

Poli [2 – (p – Brom Fenil) 1,3 – Dioksalan – 4 – il] Metil Akriyat Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fiziksel Özellikleri

Zülfiye İLTER*, Ferhat ALHANLI, Serpil YILMAZ

Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ/TÜRKİYE

(Geliş Tarihi/Received: 10.02.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 16.05.2017)

ÖZ

Bu çalışmada öncelikle [2 – (p – brom fenil) 1,3 – dioksalan – 4 – il] metil akrilat monomeri (PBPhDMA) sentezlendi. Sentezlenen monomer serbest radikalik yoldan polimerleştirildi. Monomerin, Akrlonitril (AN) ve Stiren (St) ile kopolimerleri elde edildi. Sentezlenen bütün yapılar FT-IR, ¹H-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC, termal kararlılıkları TGA ile araştırıldı. Polimerlerin molekül ağırlıkları GPC ile belirlendi. Poli (PBPhDMA – ko – AN)kopolimerine ait reaktivite oranları Kelen-Tudos ve Fineman –Ross Yöntemleri kullanılarak bulundu.

Anahtar kelimeler: Poli[2 – (p – brom fenil) 1,3 – dioksalan – 4 – il] metil akrilat, Reaktivite oranları, Termal kararlılık.

Synthesis, Characterization and Physical Properties of Poly [2- (p- Bromophenyl) 1,3-Dioxalane-4-yl] Methyl Acrylate Copolymers

ABSTRACT

In this work, Poly [2 – (p – bromophenyl) 1,3 – dioxolane – 4 – yl] methyl acrylate (PBPhDMA) was first synthesized. The synthesized monomer was polymerized by free radicalic polymerization. Copolymers of monomers, acrylonitrile (AN) and styrene (St) were prepared. All the structures synthesized were characterized by FT-IR, and ¹H-NMR techniques. Thermal behaviors of polymers and glass transition temperatures were measured by DSC and TGA. The polymers of average molecular weights were measured by GPC. Poly (PBPhDMA – co – AN) reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen-Tüdös and Finemann–Ross linearization methods.

Keywords: Poly[2 – (p – bromophenyl) 1,3 – dioxolane – 4 – il] methyl acrylate, Reactivity ratio, Thermal stability

1. Giriş

Polimerlerin kullanılması oldukça eski tarihlere dayanır. İnsanlar eski çağlardan beri dış ortamdan korunmak ve gıda ihtiyaçlarını karşılamak için hayvansal ve bitkisel polimerler kullanmışlardır. Polimer

malzemeler günlük hayatımızın her noktasında ve teknolojik anlamda büyük önem taşımaktadır (Kacaokutan, 2012)

Polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar sentezlenen monomere bağlı süstitüentin yapısının ve konumunun monomerin birçok

özelliğini değiştirdiğini göstermiştir (Erol ve Kolu, 2011; Soykan vd., 2009). Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan polimerlerden biri de metakrilat esaslı polimerlerdir. Akirik ve metakrilik esaslı polimerler uygulama alanları yönünden çok geniş malzemelerdir. Akirilata homopolimerleri kopolimerleri ile birlikte filmler, lifler, filamentler, kaplama, cila, yapıştırıcılar, baskı mürekkepleri ve bağlayıcılar gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Brar ve Malhotra, 1996; Thamazharsi ve Reddy, 1992; Omidin vd., 1999). Değişken oranlarda aynı polimer zincirine iki farklı monomerin katılması, yeni malzemelerin oluşumuna neden olur (Reddy vd., 2011). Akirik polimerler, aromatik halkadaki elektron çeken grupların varlığı nedeniyle kapsamlı uygulamalar bulan reaktif polimer sınıfıdır (Lengu ve Neckers, 1995). Diğer yandan, poli(metil metakrilat) kolay işlenebilen, mekaniksel ve elektriksel direnç, termal kararlılığı, vb. özellikleriyle değişik amaçlarda kullanılan önemli bir sanayi termoplastiğidir (Kurt vd., 2014). Aynı zamanda dioksalan grubu içeren akrilat polimerleriyle ilgili çalışmalar da mevcuttur (İlter vd., 2016; İlter vd., 2012).

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları ve kristal erime sıcaklıkları bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Bu amaçla polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek mümkündür. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Bir polimer örneğin ağırlık kaybının zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniği

termogravimetridir. Yine polimere ait yumuşama sıcaklıkları (T_g) ve kristal erime sıcaklıkları (T_m)'nin belirlenmesinde kullanılan diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir. Bu yöntemlerin kullanıldığı pek çok çalışma vardır (İlter ve Coşkun, 2002; İlter ve Erol, 2016).

Farlı monomer bileşimlerinde, düşük verimde (%5 den az) polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin element analizi, ¹H-NMR spektrumu ile yapılabilir ve bu şekilde kopolimerin bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanılarak K-T parametreleri hesaplanır.

Monomer reaktivlik oranlarının bulunmasında, 1950 yılında Fineman ve Ross tarafından önerilen lineer denklem basit bir grafik metodu ile sabitlerin belirlenmesini sağlar (Fineman ve Ross, 1950). Günümüzde Kelen-Tüdös tarafından geliştirilen KT (Kelen-Tüdös) ve EKT (Genişletilmiş Kelen Tüdös) yöntemleri yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kelen ve Tüdös, 1975; Kelen ve Tüdös, 1977).

2. Materyal ve Metot

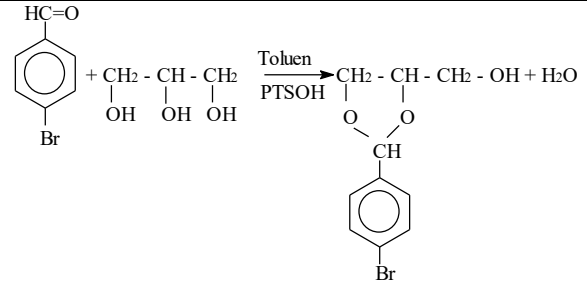
Stiren ve akrilonitril monomerleri % 5'lik NaOH çözeltisi ile yıkandı. Hidrokinonu uzaklaştırılan monomerler üzerine susuz MgSO₄ dökülerek kurutuldu. MgSO₄ ile iyice kurutulan monomerler süzüldü ve vakumlu destilasyona tabi tutularak saflaştırıldı. Polimerizasyon ortamındaki oksijeni uzaklaştırmak için argon gazı kullanıldı.

Katalizör olarak p-toluen-sülfonik asit (PTSOH) kullanıldı.

Polimerlerin ¹H-NMR spektrumları, 200 MHz NMR GEMİNİ VARIAN spektrofotometresinde CDCl₃'ün çözücü, TMS'nin iç standart olarak kullanılmasıyla oda sıcaklığında çekildi. IR spektrumları ise Matson 1000 FT-IR spektrometresiyle DSC ve TGA ölçümlerinde Shimadzu DSC-50 ve TGA-50, molekül ağırlıkları ölçümlerinde (HP GPC-Addon) GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) kullanıldı.

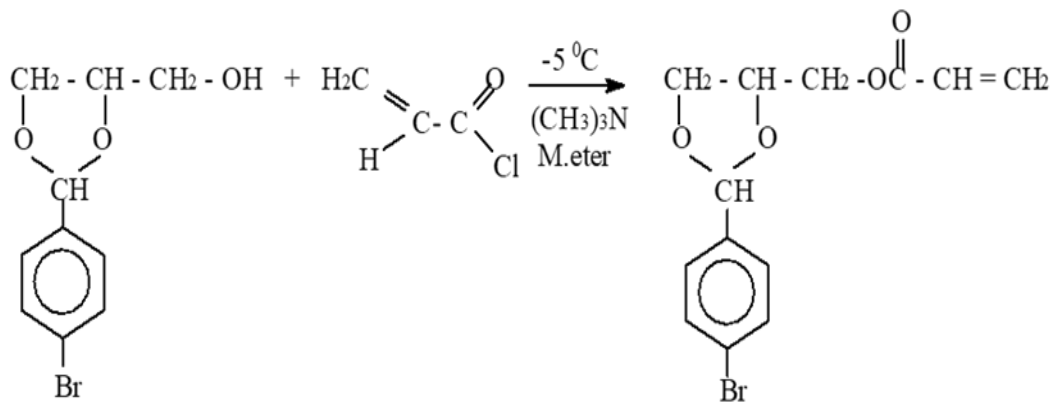
2.1. Monomer ve Polimerlerin sentezi [2 - (p - brom fenil) 1,3 - dioksalan - 4 - il] metil akrilat (PBPhDMA) monomerinin sentezi

p-brom benzaldehit ve gliserin p- tolüen sülfonik asit katalizörlüğünde (p- brom fenil) - 4 - hidroksi metil-1,3 - dioksalan sentezi literatüre göre hazırlandı (Alhanlı, 2004).



Şekil 1. 2 - (p- brom fenil) - 4 - hidroksi metil-1,3 - dioksalan sentezi

Daha sonra 500 mL 'lik üç ağızlı balonuna 15 g(0,057 mol) elde edilen 2 - bromfenil - 4 - hidroksimetil-1,3 - dioksalan 16 mL trietil amin katalizörü ve 300 mL mutlak eter konulup mekanik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Reaksiyon ortamı kriostat ile -5 °C 'ye ayarlandı. Bu sırada reaksiyon balonunun bir ağzına damlatma hunisi takıldı. Damlatma hunisinin içine 10 mL akriloil klorür konuldu ve reaksiyon sıcaklığı 0 °C 'nin üzerine çıkmayacak şekilde damla damla akriloil klorür damlatıldı. Bu işlem bittikten sonra reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Eterle ekstrakte edildi.

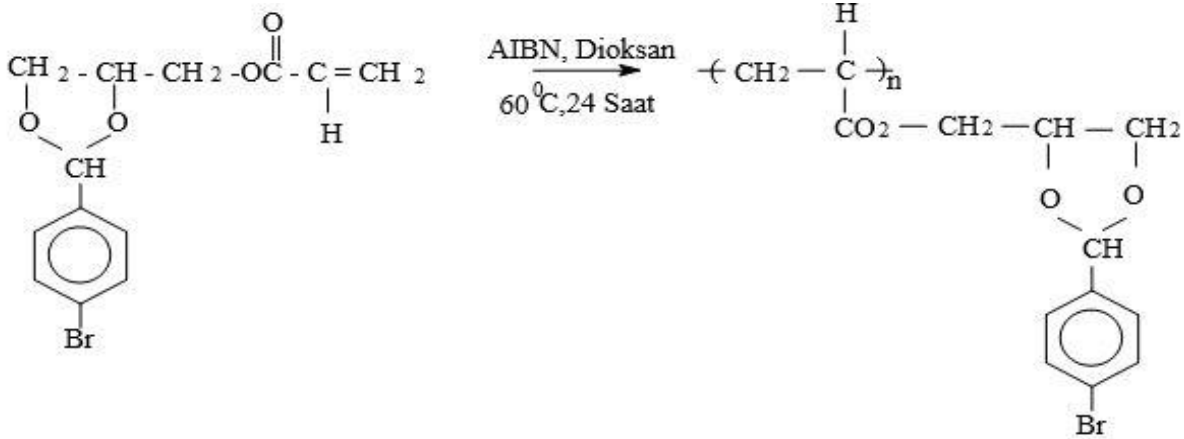


Şekil 2. [2 - (p - brom fenil) 1,3 - dioksalan - 4 - il] metil akrilat monomerinin sentezi

2.2. Poli [2 – (para brom fenil) 1,3 – dioksalan – 4 – il] metil akrilat poli (PBPhDMA) homopolimerinin sentezi
2,5 g(0.008 mol) PBPhDMA monomeri bir polimerizasyon tüpüne alınarak üzerine 0,005 g AIBN ve 5 mL dioksan konuldu.

Polimerleşme 60 °C de 24 saatte gerçekleştirildi.

Polimerizasyon tamamlandıktan sonra etanolde çöktürüldü. Etüvde 40°C de kurutuldu.



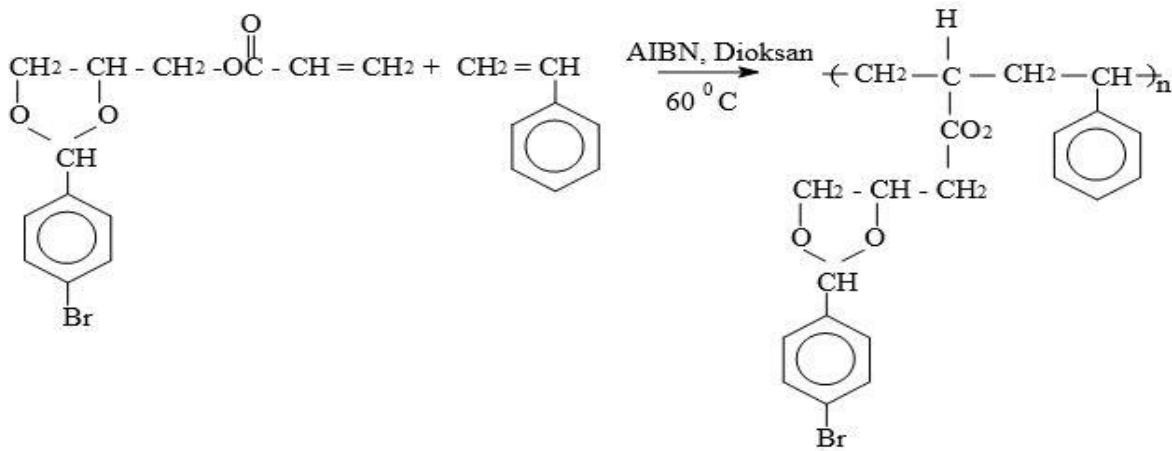
Şekil 3. [2 – (p – brom fenil) 1,3 - dioksalan – 4 – il] metil akrilat (PBPhDMA) homopolimerinin sentezi

2.3. [2 – (p – brom fenil) 1,3 – dioksalan – 4 – il] metil akrilat kopolimerlerinin sentezi

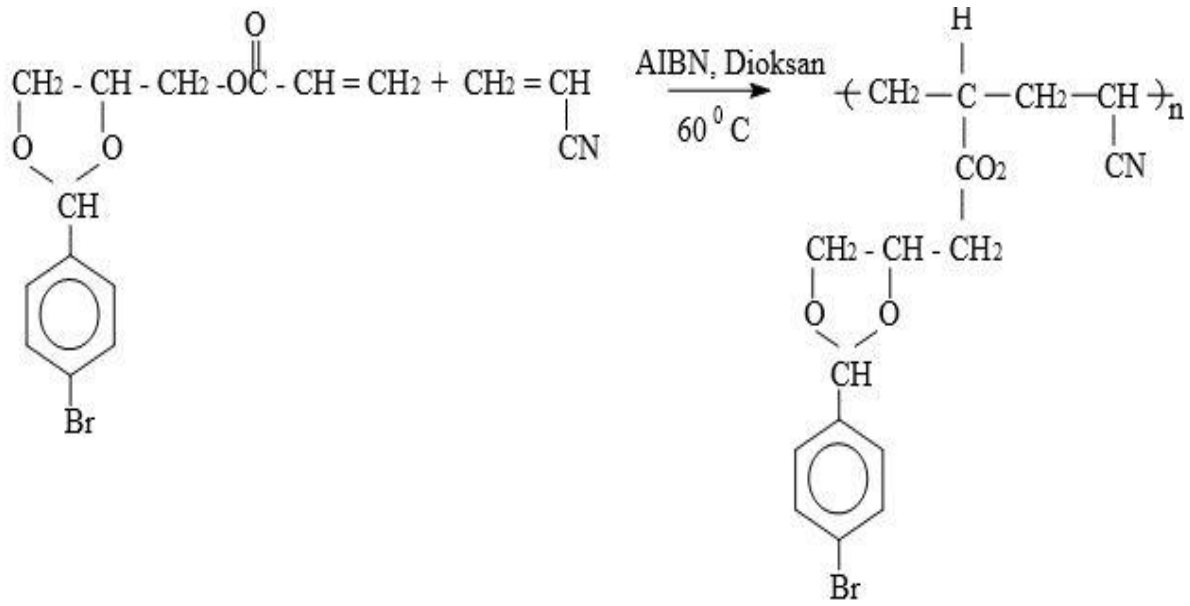
Akrilonitril ve stiren monomerlerinin değişik yüzdelerdeki miktarları, monomer ağırlığının % 1' i kadar başlatıcı ve monomer ağırlığının

2 katı dioksan çözücüsü kullanılarak 60°C de serbest radikalik yolla polimerleştirildi.

Reaktivite oranlarının hesaplanması için düşük dönüşümlü kopolimer istendiğinden PBPhDMA – ko – AN kopolimerlerinin verimi düşük tutuldu.



Şekil 4. (PBPhDMA- ko- St) kopolimerinin sentezi

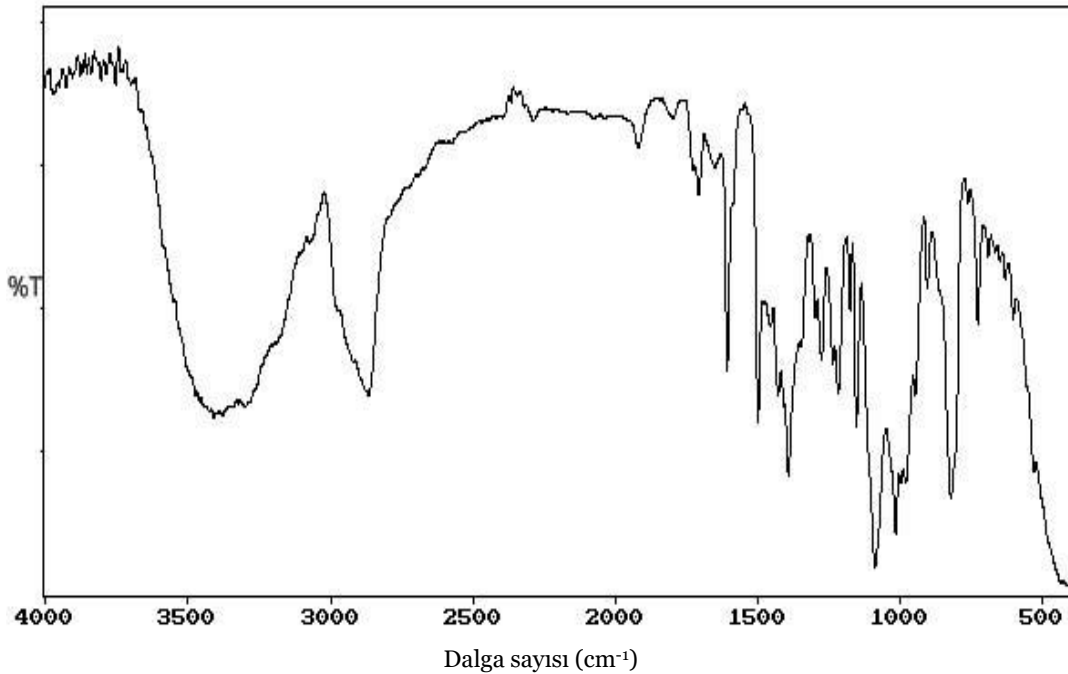


Şekil 5. (PBPhDMA-ko-AN) kopolimerinin sentezi

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. [2-(p-bromfenil) - 4 - hidroksi -1,3 -dioksalan] alkolünün karakterizasyonu

2 - p-brom fenil - 4 - hidroksi -1,3 - dioksalan alkolünün yapısı FT-IR spektrumundan karakterize edildi. FT-IR spektrumu şekil 6.'daki gibidir.



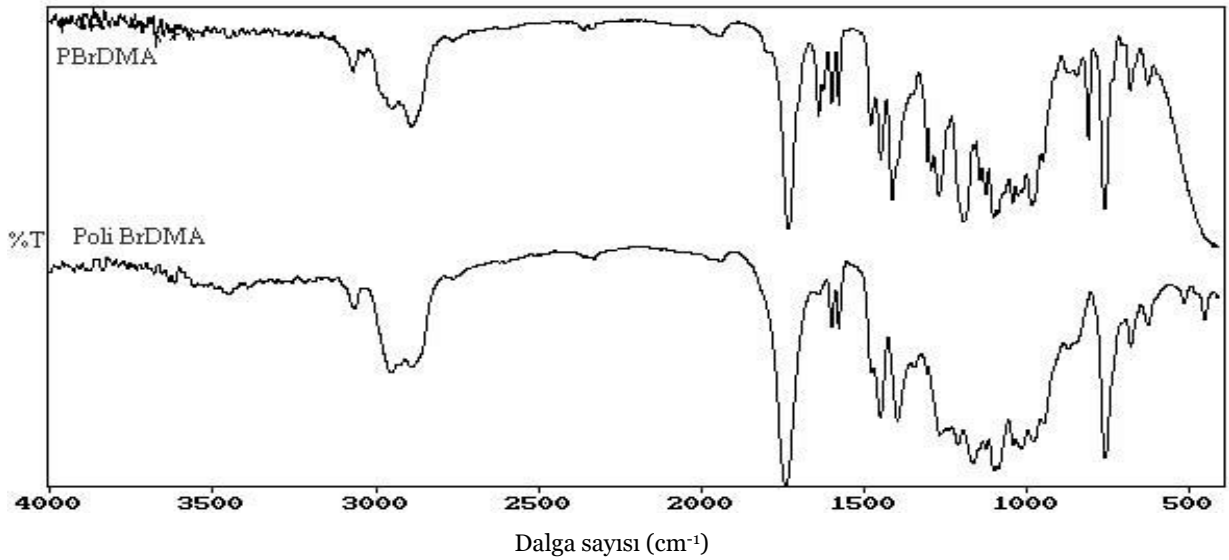
Şekil 6. (2 - p-brom fenil - 4 - hidroksi -1,3 - dioksalan)'ın FT-IR spektrumu

Tablo 1. (2 - para Brom Fenil - 4 - hidroksi -1,3 - Dioksalan) FT-IR Spektrum Değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3200-3500	OH gerilme
3000-2900	CH alifatik gerilme
1600	Aromatik CH gerilme
1250	C-O gerilme

3.2. (2 - para brom fenil 1,3 - dioksalan 4 - il) metil akrilat (PBPhDMA) monomer ve homopolimerinin karakterizasyonu

Şekil. 7.'de görüldüğü gibi PBPhDMA monomerinde 1640 cm⁻¹'deki C = C gerilme titreşim titreşim bandları Poli (PBPhDMA)'nın FT-IR spektrumunda kayboldu ve C=O gerilme titreşim bandı 1732'ye kaydığı görüldü. Tablo 2.'de karakteristik pikler gösterilmiştir.

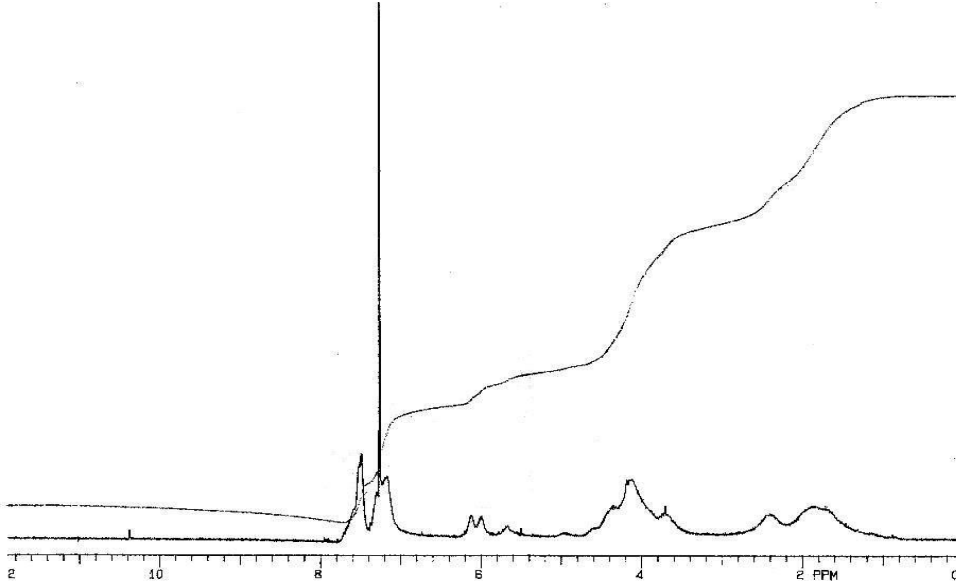


Şekil 7. (PBPhDMA) Monomer ve Homopolimerinin FT-IR spektrumu

Tablo 2. PBPhDMA ve Poli (PBPhDMA)'nın FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Numune	Dalga Sayısı	Titreşim Türü
PBPhDMA	1727	C=O gerilme titreşimi
	1640	Alifatik C=C gerilme titreşimi
Poli(PBPhDMA)	1732	C=O gerilme titreşimi
	1195	C-O-C simetrik gerilme titreşimi

Poli (PBPhDMA) monomeri $^1\text{H-NMR}$ spektrometresinde çekildi. Spektrum spektrumu (Şekil 8.) CDCl_3 çözücüsü değerleri Tablo 3.'de verilmiştir. kullanılarak 200 MHz NMR



Şekil .8.Poli (PBPhDMA) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

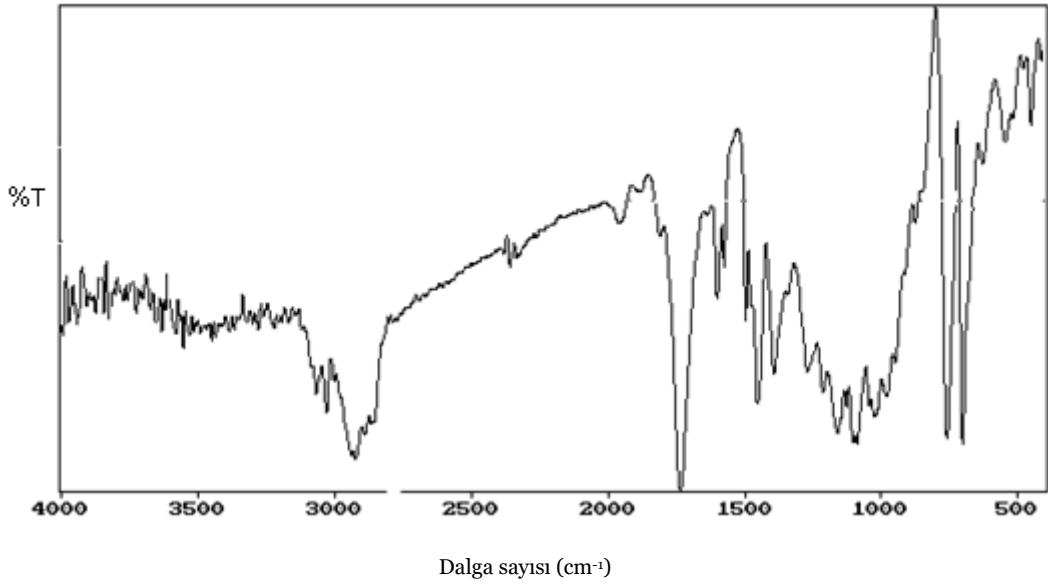
Tablo 3. Poli (PBPhDMA) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun değerlendirilmesi.

Kimyasal kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
7,1 – 7,8	
3,6 – 4,6	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$
5,8 – 6,3	
1,6 – 2,8	zincirdeki (- $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$)

3.3. [2 – (p – brom fenil) 1,3 – dioksalan 4 – il]metil akrilat kopolimerlerine ait karakterizasyonlar

Poli (PBPhDMA-ko-St) 'in FT-IR spektrumu Şekil 9.'da değerlendirilmesi Tablo 4.'de,

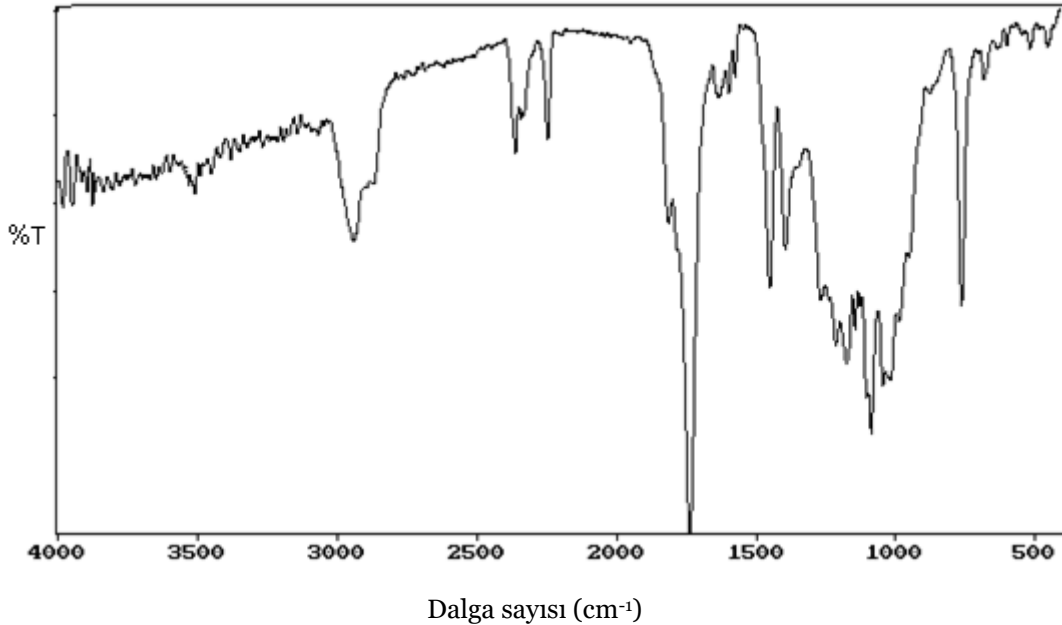
Poli (PBPhDMA-ko-AN) 'in FT-IR spektrumu Şekil 10. ve değerlendirilmesi Tablo 5.'de verilmiştir. Şekil 11.'de Poli (PBPhDMA-ko-AN) 'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, değerlendirmesi Tablo 6.'da gösterilmiştir.



Şekil 9. Poli (0,58PBPhDMA-ko-0,42 St)'in FT-IR spektrumu

Tablo 4. Poli (PBPhDMA-ko-St) 'nin FT-IR spektrumunun Değerlendirilmesi.

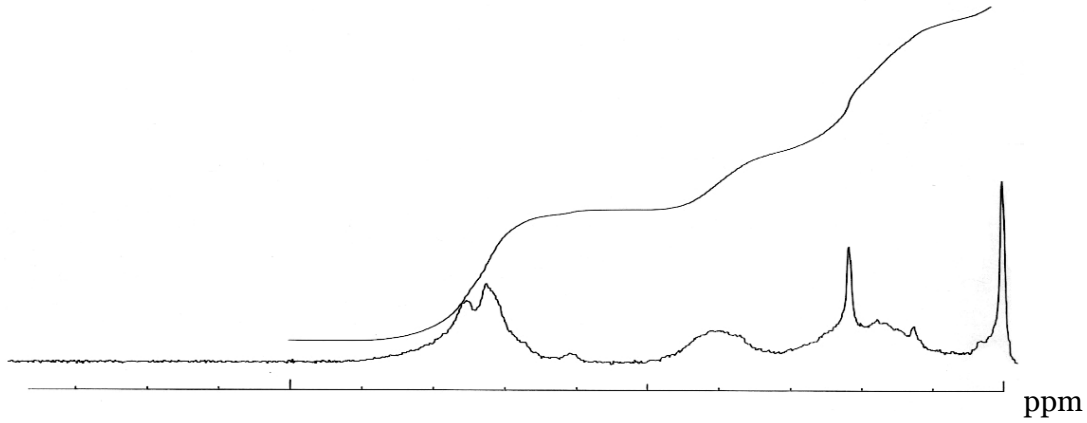
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3100	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1727	C = O gerilme titreşimi



Şekil 10. Poli (PBPhDMA-ko-AN)'in FT-IR spektrumu

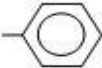
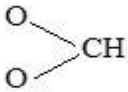
Tablo 5. Poli (PBPhDMA-ko-AN)'in FT-IR spektrumunun değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2260	C ≡ N gerilme titreşimi
1734	C = O gerilme titreşimi



Şekil. 11. Poli (PBPhDMA-ko-AN) ¹H-NMR spektrumu

Tablo 6. Poli (PBPhDMA – ko – AN) ¹H-NMR spektrumunun değerlendirilmesi.

Kimyasal kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
6,8 – 7,6	
1,9 – 3,0	zincirdeki- CH ₂
5,9 – 6,4	
3,5 – 4,4	yan zincirdeki $\begin{matrix} \text{O} & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ & & & & \\ & \text{O} & & \text{O} & \end{matrix}$

3.4. Termal Analizler

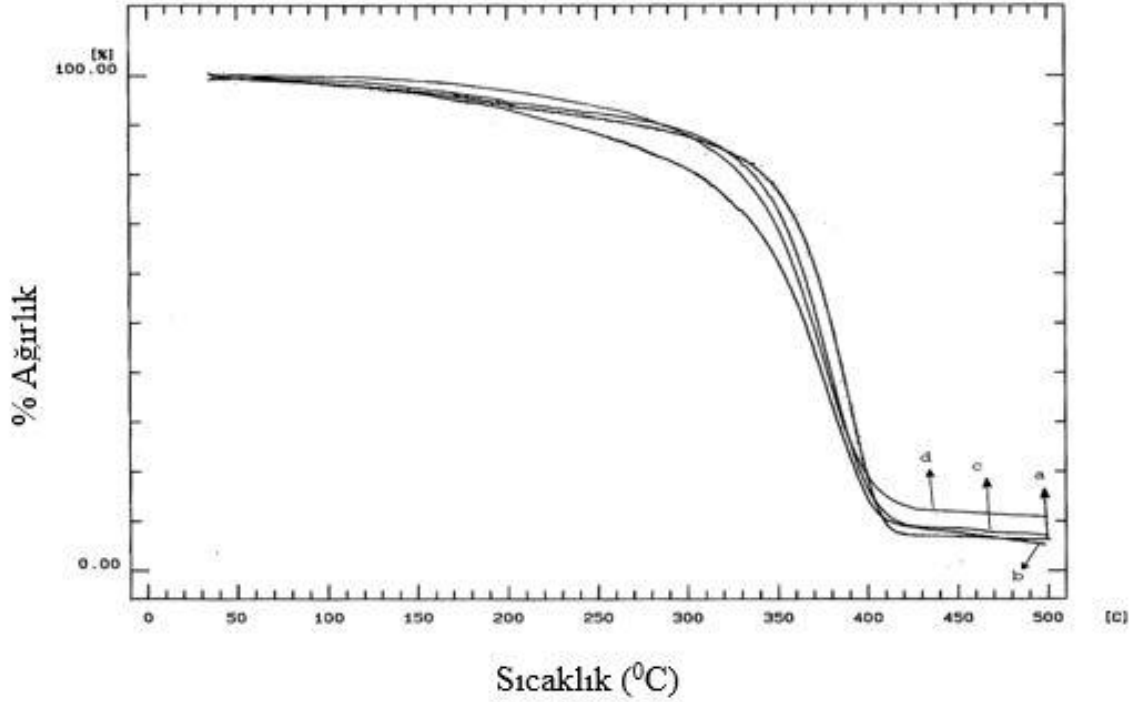
Poli(PBPhDMA-ko-St)

kopolimerlerinin TGA Sonuçları

Poli(PBPhDMA-ko-St) kopolimerlerinin Şekil 12.'de TGA eğrilerinden hesaplanan

bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları Tablo 7.'de verilmiştir. Grafiklerde verilen yüzde oranları kopolimerde sentez sonucu oluşan monomer oranlarıdır. Aynı şekilde poli (PBPhDMA-ko-AN) kopolimerlerinin Şekil

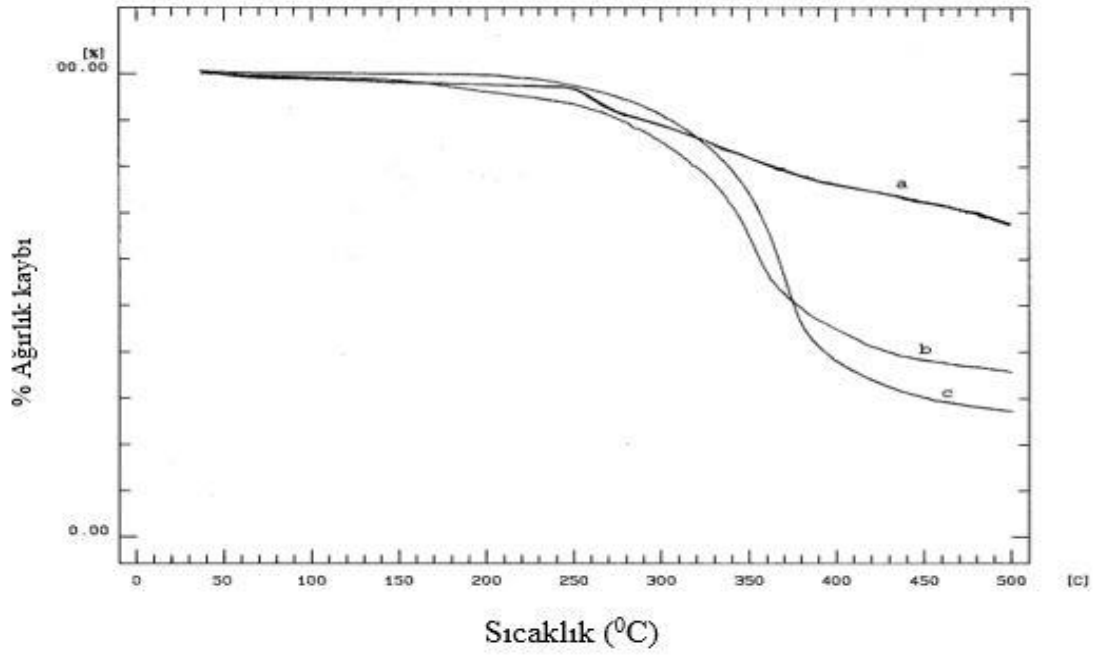
13.de TGA eğrilerinden hesaplanan bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları Tablo 8.'de verilmiş olup, poli (PBPhDMA) homopolimerine ait TGA eğrisi Şekil 14. ve değerlendirilmesi Tablo 9.'da verildi. Tablo 10. da homo ve kopolimerlere ait camsı geçiş sıcaklıkları gösterildi.



Şekil 12. Poli (PBPhDMA-ko-St)'lerinin TGA eğrileri. a) Poli (0,18 PBPhDMA-0,82 St); b) Poli (0,40 PBPhDMA-0,60 St); c) Poli (0,68 PBPhDMA-0,32 St); d) Poli (0,96 PBPhDMA-0,04 St)

Tablo 7. Poli (PBPhDMA-ko-St) TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar

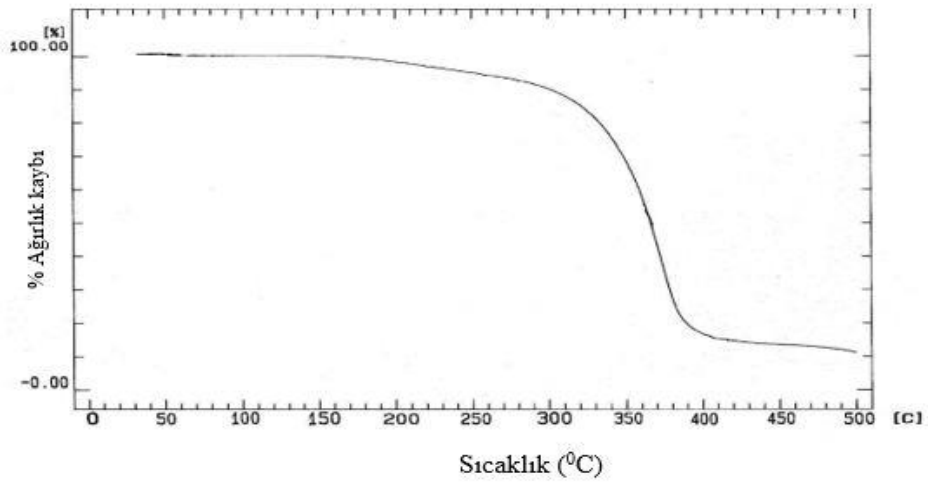
Sembol	Boz.baş. Sıc.(°C)	%20 küt Kay. (°C)	%50 küt. Kay. (°C)	%70 küt. Kay. (°C)	Boz.bit. sıc. (°C)	Artık (%)
a	315	350	380	390	412	6
b	302	290	360	380	408	5
c	301	340	370	390	415	8
d	310	320	365	385	422	12



Şekil 13. Poli (PBPhDMA-ko-AN) 'lerinin TGA eğrileri. a) Poli (0,06 PBPhDMA – 0,94 AN);
b) Poli (0,17PBPhDMA – 0,83 AN); c) Poli (0,45 PBPhDMA – 0,55 AN)

Tablo 8. Poli (PBPhDMA-ko-AN) TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar

No	Boz.baş. Sıc.(°C)	%20 küt. Kay. (°C)	%50 küt. Kay. (°C)	%70 küt. Kay. (°C)	Boz.bit. sıc. (°C)	Artık (%)
a	250	355	-	-	470	68
b	305	325	385	-	440	36
c	310	330	370	-	460	30



Şekil 14. Poli (PBPhDMA) TGA eğrisi

Tablo 9. Poli (PBPhDMA) TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar

Sembol	Boz. baş.	%20 küt.	%50 küt.	%70 küt.	Boz.bit.	Artık
	Sıc.(°C)	Kay. (°C)	Kay. (°C)	Kay. (°C)	sıc. (°C)	(%)
	312	330	375	370	400	1

3.5. Polimerlerin Camısı Geçiş Sıcaklıkları

Tablo 10. Homo ve kopolimerlere ait camısı geçiş sıcaklıkları (T_g)

Polimerler	T _g (°C)
Poli (PBPhDMA)	68
Poli (0,68 PBPhDMA – ko – 0,32 St)	65
Poli (0,40 PBPhDMA – ko – 0,6 St)	72
Poli (0,42 PBPhDMA –ko – 0,58 AN)	65
Poli (0,06PBPhDMA – ko – 0,94 AN)	62

3.6. Poli (PBPhDMA – ko – AN) lerinin reaktiflik oranlarının hesaplanması.

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer ve mol oranlarından faydalanılarak Kelen – Tüdos (K – T) ve Fineman – Ross (F – R) parametreleri hesaplandı. Hesaplanan sonuçlar tablo.11 de verilmiştir.

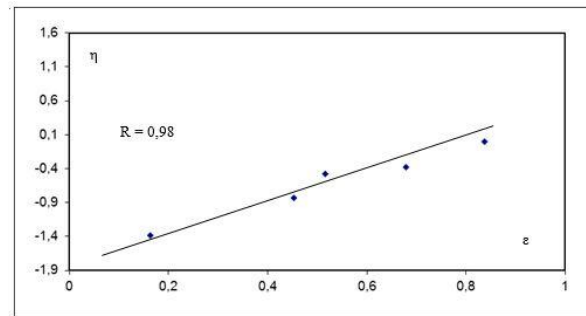
Burada, M₁; PBPhDMA'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu; M₂; AN'in başlangıçta alınan mol fraksiyonu; m₁; PBPhDMA'nin kopolimerdeki mol fraksiyonu, m₂; AN'in kopolimerdeki mol fraksiyonudur.

Tablo 11. PBPhDMA – AN kopolimer sistemi için K – T ve F – R parametreleri

M ₁	M ₂	m ₁	m ₂	x=M ₁ /M ₂	y=m ₁ /m ₂	G= $\frac{x(y-1)}{x}$	F= $\frac{x^2}{y}$	$\eta = \frac{G}{\alpha+F}$	$\varepsilon = \frac{F}{\alpha+F}$
10	90	5.6	94.4	0,111	0,060	-1,739	0,205	-1,385	0,163
30	70	17.4	82.6	0,428	0,211	-1,600	0,868	-0,834	0,452
40	60	28	72	0,666	0,388	-1,040	1,122	-0,478	0,516
50	50	31.1	68.9	1,000	0,450	-1,222	2,222	-0,373	0,679
70	30	50	50	2.33	1,00	0	5,428	0	0,837

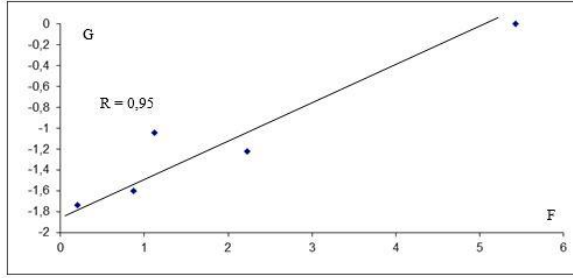
$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}} = 1,05$$

η değerlerine karşılık ε değerleri şekil 15. de verilmiştir.



Şekil 15. PBPhDMA – AN sistemi için K – T parametrelerinden hesaplanan $\eta - \varepsilon$ grafiği.

Buradan reaktivlik oranları için $r_{PBPhDMA} = 0.34$, $r_{AN} = 1.77$
Ayrıca G değerlerine karşı F değerleri grafiğe alınarak F – R metodu ile reaktivlik oranları hesaplandı.



Şekil 16. PBPhDMA – AN sistemi için F – R parametrelerinden G – F grafiği.

Bu grafikten $r_{PBPhDMA} = 0.31$, $r_{AN} = 1.74$

3.7. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Poli (PBPhDMA), poli (PBPhDMA – ko – AN) ve poli (PBPhDMA – ko – St) örnekleri THF çözücüsü kullanılarak Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlıkları belirlendi (Tablo 12). Heterojenik indisi değerlerinin serbest radikal polimerler için uygun olduğu görüldü.

Tablo 12. Homo ve kopolimerlere ait molekül ağırlıkları

Polimerler	Mn	Mw	Mw/Mn
Poli (PBPhDMA)	633000	850470	1,34
Poli(0,17 PBPhDMA-ko- 0,83 AN)	167000	366870	2,20
Poli (0.68 PBPhDMA – ko – 0.32 St)	2750	3088	1,12

Monomer, homopolimer ve kopolimerlerin yapıları FT-IR ve ^1H-NMR ile karakterize edildi. Monomerin FT-IR de en belirleyici pik 1640 cm^{-1} deki C=C gerilme titreşim bandının homopolimer oluşurken kaybolması bize polimerin oluştuğunu gösteren bir delildir. Aynı şekilde $^1H - NMR$ spektreğinde $5,5 - 6,5\text{ ppm}$ deki CH_2-CH piki monomerde gözlenirken polimerik yapıda bu pik gözlenmemiştir.

Dioksalan polimerleri ile ilgili Literatür çalışmalarında Cis – trans izomerliği $^1H - NMR$ spektrelerinde $5,0 - 6,0\text{ ppm}$ aralığında olduğu ayrıca aromatik halkadaki piklerin $7,0 - 8,3\text{ ppm}$ aralığına kadar dağıldığı belirtilmiştir (Soutif ve Ouchatar,1986; Pan ve Wu, 1987).

AN birimlerinin kopolimerde daha aktif olduğu görülmüştür. PBPhDMA birimlerinde yan daldaki dioksalan halkası daha az hareketlidir. Bundan dolayı yan dal çevresinde daha az serbest hacim oluşur. Polimerlerde PBPhDMA monomer birimlerinin artması ile camsı geçiş sıcaklığının düştüğü görülmüştür. Poli (PBPhDMA) camsı geçiş sıcaklığı $68\text{ }^\circ\text{C}$ bulunmuştur.

TGA eğrilerine baktığımızda genellikle bozunma sıcaklıkları her kopolimerde polimerlerin bozunma sıcaklıkları aralığında olup sıcaklık artışıyla kütle kaybının arttığı görülmüştür. Ayrıca PBPhDMA monomerlerinin AN ile yapmış olduğu kopolimerlerde termal kararlılık artıp AN birimlerinin artışı ile birlikte artık miktarında lineer bir artış gözlenmiştir. AN birimlerinin artışı ile kararlılığın artmasının sebebi

polimerin yapısındaki siyanür gruplarının ısı etkisi ile halkalaşarak poliimin yapısına dönüşmesidir (Xue ve Micheal, 1997).

Poli (PBPhDMA– ko –AN) kopolimerlerindeki monomer reaktif oranları Kelen– Tudos ve Fineman–Ross yöntemleri kullanılarak bulunmuştur. Kelen – Tudos yöntemi ile rPBPhDMA = 0,34: rAN = 1,77, Fineman – Ross yöntemi ile rPBPhDMA = 0,31: rAN = 1,74. olarak hesaplanmıştır. Kopolimerlerin r_1 ve r_2 değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Her iki kopolimerizasyon için r_1 , r_2 değeri 0 ile 1 aralığında bulunmuş olup, bu kopolimerler seçenekli ve alternatif kopolimerler arasında davranış gösterir.

4. Kaynaklar

Alhanlı, F. 2004. Yan zincirde Brom ve Klor 1,3 Dioksalan Grubu İçeren Akrilat Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 1-64.

Brar, A.S., Malhotra, M. 1996. Compositional assignments and sequence distribution of vinylidene chloride-methyl acrylate copolymers using one- and two-dimensional NMR spectroscopy. *Macromolecules*, 29, 7470-7476.

Erol, I., Kolu, S. 2011. Copolymers of a new methacrylate monomer bearing oxime ester and ether with methyl methacrylate: synthesis, characterization, monomer reactivity ratios, and biological activity. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 279–290.

Fineman, M., Ross, S. D. 1950. *Journal of Polymer Science*, 5, 299.

İlter, Z., Alhanlı, F., Doğan, F., Kaya, İ. 2012. Synthesis and characterization of an acrylate polymer containing chlorine-1,3-dioxalane groups in side chains. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30, 642-651

İlter, Z., Coşkun, M. 2002. Thermal Behaviour of Some Polymethacrylates with a 1,3-dioxolane Ring. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 501 – 508.

İlter, Z., Erol, G. 2016. Asetil Benzofuran Metakrilat Blendlerinin Termal, Elektriksel ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 011201, 32-40.

İlter, Z., Öncü, İ. et al. 2016. Synthesis, Characterization and Thermodynamic Properties of Two New 1,3-Dioxolane Containing Copolymers. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 38 (3), 373-380.

Kelen, T., Tüdös, F. 1975. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method. *Journal of Macromolecular Science - Chemistry A*, 9(1), 1-27.

Kelen, T., Tüdös, F. 1977. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. IV. A Comprehensive and Critical Reexamination of Carbocationic

- Copolymerization Data. Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, 15, 3047-3074.
- Kocaokutan, H. 2012. Polimer Kimyası ve Endüstrisine Giriş, Samsun
- Kurt, A., Çağlayan, Z., Bektaş., H.S. 2014. Preparation Of Poly(Methyl Methacrylate)/Clay Nanocomposites And Investigation Of Some Physical Properties. Sigma, **32**, 71-80.
- Lengu, A., Neckers, D.C. 1995. Solution and solid ¹³C-NMR studies of multifunctional polyolacrylate Networks. Journal of Coating Technology, 67, 29-35.
- Omidin, H., Hashemi, S.A., Sammes, P.G., Meldrum, I. 1999. Modification acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity). Polymer, 40, 1753-1761.
- Pan, C-Y., Wu, Z. 1987. Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Anhui, People's Republic of China and W.J.BAILEY, Department of Chemistry, University of Maryland College Park, Maryland, 20742, 25, 243 – 248.
- Reddy, A., Reddy, R., Reddy, B., Reddy, S. 2011. Acrylic and methacrylic homopolymers based on pyrimido [4, 5-d] pyrimidine derivatives: synthesis, characterization and *in vitro* antimicrobial activity. Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal, 1(1), 1-9.
- Soutif, J –C., Ouchatar, L. 1986. D Courret, Jean – Claude Brosse Polymeres porteurs de derives du glycerol. Macromolecular Chemistry, 187, 561 – 572.
- Soykan, C., Delibas, A., Coskun, R. 2009. Novel copolymers of 4-chloronaphthyl methacrylate with acrylo nitrile: determination of monomer reactivity ratios and antimicrobial activity. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 46, 250-267.
- Thamazharsi, S., Rami Reddy., A.V. 1992. Synthesis and characterization of polymeric Schiff base and their metal chelates. European Polymer Journal, 28(2), 119-123,
- Xue, J.T., Micheal, A. 1997. Polymer. Deg and Stab, 58, 193-202.