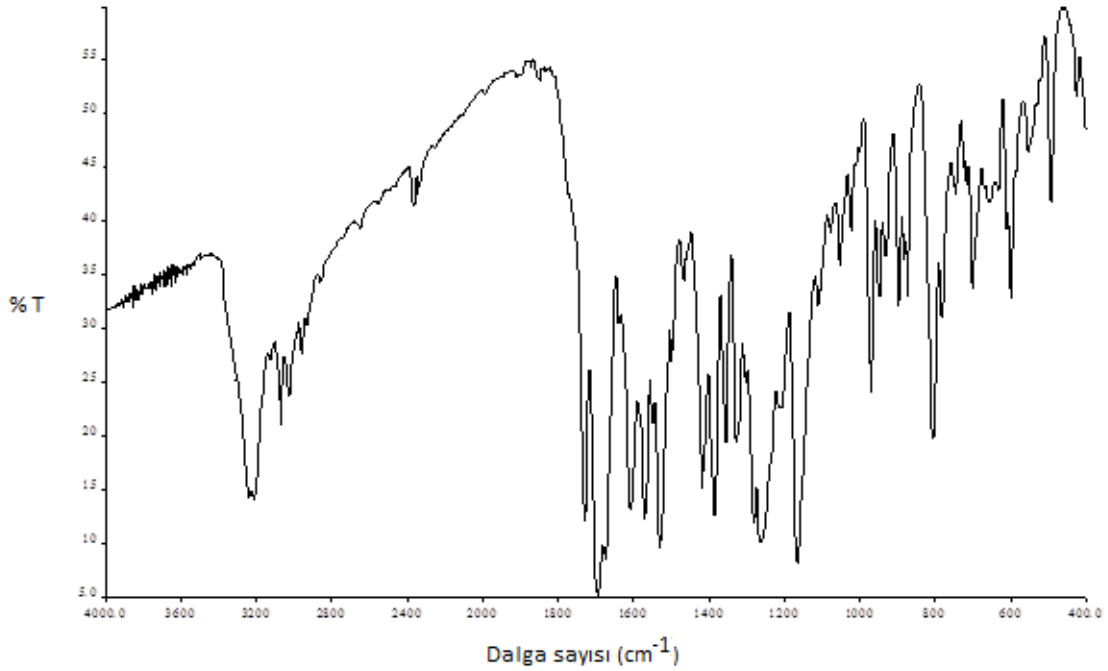
Örnek	MMOAB (%) (mol)	GMA (%) (mol)	MMOAB (gr)	GMA (ml)	AIBN (gr)	1,4-dioksan (ml)
1	15	85	0,78	0,54	0,016	2,34
2	30	70	0,88	0,45	0,018	2,63
3	50	50	0,91	0,29	0,018	2,72
4	60	40	1,07	0,26	0,021	3,22
5	75	25	1,17	0,16	0,023	3,51
6	90	10	1,27	0,06	0,025	3,80

8. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

8.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

8.1.1 MMOAB Monomerinin Karakterizasyonu

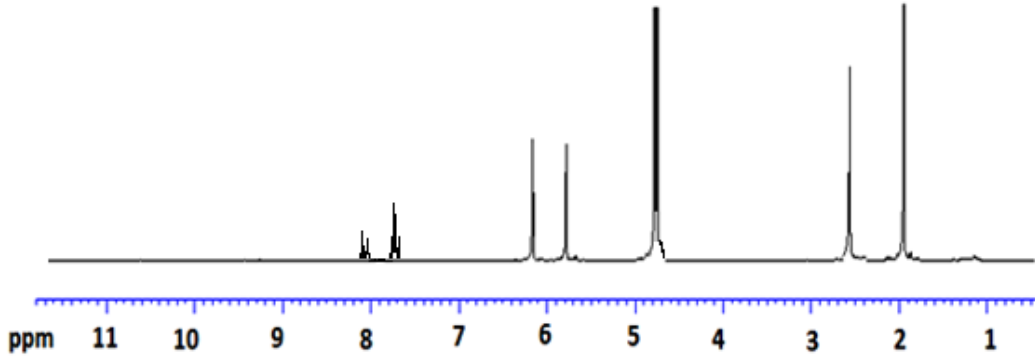
MMOAB monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 8.1’de gösterilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.



Şekil 8.1 MMOAB monomerinin sentezi

Yukarıdaki MMOAB monomerinin FTIR Spektrumunun değerlendirmesi şöyledir;

- 1725 cm⁻¹ Ester karbonilleri(OC=O) gerilme titreşimleri
- 1633 cm⁻¹ (H₂C=C-) gerilme titreşim bandı
- 2992 cm⁻¹ Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 1633 cm⁻¹'de görülen -C=C- gerilme titreşim bantları monomerdeki en karakteristik pik olup monomerin sentezlendiğini gösteren en önemli piktir. Şekil 8.2’de MMOAB monomerine ait ¹H-NMR spektrumu görülmektedir.



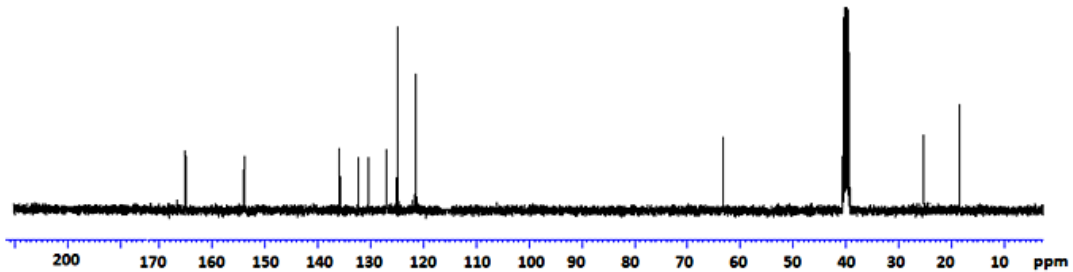
Şekil 8.2 MMOAB monomerine ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR değerlendirme;

- 5.6 ve 6.2 ppm olefenik ($\text{CH}_2=\text{C}$) protonlar
- 4.8 ppm metilenoksi (OCH_2)protonlar
- 1.9 ppm metilprotonları
- 2.4 ppm asetil gurubu OCH_3 protonları
- 7.8-8.1 ppm aromatik protonlar

Monomerin oluştuğuna dair en önemli pik 5.7 ve 6.2 ppm’de çıkan ole fenik karbonlara ait piklerdir.

MMOAB monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 8.3’de görülmektedir.



Şekil 8.3 MMOAB Monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu

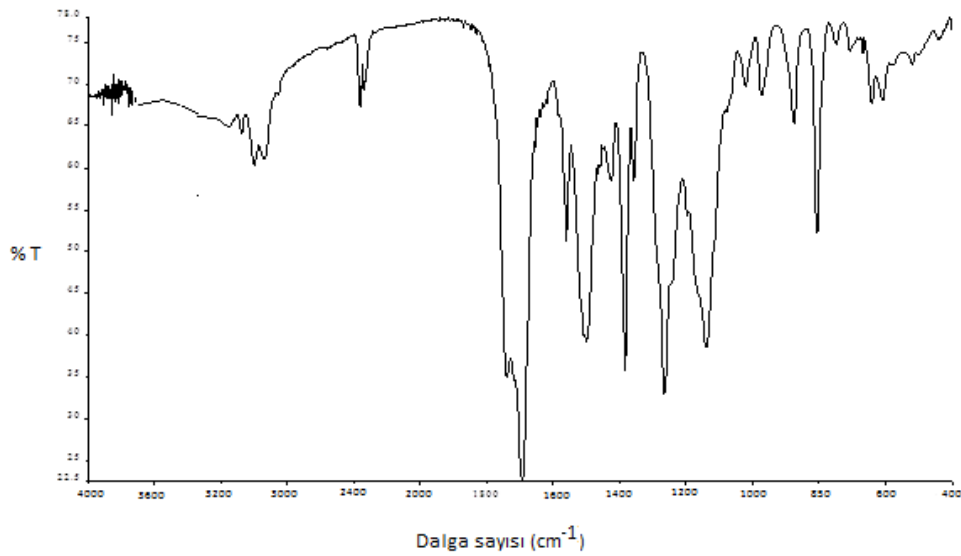
^{13}C NMR değerlendirmesi;

- 18 ppm CH_3 karbonları
- 129 ve 138 ppm $\text{C}=\text{C}$ karbonları
- 165-167 ppm ester karbonu
- 114-159 ppm aromatik karbonlar
- 30 ppm asetil grubu metil karbonu
- 58 ppm metilenoksi(OCH_2) karbonları

^{13}C -NMR spektrumunun en karakteristik piki 170 ve 171 ppm'de çıkan ester karbonlarına ait piklerdir.

8.1.2 Poli(MMOAB)'nın Karakterizasyonu

MMOAB homopolimerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu şekil 8.4'de gösterilmiş ve değerlendirmesi yapılmıştır.



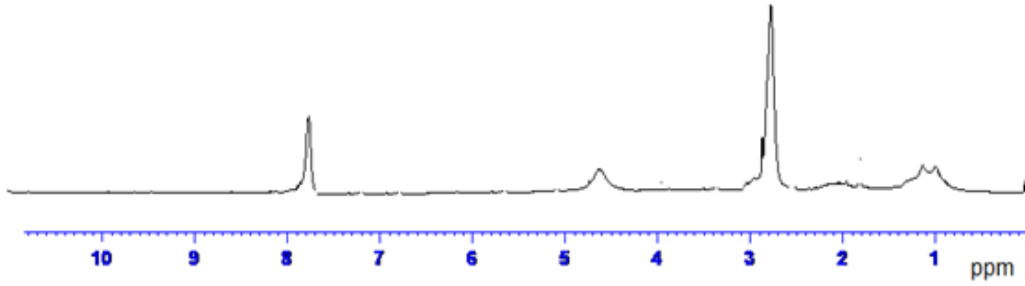
şekil 8.4 Poli(MMOAB) homopolimerinin FTIR spektrumu

FTIR Spektrumunun değerlendirmesi şöyledir;

- 1740 cm^{-1} Ester karbonılleri ($\text{OC}=\text{O}$) gerilme titreşimleri
- 2990 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik CH gerilim titreşim bandı

FTIR’de monomere ait 1634 cm^{-1} ’de görülen -C=C- gerilme titreşim bandının ortadan kaybolması polimerin sentezlendiğine dair en önemli göstergedir. Diğer önemli bir bulgu da ester karboniline ait gerilme titreşim bandının polimerleşmeyle birlikte konjugasyonun ortadan kalkması sonucu daha yüksek enerji bölgesine (1742 cm^{-1}) kaymasıdır. Bu bölgede keton piki ile ester karbonil piki aynı bölgeye düştüğünden pikte genişleme olmuştur.

Poli(MMOAB)’ya ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 8.5’de görülmektedir.



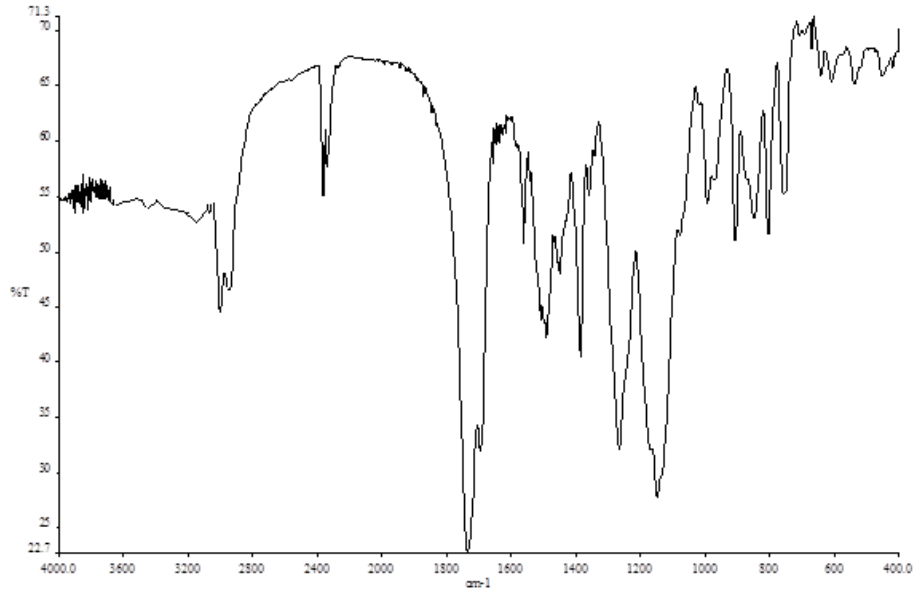
Şekil 8.5 Poli(MMOAB)’ya ait ^1H -NMR spektrumu

Pik değerlendirmesi aşağıdaki gibidir.

- 7.7 ppm (Ar-H) protonları
- 1.9 ppm CH_3 protonları
- 2.3 ppm ana zincirdeki CH_2 protonları
- 4.8 ppm metilenoksi (OCH_2) protonları
- 2.5 ppm metoksi grubu (OCH_3) protonları

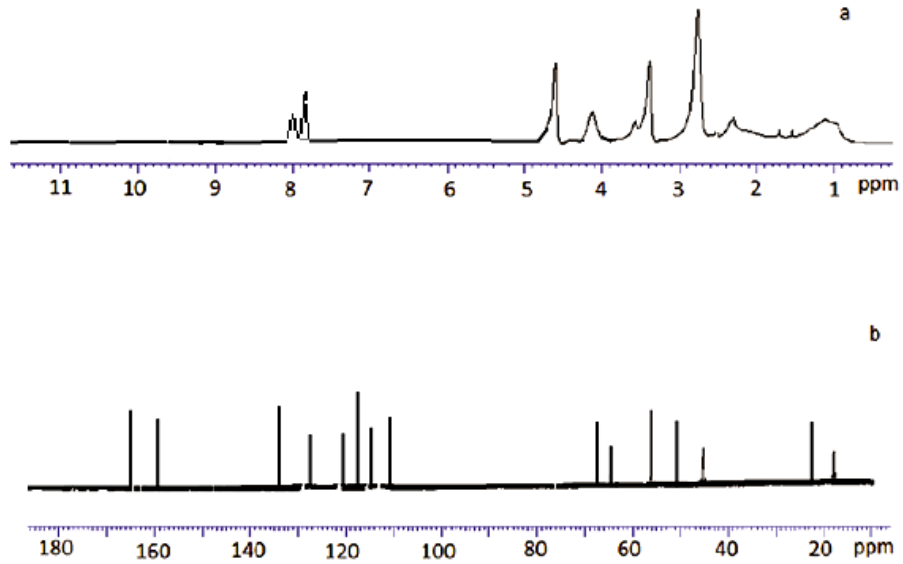
8.1.3 Kopolimerin Karakterizasyonu

Kopolimerler FTIR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 8.6’de Poli(MMOAB-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda $1742\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen pikler ester, karbonil titreşimlerini, 3090 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2900 cm^{-1} ’deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 8.6 Poli(MMOAB -ko-GMA)(0.53:0.47) kopolimerinin FTIR spektrumu

Şekil 8.7’de Poli(MMOAB-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ^1H (a) ve ^{13}C (b)-NMR spektrumları görülmektedir.



Şekil 8.7 Poli(MMOAB -ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ^1H -NMR(a) ve ^{13}C -NMR(b) spektrumu

¹H-NMR değerlendirmesi;

- 7.8 ppm (Ar-H) protonları
- 1.9 ppm CH₃ protonları
- 2.2 ppm ana zincirdeki CH₂ protonları
- 4.8 ppm metilenoksi (OCH₂) protonları
- 4.2 ppm epoksit halkasına bağlı OCH₂
- 3.2 ppm epoksit halkası içindeki -OCH- protonları
- 2.6 ppm epoksit halkası içindeki -OCH₂- protonları
- 2.4 ppm metoksi (OCH₃) protonları

¹³C-NMR değerlendirmesi;

- 161 ve 163 ppm ester karbonilleri
- 45-50 ppm epoksit halka karbonları
- 66-68 ppm OCH₂ karbonları
- 120-135 ppm aromatik halka karbonları

8.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

8.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin ¹H-NMR spektrumlarından yararlanılarak bileşimler belirlendi. MMOAB'nin yapısında bulunan aromatik protonları ile GMA'nın metilenoksi (OCH₂) protonlarının integral değerlerinden yararlanarak kopolimer bileşimindeki MMOAB ve GMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Kopolimerdeki monomer bileşimleri aşağıdaki bağıntı ile belirlenmiştir. Elde edilen değerleri Çizelge 8.1'de görölmektedir.

m_1 : Kopolimerdeki MMOAB birimlerinin mol sayısıdır.

m_2 : Kopolimerdeki GMA birimlerinin mol sayısıdır.

MMOAB
4 tane aromatik proton

GMA
2 tane metilenoksi proton

$$\frac{\text{Aromatik protonların yoğunluğu}}{\text{Metilenoksi protonların yoğunluğu}} = \frac{4m_1}{2m_2} = C \quad (8.1)$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

$$m_1 = 1 - m_2$$

$$m_1 = \frac{2C}{4+2C} \quad (8.2)$$

eşitliği ile kopolimerdeki MMOAB ve GMA bileşimi belirlendi. Başlangıç ve bileşim oranları ile C değerleri Çizelge 8.1’de görülmektedir.

Çizelge 8.1 Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları

No	Karışım (mol oranı)		Dön. (%)	C	Bileşim (mol oranı)	
	MMOAB(M_1)	GMA (M_2)			MMOAB(m_1)	GMA(m_2)
1	15	85	9,50	0,41	17	83
2	30	70	8,25	0,89	31	69
3	50	50	10,70	1,77	47	53
4	65	35	8,90	2,44	55	45
5	75	25	9,75	3,71	65	35
6	90	10	10,50	7,09	78	22

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdos ve Fineman-Ross parametreleri hesaplandı. Poli(MMOAB-ko-GMA) kopolimeri için ilgili parametreler aşağıda verilen formüllerle hesaplanmıştır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\}$$

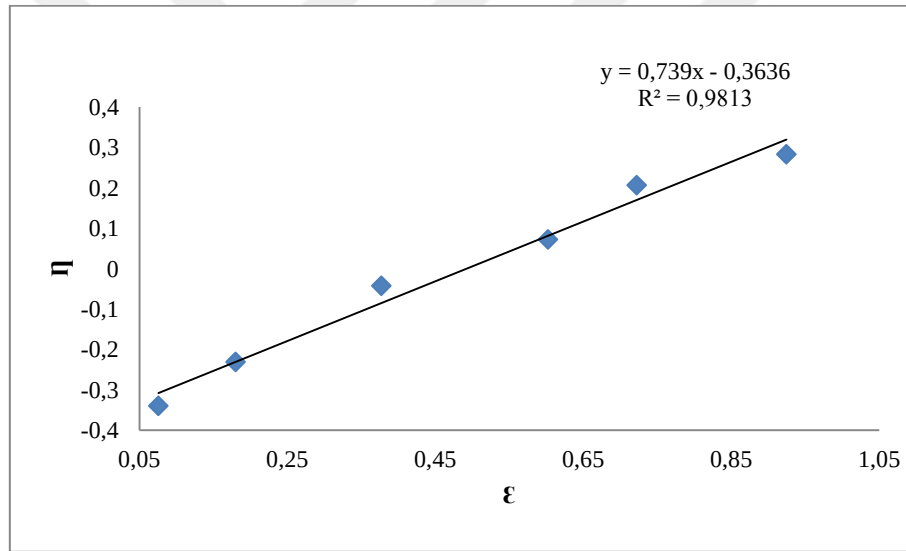
Hesaplamalardan elde edilen değerler izelge 8.2’de görülmektedir.

Çizelge 8.2 Poli(MMOAB -ko-GMA) sistemi için Fineman-Ross ve Kelen-Tdos parametreleri

	F	f	G	H	η	ϵ
1	0,1765	0,2048	-0,685	0,152	-0,34	0,0754
2	0,4286	0,4493	-0,525	0,4088	-0,231	0,1799
3	1	0,8868	-0,128	1,1277	-0,043	0,377
4	1,8571	1,2222	0,3377	2,8219	0,0721	0,6022
5	3	1,8571	1,3846	4,8462	0,2064	0,7222
6	9	3,5455	6,4615	22,846	0,2828	0,9246

$$\alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 1,8638$$

Bu verilerden yararlanarak (ϵ - η) grafiği elde edilmiş olup ve şekil 8.8’de verilmiştir.



şekil 8.8 Poli(MMOAB -ko-GMA) kopolimer sistemi için (ϵ - η) grafiği

Kelen-Tdos parametrelerinden (η)’ye karşılık (ϵ) grafiği çizildiğinde

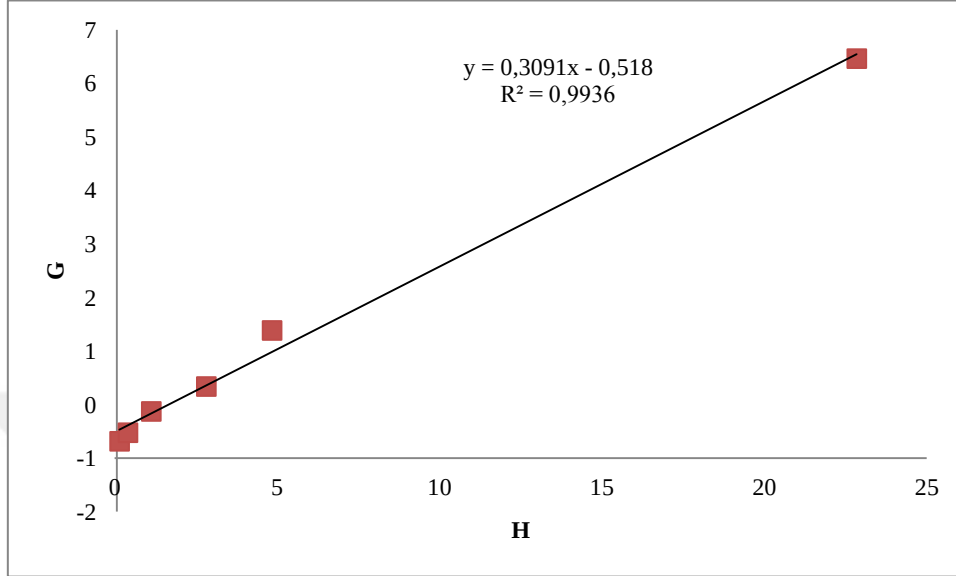
$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \cdot \epsilon - \frac{r_2}{\alpha}$ denkleminde göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru

denkleminde yararlanılarak monomer reaktivlik oranları hesaplandı. Kelen-Tdos yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivlik oranları;

MMOAB monomeri için $r_{\text{MMOAB}}=0,38$

GMA monomeri için $r_{\text{GMA}}=0,67$ olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Fineman-Ross (F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktivlik oranları hesaplandı. G-H grafiği Şekil 8.9'da verilmiştir.



Şekil 8.9 Poli(MMOAB -ko-GMA) sistemi için (G-H) grafiği

Hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirildiğinde $G=Hr_1-r_2$ ifadesine göre bir doğru elde edildi. Bu doğru denkleminde yararlanılarak r_{KFAOMA} ve r_{GMA} hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan reaktivlik oranı;

MMOAB monomeri için $r_{MMOAB}=0,31$

GMA monomeri için $r_{GMA}= 0,52$ olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemle hesaplanan r_1, r_2 değerleri 0,25 ve 0,16'dir. Bu durumda bu monomer karışımları ideal ($r_1.r_2 =1$) ve seçenekli ($r_1.r_2=0$) kopolimerizasyon arasında olup seçenekliye daha yakın davranış gösterirler. Bu durumda bu kopolimer türünün alternatif eğilimli olduğu görülmektedir. MMOAB'nın reaktivlik oranı ortalama ($r_{1ort.}=0,31$) ve GMA' nın reaktivlik oranı ortalama ($r_{2ort.}=0,6$)'dir. Buradan GMA monomerinin daha aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, GMA bakımından daha zengindir. Bu durum hacimli ester ve fenolik grupların MMOAB monomerinin kendi monomerine katılmayı güçleştirdiği ve daha çok GMA uçlu

radikallere katılmasını sağladığı şeklinde yorumlanabilir. Reaktivite oranlarıyla ilgili bilgiler Çizelge 8.3’de görülmektedir.

Çizelge 8.3 MMOAB ile GMA’in serbest radikal kopolimerizasyonu için monomer reaktivite oranları

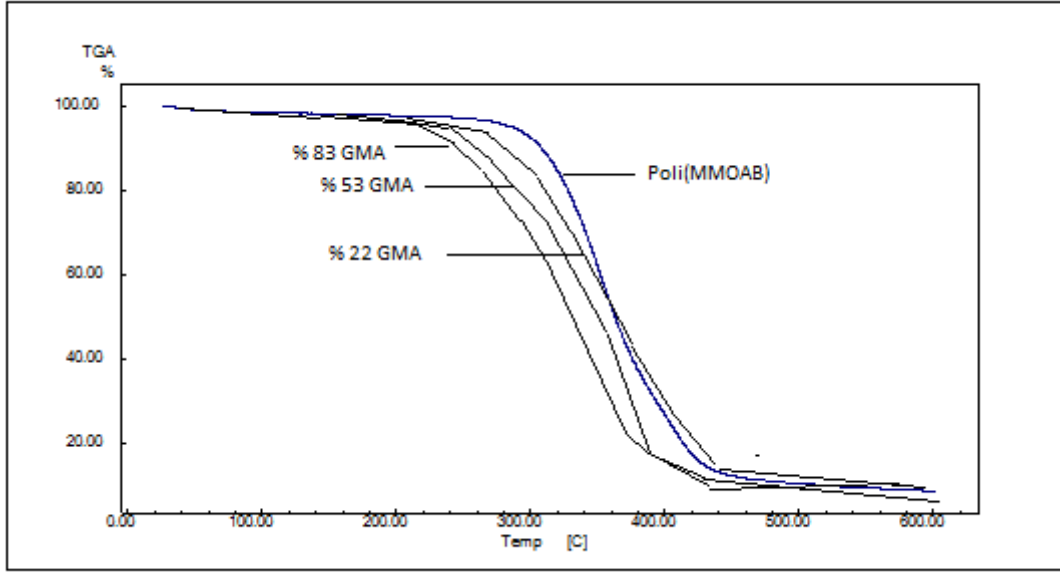
Metod	r_1^a	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
F-R	0,31	0,52	0,16	3,22	1,92
K-T	0,38	0,67	0,25	2,63	1,49
Ortalama	0,35	0,60	0,20	2,93	1,70

r_1^a MMOAB monomerinin reaktivite oranı

8.3 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

8.3.1 Poli(MMOAB) ve Poli(MMOAB -ko-GMA) Polimerlerinin Termal Kararlılıkları

Poli(MMOAB) ve Poli(MMOAB -ko-GMA) kopolimerlerinin termal kararlılıkları ve sıcaklıkla ağırlıklarının değişimi termogravimetrik analiz(TGA) ile belirlendi. Bu amaçla alınan 7-9 mg polimer örnekleri 500°C’ye kadar 20°C/dk. ısıtma hızıyla ısıtılarak TGA grafikleri elde edildi. Homopolimer ve kopolimerlerin Şekil 8.10’da verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları belirlendi. Homopolimere ait termogramdan başlangıç bozunma sıcaklığının 349°C civarında olduğu görülmektedir. %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık değeri ise 390°C olarak belirlenmiştir. Ayrıca homopolimerin 500°C’de bırakmış olduğu artık miktarı ise %6 civarındadır. Poli(GMA)için başlangıç bozunma sıcaklığı 184°C ve 500°C’de bırakmış olduğu artık miktarı ise %2 olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.10 Poli(MMOAB) ve bazı kopolimerlere ait TGA eğrisi

Kopolimerlerinin termal kararlılıkları da aynı şartlarda belirlenmiş olup karışımda %22, %53 ve %83 GMA içeren kopolimere ait termogram Şekil 8.10'da görülmektedir.

Bileşimde %53 GMA içeren kopolimer örneğinin başlangıç bozunma sıcaklığının 320°C olduğu ve %50 kütle kaybının ise 379°C'de gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca örnek %4 civarında artık bırakmaktadır. Diğer kopolimer örnekleri de incelendiğinde başlangıç bozunma sıcaklıklarının beklendiği üzere homopolimerlerin değerleri arasında olduğu görülmüştür. Literatürdeki birçok kopolimer örneğinde de mevcut durum gözlemlenmektedir. Bir kopolimer örneğinin termal davranış karakteristiği genellikle homopolimerinkine benzemektedir.

9. SONUÇ

Bu tez çalışmasında yan dalda ester içeren bir metakrilat monomeri sentezi amaçlanmıştır. Monomer sentezinde açılma ajanı olarak kloroasetil klorür bileşiği kullanılmıştır. Bu amaçla metil-4-hidroksi benzoat bileşiği kloro asetil klorür ile etkileştirilerek bir aril ester bileşiği Metil 4-(2-kloroasetoksi)benzoat sentezlenmiştir. Bu bileşiğin olduğu IR' de 1760 cm^{-1} civarlarında çıkan (OC=O) ester karbonil gerilme titreşim bandı ve 3500 cm^{-1} 'deki hidroksil gerilme titreşim bandlarının kaybolması ile anlaşılmıştır. Elde edilen bu bileşik ile sodyum metakrilat etkileştirilerek yan dalda ester grubu içeren yeni metakrilat monomeri olan MMOAB sentezlenmiştir. MMOAB monomeri radikalik çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilmiştir. Monomer ve polimerlerin yapısı IR ve NMR gibi spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Çeşitli bileşimlerde MMOAB monomeri ile ticari bir monomer olan Glisidil metakrilat (GMA) monomerinin 65°C 'de 1,4-dioksan da serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlenmiştir. Kopolimer bileşimi $^1\text{H-NMR}$ yardımıyla belirlenmiştir. Kopolimerin reaktivite oranları F-R ve K-T metotları ile tayin edilmiştir. Sonuçlar GMA monomerinin daha reaktif olduğunu bu yüzden kopolimerlerin GMA yönünden zengin olduğunu göstermektedir. MMOAB monomerinin $1/r_2$ değerine bakıldığına daha çok diğer monomeri katma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir. Metakrilat türevlerinin reaktivite oranları genellikle birbirine yakın olmaktadır. Ancak yan dalda bulunan grupların sterik etkisi aktifliği etkileyebilmektedir. r_1, r_2 değerinin sıfıra yakın olması bu kopolimerizasyon türünün seçenekli olduğunu göstermektedir. Kopolimerlerin termal özellikleri TGA yöntemi ile belirlenmiş olup kopolimer bileşimindeki MMOAB oranı artışı ile termal kararlılığın arttığı görülmektedir. Poli(MMOAB)'nın termal kararlılığının poli(GMA)'dan yüksek oluşu böyle bir sonucu doğurmaktadır. Sonuç olarak kopolimerlerin doğası gereği termal stabiliteleri homopolimerlerin değerleri arasında yer almaktadır.

KAYNAKLAR

- Akar, A. (1981). Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü, Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları.
- Azzahari, A. D., Yahya, R., Hassan, A. and Sheikh, M. R. K. (2012). Synthesis and characterization of new copolymers from glycidyl methacrylate and tetrahydrofurfuryl acrylate: Determination of reactivity ratios. *Fibers and Polymers*, **13**(5), 555-563.
- Basan, S. (2013). Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Baysal, B. (1994). Polimer Kimyası. ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları.
- Choi, S. M., Kwon, S. H. and Yi, M. H. (2006). Synthesis and characterization of negative-type polyamic acid ester with 1-methacryloyloxy-2-propanoate group. *Journal of Applied Polymer Science*, **100**(3): 2252-2258.
- Çelik, S. Ü. ve Bozkurt, A. (2008). Preparation and proton conductivity of acid-doped 5-aminotetrazole functional poly (glycidyl methacrylate). *European Polymer Journal*, **44**(1): 213-218.
- Erol, I. (2004). Synthesis, characterization, and biological activity of [2-oxo-2-(4-acetyl) phenyl amino] ethylene methacrylate and its derivatives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **42**(13): 3157-3169.
- Erol, I. (2008). New poly (methacrylate) s containing oxime esters moieties based on cyclohexanon and cyclopentanon. *Chinese Journal of Polymer Science*, **26**(04): 443-454.
- Erol, I. ve Soykan, C. (2003). Synthesis and characterization of new aryl-oxycarbonyl methyl methacrylate monomers and their polymers. *Reactive and Functional Polymers*, **56**(3): 147-157.

- Erol, I., Arslantürk, B. ve Gürler, Z. (2015). Copolymers of 4-fluoro benzyl methacrylate and 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate: Reactivity ratios, thermal properties, biological activity, and semi-conducting properties. *Polymer Science Series B*, **57**(3): 228-238.
- Erol, I., Poyraz, B., Koroğlu, M. A. ve Cifci, C. (2009). Copolymerization of 2-methyl-N-1, 3-thiazole-2-ylacrylamide with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization, reactivity ratios and biological activity. *Journal of Polymer Research*, **16**(1): 19-28.
- Erol, İ. (1997). Siklobütan Halkası ve Mezitil İçeren 2-hidroksietilen Metakrilat Monomeri ile Bunun Homopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Erol, İ., Devrim, D.N., Çiftçi, H., Ersoy, B., Cığerci, İ.H., (2017). Novel functional copolymers based on glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, and polymerization kinetics, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **54**(7): 434-445.
- Fei, X., Shi, Y. and Cao, Y. (2010). Synthesis of photosensitive poly (methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate) for optical waveguide devices. *Applied Physics A*, **100**(2): 409-414.
- Flores-Rojas, G. G. and Bucio, E. (2016). Radiation-grafting of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and glycidyl methacrylate (GMA) onto silicone rubber. *Radiation Physics and Chemistry*, **127**: 21-26.
- Güldiken, A. (2017). Metoksi Sübstitüe Tiyazol Arilamit Yan Gruplu Bir Metakrilat Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar

- Günaydın, O. (2008). Elektroaktif ve Epoksi Fonksiyonel Grupları İçeren Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Han, K., Tiwari, R., Heuser, T. and Walther, A. (2016). Simple Platform Method for the Synthesis of Densely Functionalized Microgels by Modification of Active Ester Latex Particles. *Macromolecular Rapid Communications*, **37**(16): 1323-1330.
- He, W., Zhang, Q. S. and Jiang, S. X. (2014). Modification of fast growing poplar with styrene and glycidyl methacrylate. *International Wood Products Journal*, **5**(2): 98-102.
- Hoşsöz, M. O. (2017). Klor Substitüe Arilamit ve Keton Yan Gruplu Bir Metakrilat Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Koroglu, M. A., Erol, I., Korcan, E. ve Konuk, M. (2007). Synthesis and characterization of novel methacrylate monomers having pendant oxime esters and their copolymerization with styrene. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **44**(8): 817-830.
- Liu, B., Yu, W. L., Lai, Y. H. and Huang, W. (2003). Synthesis of polyfluorene derivatives through polymer reaction. *Optical Materials*, **21**(1-3): 125-133.
- Özçakır, R. (2014). Tersiyer Amin Grubu İçeren Metakrilat Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Özgür, İ. (2014). Karboksilik Asitlerden Ester Sentezi ve Sentezlenen Maddelerin Infrared, Ultraviyole ve Nmr Spektroskopileri Yardımı ile Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

- Panagiotis, G.F., Claire, N., Ghislain, D., (2018). Synthesis and aqueous solution properties of an amino bisphosphonate methacrylate homopolymer via RAFT polymerization, *Polymers*, **10**(7): 711.
- Reddy, A. R., Reddy, P. S. ve Reddy, G. H. (1999). Synthesis and characterization of copolymers of 3-hydroxy-4-benzoylphenyl methacrylate with methyl methacrylate and their metal chelates. *European Polymer Journal*, **35**(5): 965-971.
- Reddy, G. J., Reddy, M. M., Reddy, G. R., Naidu, S. V. and Reddy, A. V. R. (2008). Synthesis and characterization of co-polymers of N-phenyl methacrylamide with glycidyl methacrylate. *Designed Monomers and Polymers*, **11**(6): 581-591.
- Saçak, M. (2018). Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Seçkin, T. (2015). Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım Ve Uygulamaları. Seçkin Yayıncılık, Ankara.
- Seven, Ş. (2006). p-Tolil Metil Metakrilat Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Solomons, T.W.G. Fryhle, C.B. (2002). Organik Kimya, (Çev: Gürol OKAY, Yılmaz YILDIRIR), Literatür Yayıncılık, Dağıtım, Pazarlama, San. ve Tic. Ltd. Şti, İstanbul.
- Şahin, B. (2014). Yan Dalda Flor İçeren Yeni Bir Stiren Monomerinin Sentezi ve N,N-Dimetilaminoetil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyonkocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Vijayanand, P. S., Kato, S., Satokawa, S., Kishimoto, M. ve Kojima, T. (2009). Synthesis, characterization and thermal properties of homo and copolymers of 3, 5-dimethoxyphenyl methacrylate with glycidyl methacrylate: determination of monomer reactivity ratios. *Reactive and Functional Polymers*, **69**(6): 333-340.

Yiğitalp, E. (2014). Fenolik Yapıdaki Bazı Bileşiklerin Değişik Asit Klorürlerle Esterleşme Tepkimeleri ve Oluşan Esterlerin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman.

İnternet Kaynakları

1. <http://www.wiki-zero.net/m/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci5tLndpa2lwZWRpYS5vcmcvd2lraS9Fc3Rlbg>, 27.05.2018.
2. http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Esterler%20Ve%20Ya%C4%9Flar.pdf, 27.05.2018
3. https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/7554/mod_resource/content/0/B%C3%96L%C3%9CM%209.%20KARBOKS%C4%B0L%C4%B0K%20AS%C4%B0TLER%20VE%20T%C3%9CREVLER%C4%B0.pdf, 27.05.2018.
4. <http://www.esisresearch.org/Uploads/Documents/6pr-nitrolama-esterlesme-hidroliz.pdf>, 01.09.2018.