

(2-Fenil-1,3 Dioksalan -4-il) Metilmetakrilat-Ko-Etilmetakrilat Polimer Çözeltilerinin Viskozitesinin Sıcaklık ve Konsantrasyon ile Değişimi

Filiz KAR^{1*}, Zülfiye İLTER²

¹Fırat Üniversitesi Müh. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

²Fırat Üniversitesi Fen. Fak. Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye

Geliş / Received: 11/10/2018, Kabul / Accepted: 10/01/2019

Öz

Bu çalışmada sentezleme verileri başka bir çalışmada sunulan (2-Fenil-1,3 Dioksalan-4-il) metilmetakrilat-ko-etilmetakrilat (PDMMA-ko-EMA) polimer çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkileri beş farklı sıcaklıkta araştırıldı. Bunun için Ubbelohde tipi viskozimetre (kılcal no: Ic, ID: 0.84 mm ve k: 0.03005) kullanılarak viskozite değerleri, Gay-Lussac tipi piknometre kullanılarak yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Sıcaklığın etkisi Arrhenius tipi bir denklem ile konsantrasyonun etkisi ise iki tür denklem, power ve üstel model ile tanımlanmıştır. Sıcaklık ve konsantrasyonun etkisini birlikte ifade eden denklemler türetilmiştir. Aktivasyon enerjisi 4.07-11.87 kJ/mol arasında değişmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kopolimer, viskozite, aktivasyon enerjisi, metilmetakrilat-ko-etilmetakrilat

Variation of the viscosity of (2-phenyl-1,3 Dioxane-4-yl) methyl methacrylate-co-ethyl methacrylate polymer with temperature and concentration

Abstract

In this study, the effects of temperature and concentration on the viscosity of (2-Phenyl-1,3 Dioxane-4-yl) methylmethacrylate-co-ethylmethacrylate (PDMMA-co-EMA) co-polymer, presented in another study the synthesis data, examined at five different temperatures.. For this, viscosity values were measured using the Ubbelohde type viscometer (capillary no: Ic, ID: 0.84 mm and k: 0.03005). Densities of solutions were measured using Gay-Lussac type pycnometer. The effects of temperature was described by an Arrhenius-type equation and the effect of concentration was described by two types of equation, power-law and exponential. Equations were derived which describes the combined effects of temperature and concentration on the viscosity for two different models in the range of temperatures and concentrations studied. The activation energy is ranges between 4.07-11.87 kJ / mol.

Keywords: Ko-polymer, viscosity, activation energy, methylmethacrylate-co-ethylmethacrylate

1. Giriş

Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından küçük molekül maddelerden farklılıklar gösterirler.

Fonksiyonel polimerlerle ilgili yapılan çalışmalarda monomere bağlı sübstitüentin yapısının ve bu yapıya bağlı olarak konumunun, monomerin ve polimerin birçok

özelliğini değiştirdiğini göstermiştir (Erol ve Kolu, 2010; Soykan vd., 2009). Kopolimer reaksiyonları, sistematik değişikliklerin yapılmasında kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Akrilat ve metakrilat türevleri polimerlerin çok fonksiyonlu olmasını sağlayan monomerlerdir. Metakrilat grubu monomerlerin en önemli özelliklerinden biri optik geçirgenliğe sahip olmalarıdır. Yüksek ışık geçirgenliği, iyi mekanik ve termal dayanıklılıklarından dolayı oldukça geniş kullanım alanı vardır

(Soykan ve İter, 2001; Nicholson vd., 1988; Parker ve Braden, 1989). Fiziksel özelliklere karşı dayanıklı olmasının yanı sıra geniş bir kullanıma olanak sağlayan diğer özellikleri de oldukça fazladır. Bu sebeple biyolojik aktif madde olarak kullanılabilir, tıp alanında özellikle ortopedide, diş ve diş dolgusu yapımında, ilaç dağıtım sistemlerinde ve biyokimyasal sensörlerin yapımında, yumuşak doku çalışmaları gibi birçok alanda çalışma sahası bulabilir (Patel vd., 2006; Açıkbaş vd., 2016). Ayrıca, filmler, lifler, filamentler, kaplama, cila, yapıştırıcılar, baskı mürekkepleri ve bağlayıcıların yapımında da kopolimerlerden faydalanılır (Brar ve Malhotra, 1996). Son yıllarda yapılan çalışmalar polimer kompozitlerin üretimine yöneliktir (Demirelli vd., 2004; Spitalsky vd., 2010; Mondal vd., 2017; Reddy vd., 2011; Zhang vd., 2018). Aynı zamanda dioksalan grubu içeren akrilat polimerleriyle ilgili çalışmalar da mevcuttur (Kurt vd., 2014; İter vd., 2017; İter, 2012).

Poli(fenil metakrilat)lar yüksek gerilme kuvvetine, yüksek termal kararlılığa ve akrilat türü polimerlerle karşılaştırıldığında ana zincirde alfa metil grubunun varlığından dolayı daha yüksek yumuşama sıcaklığına sahiptir. Bu sebeple fotorezist, deri için yapıştırıcı, fotosensitif, biomateryal ve optikal telekomünikasyon malzemelerinin hazırlanmasında geniş uygulama alanı bulurlar (Balaji vd., 2000; Vijayanand vd., 2002; Jone Selvamalar vd., 2004; Barım ve Coşkun, 2012; Mageswari ve Subramanian, 2012).

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri aynı derişimde hazırlanan küçük mol kütleli maddelerin çözeltilerinin viskozitelerinden çok yüksektir. Özellikle iyi çözücüler kullanılarak hazırlanmış polimer çözeltilerinde, polimer zincirleri uzamış hallerinde bulunmaya eğilimlidirler ve viskozite daha da artar. Bu yüksek viskozite özelliği, viskozite ölçümleriyle polimerin viskozite-ortalama mol kütlelerini bulma

olanağı sağlar. Çözeltilerin viskozitelerinin belirlenmesinde Ubbelohde viskozimetresi kullanılabilir.

Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek değerler aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir. Polimerin molekül ağırlıkları, elde edilme yönteminin seçiminde ve endüstriyel uygulamalarda oldukça önemlidir. Molekül ağırlığı 5000-10000'in altında ise polimerde mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı molekül ağırlığı ile artar. Genellikle bir polimerin molekül ağırlığının artmasıyla yapıda griftlik ve molekül arası çekim kuvveti artar ki bu da polimerik yapının mekanik ve ısıl özelliklerinin başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerinin büyük ölçüde değiştirir. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarında fazla bir değişim görülmez (İter vd., 2017).

Bu çalışmada sentezleme sonuçları daha önce sunulan (2-fenil-1,3 Dioksalan-4-il) metilmetakrilat-ko-etilmetakrilat polimerinin viskozitesinin sıcaklık ve konsantrasyonla nasıl değiştiği belirlenmeye çalışılmıştır (Coşkun, 2002). Elde edilen denklemler sonucu çalışılan sıcaklık ve konsantrasyon aralığında viskozite değerleri hesaplanabilir. Mark Houwink bağıntısı ($\eta_i = K.M_v^\alpha$) kullanılarak viskozite ortalama molekül ağırlığı belirlenebilir. Mark- Houwink sabitleri K ve α her bir polimer-çözücü sistemi için bellidir.

2. Materyal ve Metot

0.001, 0.002, 0.004, 0.008 gr/cm³ konsantrasyonlarında PDMMA-ko-EMA (%80-%20) çözeltileri, çözücü olarak 1,4 dioksan kullanılarak hazırlanmıştır. 20, 25,

30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda Ubbelohde tipi viskozimetre (kılcal no: Ic, ID: 0.84 mm ve k: 0.03005) kullanılarak viskozite değerleri ölçülmüştür. Çözeltilerin yoğunluğunu belirlemek amacıyla piknometre kullanılmıştır. Tüm veriler iki ardışık ölçümün ortalaması alınarak bulunmuştur ve viskozite için yaklaşık %0.1 tekrarlanabilirlik değerine ulaşılmıştır. Viskozimetre kullanılarak ölçülen akma süreleri yardımıyla kinematik viskozite değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak relatif viskozite, spesifik viskozite, indirgenmiş viskozite, inherent viskozite ve intrinsik viskozite değerleri hesaplanabilir (Kar ve Arslan, 1999).

Spesifik viskozite (η_{sp})= $(\eta-\eta_0)/\eta_0$

İndirgenmiş viskozite(η_{ind})= η_{sp}/C (l/kg)

İntrinsik viskozite Staudinger eşitliğinden hesaplanmıştır. İntrinsik vis. (sınırlayıcı viskozite sayısı):

$$\eta_i = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) = \lim_{c \rightarrow 0} (6(\eta_r - 1)) / c \quad \left(\frac{l}{kg} \right)$$

Burada; η_0 : çözücünün viskozitesi (mPas), η : çözeltinin viskozitesi (mPas), η_r : Relatif viskozite (η/η_0), C ise çözeltinin konsantrasyonudur(kg/l). (c, η_{sp}/c) veya $(6(\eta_r - 1)/c)$ grafiklerinde eğrilerin y eksenin kestiği nokta İntrinsik viskoziteyi verir. İntrinsik viskozite aşağıdaki eşitliklerden de

hesaplanabilir (Huggins, 1942; Tanglerpaibul ve Rao, 1987; Sandler vd., 1998; Lee ve Tripathi, 2005).

$$\eta_{sp}/c = \eta_i + \eta_i^2 c \quad \text{Huggins eşitliği}$$

$$\ln \eta_r/c = \eta_i - k \eta_i^2 c \quad \text{Kraemer eşitliği}$$

$$\log(\eta_{sp}/c) = \log \eta_i + k \eta_i c \quad \text{Martin eşitliği}$$

Elde edilen veriler polimer çözeltilerinin viskozitesinin sıcaklık ve konsantrasyonla nasıl değiştiğini belirlemek üzere power ve eksponansiyel tip eşitliklere uygulanmış ve denklem katsayıları belirlenmiştir (Kar ve Arslan, 1999).

3. Bulgular

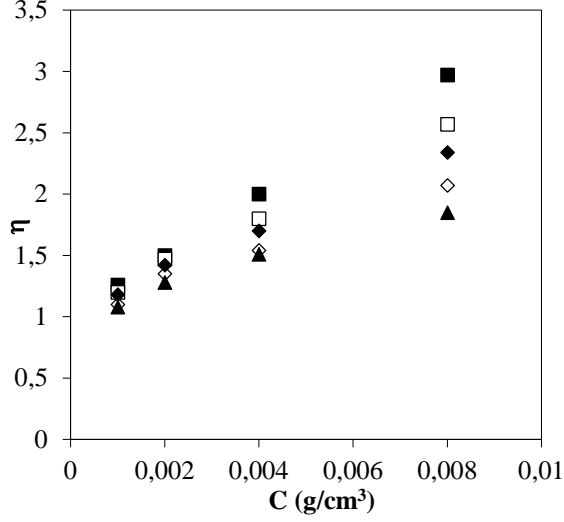
Düşük konsantrasyonlarda hazırlanan polimer çözeltileri Newtonian davranış gösterirler. Bu nedenle incelenen polimerin Newtonian karakterde olduğu kabul edilmiştir. Viskozite farklı etkenlere bağlı olması yanında sıcaklık ve konsantrasyon ile de değişir. Tabloda sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak değişen viskozite ve yoğunluk değerleri verilmiştir.

Tablo 1. PDMMA-ko-EMA çözeltisinin Sıcaklık ve konsantrasyon ile değişen viskozite ve yoğunluk değerleri

Kons. (g/cm ³)	Sıcaklık (°C)									
	20		25		30		40		50	
	η^*	ρ^*	η	ρ	η	ρ	η	ρ	η	ρ
0,001	1,26	1,12	1,12	1,11	1,18	1,10	1,1	0,99	1,08	0,98
0,002	1,5	1,14	1,47	1,13	1,42	1,12	1,35	1,10	1,28	1,00
0,004	2	1,15	1,8	1,14	1,7	1,13	1,54	1,13	1,51	1,10
0,008	2,97	1,17	2,57	1,16	2,34	1,14	2,07	1,12	1,85	1,12

* η :mPas ve ρ : g/cm³

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan polimer çözeltisinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. PDMMA-ko-EMA polimer çözeltisinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi

(■20 °C, □25 °C, ◆30 °C, ◇ 40 °C, ▲ 50 °C)

Viskozite sıcaklıkla ters, konsantrasyonla doğru orantılıdır. Şekilden de görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça viskozite daha büyük oranda değişiklik göstermiştir. Viskozite moleküller arası kuvvellerin bir fonksiyonudur ve bu kuvvetler sıcaklıktan da etkilenir. Çözeltinin sıcaklığı arttığında moleküllerin termal enerjileri ve genleşmeleri nedeniyle viskozite azalır.

Sıvıların viskozitesine sıcaklığın etkisi Arrhenius eşitliği ile verilir.

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

denklem lineerleştirilirse

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Burada E_a : moleküller arasındaki akışı başlatmak için gereken aktivasyon enerjisi, h_0 ise sıvının molekül ağırlığına ve molar hacmine bağlı sabittir.

Sabit sıcaklıkta sıvıların viskozitesine konsantrasyonun etkisi iki tip eşitlik ile temsil edilir. Power tip ile viskozite aşağıdaki gibi değişmektedir (Rao vd., 1984; Ibarz vd., 1987).

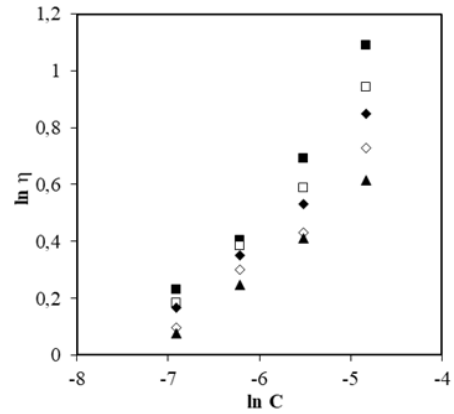
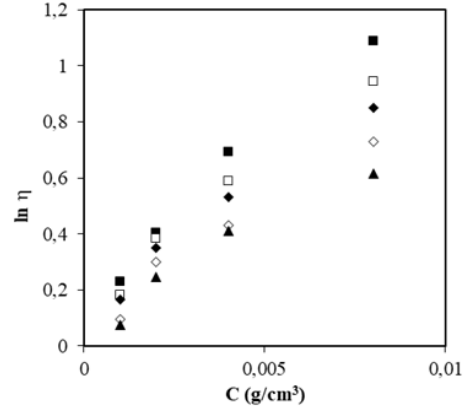
$$\eta = K_1(C)^{A_1} \text{ lineerleştirilirse}$$

$$\ln \eta = \ln K_1 + A_1 \ln C \quad (3)$$

Eksponansiyel tip ile viskozite ise aşağıdaki gibi değişmektedir.

$$\eta = K_2 \exp(A_2 C) \text{ lineerleştirilirse}$$

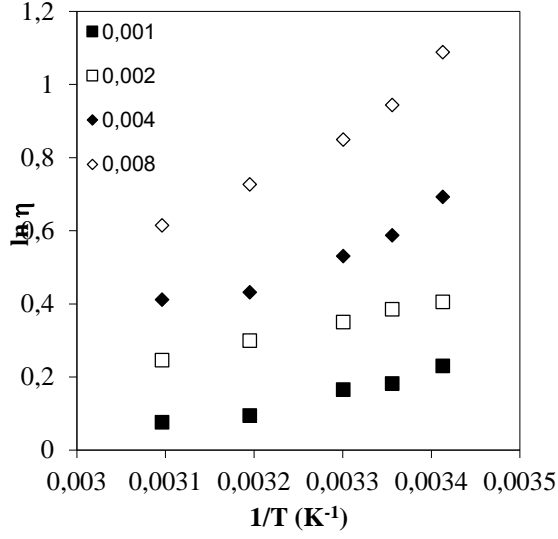
$$\ln \eta = \ln K_2 + A_2 C \quad (4)$$



Şekil 2. PDMMA-ko-EMA polimer çözeltisinin viskozitesine konsantrasyonun etkisi (Eksponansiyel tip ve Power tip model)

(■20 °C, □25 °C, ◆30 °C, ◇ 40 °C, ▲ 50 °C)

Aktivasyon enerjisini bulmak için $1/T$ 'ye karşı belli bir konsantrasyondaki deneysel viskozite değerleri grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 3. PDMMA-ko-EMA polimer çözeltisinin Arrhenius grafiği

Arrhenius eşitliğindeki E_a ve h_0 yukarıdaki grafiğin eğim ve kaymasından hesaplandı. Bu sabitler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Farklı konsantrasyonlardaki PDMMA-ko-EMA polimer çözeltilerinin Arrhenius model parametreleri

C(g/cm ³)	E _a (kJ/mol)	η ₀ (mPa s)	r ²
0,001	4,072	0,234	0,9578
0,002	4,219	0,266	0,9972
0,004	7,228	0,099	0,9131
0,008	11,87	0,021	0,9707

Aktivasyon enerjisi konsantrasyon artışı ile artmıştır. Tablodaki değerler belli bir sıcaklıktaki belli konsantrasyon değeri için viskoziteyi hesaplamada kullanılabilir.

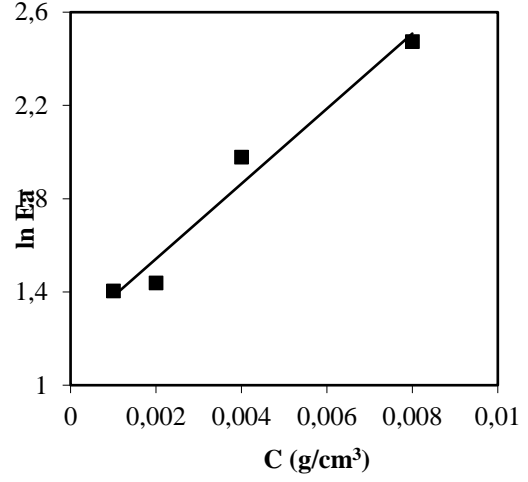
Arrhenius eşitliğindeki E_a ve h_0 sabitlerinin konsantrasyon ile ilişkileri aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$E_a = K_3 \exp(A_3 C) ; \ln E_a = \ln K_3 + A_3 C \quad (5)$$

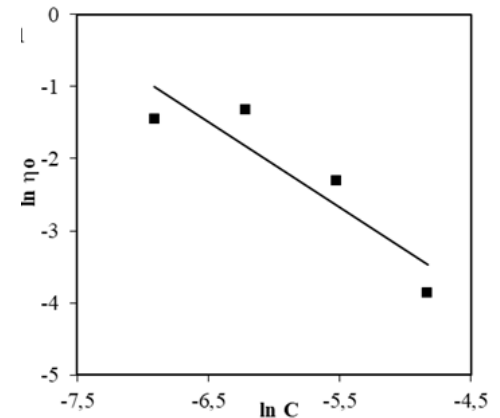
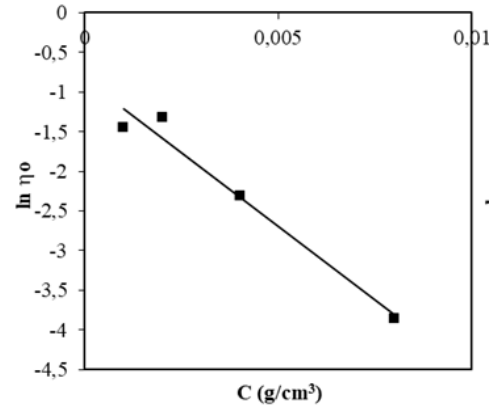
$$\eta_0 = K_4 (C)^{A_4} ; \ln \eta_0 = \ln K_4 + A_4 \ln C \quad (6)$$

$$\eta_0 = K_5 \exp(A_5 C) ; \ln \eta_0 = \ln K_5 + A_5 C \quad (7)$$

Şekil 4 ve 5 konsantrasyon ile aktivasyon enerjisi ve h_0 değerinin değişimini göstermektedir.



Şekil 4. PDMMA-ko-EMA polimer çözeltisinin aktivasyon enerjilerinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 5. PDMMA-ko-EMA polimer çözeltisinin Arrhenius denkleminin sabiti h_0 'nın konsantrasyon ile değişimi

Eşitlik 5, 6 ve 7 'deki katsayılar K_3 ve A_3 , K_4 ve A_4 , K_5 ve A_5 sırasıyla C'ye karşı $\ln E_a$ ($r^2=0,9672$), $\ln C$ 'ye karşı $\ln h_0$ ($r^2=0,9689$) ve C'ye karşı $\ln h_0$ 'ın ($r^2=0,8245$) grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen doğru denklemlerinin eğim ve kayma değerlerinden denklem katsayıları $A_3=161,03$, $K_3=3,3868$, $A_4=-1,1862$, $K_4=1,011 \cdot 10^{-4}$, $A_5=-371,69$ ve $K_5=0,4299$ olarak bulunmuştur. Eşitlik 3 ve 4'deki sabitleri bulmak için deneysel viskozite-konsantrasyon verileri eşitlik 3 ve 4'ün lineer şekillerine uydurulmuştur. Şekil 5 'de $\ln C - \ln h$ ve $C - \ln h$ grafikleri görülmektedir. Tablo 3'de farklı sıcaklıklarda Eşitlik 3 ve 4'deki parametrelerin değerleri verilmiştir.

Tablodan deneyler sonucu elde edilen viskozite değerlerini en iyi temsil eden modelin power model olduğu regresyon katsayılarına bakılarak belirlenmiştir. Çalışılan sıcaklık ve konsantrasyon aralığında power model kullanılarak viskozite belirlenebilir.

Ayrıca Huggins eşitliği yardımıyla η_i değerleri hesaplanmıştır. Bunun için C ye karşı η_{sp}/c grafikleri çizilmiş ve eğim değerleri yardımı ile intrinsik viskozite değerleri hesaplanmıştır. Buna göre İntrensik viskozite, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklar için sırasıyla 6,27 l/kg, 6,09 l/kg, 5,77 l/kg, 5,30 l/kg ve 3,92 l/kg olarak bulunmuştur.

Tablo 3. (2-Fenil-1,3 Dioksalan -4-il) metilmetakrilat-ko-etilmetakrilat polimerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisini veren denklem parametreleri

Model Değişkenleri	Sıcaklık (°C)				
	20	25	30	40	50
İzotermal-power modeli: $\eta=K_1 (C)^{A_1}$					
K_1	20,594	13,881	10,648	8,2145	6,3255
A_1	0,4126	0,3588	0,3223	0,2926	0,2568
r^2	0,9710	0,9777	0,9782	0,9768	0,9977
İzotermal-eksponansiyel model: $\eta=K_2 \exp(A_2 C)$					
K_2	1,1665	1,1453	1,1333	1,0768	1,0696
A_2	120,160	103,750	93,112	83,921	72,136
r^2	0,9855	0,9782	0,9772	0,9614	0,9423
Birleştirilmiş Arrhenius ve Power modeli $\eta= K_4 \exp(K_3 \exp(A_3 C/RT)) C^{A_4}$ $A_3=161,03$ $K_3=3,3868$ $A_4=1,1862$ $K_4=1,011 \cdot 10^{-4}$					
Birleştirilmiş Arrhenius ve Eksponansiyel modeli $\eta= K_5 \exp(K_3 \exp(A_3 C/RT)) \exp(A_5 C)$ $A_3=161,03$ $K_3=3,3868$ $A_5=-371,69$ $K_5=0,4299$					

4. Sonuç

Çalışma PDMMA-ko-EMA polimer çözeltisinin viskozite değerlerinin bulunarak uygun bir modelle temsil edilmesi amacıyla planlanmıştır. Polimer çözeltilerinin kullanımı sırasındaki taşınma ve herhangi bir proseste kullanılma olanaklarının belirlenmesi için çözeltilerin akıcılık değerine ihtiyaç vardır. Ayrıca polimer molekülünün viskozite ortalama molekül

ağırlığının bulunması için de viskozite değerleri bilinmelidir. Çalışmamızda söz konusu polimer çözeltisinin viskozitesi sıcaklığın ve konsantrasyonun fonksiyonu olan bir denklemle ifade edilmiştir. Bu şekilde çalışılan sıcaklık aralığında her hangi bir sıcaklıkta, viskozitesi deneysel olarak ölçülmeden, denklemler kullanılarak viskozite belirlenebilecektir. Her polimer çözeltisinin her sıcaklıkta viskozite değerinin

ölçülmesi zaman ve madde kaybına sebebiyet verecektir. Bu şekilde denklemler belirlenerek çalışılan sıcaklık ve konsantrasyon aralığına düşen her şartta hesaplanan viskozite değerlerine ulaşmak mümkün olabilecektir.

Viskozite moleküller arası kuvvellerin bir fonksiyonudur ve bu kuvvetler sıcaklıktan da etkilenir. Çözeltinin sıcaklığı arttığında moleküllerin termal enerjileri ve genişmeleri nedeniyle viskozite azalır. 0,008 g/cm³ konsantrasyonunda hazırlanan PDMMA-ko-EMA polimer çözeltisinin viskozite değeri 2,97 mPas değerinden 1,85 mPas değerine düşmüştür.

Akış aktivasyon enerjisi konsantrasyon artışı ile artmıştır. Yüksek konsantrasyonlarda moleküller arası mesafe azalacağından dolayı, moleküller içinden akacakları daha fazla boşluğa ihtiyaç duyarlar, dolayısı ile aktivasyon enerjisi artar.

Viskozite değerlerini konsantrasyona bağlayan modellerden, PDMMA-ko-EMA polimer çözeltisi için en uygun modelin power model olduğu görülmektedir. Çalışılan sıcaklık ve konsantrasyon aralığında power model kullanılarak viskozite belirlenebilir.

5. Kaynaklar

- Açıkbaş Y., Çankaya N., Capan R., Erdogan M., Soykan C., 2016. "Swelling behavior of the 2-(4-methoxyphenylamino)-2-oxoethyl methacrylate monomer LB thin film exposed to various organic vapors by quartz crystal microbalance technique", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 53 (1), 18–25.
- Balaji, R., Subramanian, K., Nanjundan, S., Rami Reddy, A. V., 2000. "Copolymers of 4-(4'-chlorocinnamoyl)phenyl methacrylate and methyl methacrylate: Synthesis, characterization and determination of reactivity ratios", *Journal of Appl. Polymer Science*, 78, 1412- 1418.
- Barım G., Coşkun M., 2012. "(2,3-Difenil-1,3-oksazolidin-5-il) metil metakrilat'ın metil metakrilat ile kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özellikleri", *Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 2 (2), 75- 85.
- 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.
- Coşkun, M., İltter, Z., 2002. "Copolymerization of (2-phenyl-1,3-dioxolane-4-yl)methyl methacrylate with alkyl methacrylates: Reactivity ratios and copolymer characterization", *Journal of Polymer Science :Part A: Polymer Chemistry*, 40, 1184–1191
- Demirelli, K., Kurt, A., Coşkun, M., 2004. "Atom transfer radical polymerization of 1-phenoxy carbonyl ethyl methacrylate monomer", *European Polymer Journal*, 40, 451–457.
- Erol, I., Kolu, S., 2010. "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.
- Huggins, M.L., 1942. *Journal of American Chemical Society*, 64, 2716-2720.
- Ibarz, A., Vincente, M., Graelle, S., 1987. "Reological behaviour of apple juice

- and pear juice and their concentrates”, *Journal of Food Engineering*, 6, 257-267.
- İlter, Z., Alhanlı, F., Doğan, F., Kaya, İ., 2012. “Synthesis and Characterization of an Acrylate Polymer Containing Chlorin 1-3 Dioxalane Groups in Side Chains”. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30, 642-651
- İlter, Z., Alhanlı, F., Yılmaz, S., 2017. “Poli [2 – (p – Brom Fenil) 1,3 – Dioksalan – 4 – il] Metil Akriyat Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fiziksel Özellikleri”, *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 23-37.
- Jone Selvamalar, C. S., Vijayanand, P. S., Penlidis, A., Nanjundan, S., 2004. “Homopolymer and copolymers of 4-benzyloxycarbonylphenyl acrylate with glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, reactivity ratios, and application as adhesive for leather”, *Journal of Appl. Polymer Science*, 91, 3602–3604.
- Kar, F. ve Arslan, N., 1999. “Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity-molecular weight relationship”, *Carbohydrate Polymers*, 40, 277-284.
- Kurt, A., Çağlayan, Z., Bektaş., H.S. 2014. Preparation Of Poly(Methyl Methacrylate)/Clay Nanocomposites And Investigation of Some Physical Properties. *Sigma (Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi)*, 32, 71-80.
- Lee, J., Tripathi, A., 2005. *Analytical Chemistry* 77, 7137-7147.
- Mageswari, S., Subramanian, K., 2012. “Synthesis, characterization and study of antibacterial activity of methacrylic copolymer”, *Polymer Plastic Technology Engineering*, 51, 1296-1302.
- Mondal S., Ganguly S., Das P., Khastgir D., Dasn N.C., 2017. “Low percolation threshold and electromagnetic shielding effectiveness of nano-structured carbon based ethylene methyl acrylate nanocomposites”, *Compos Part B Eng*; 119, 41–56.
- Nicholson J.W., Brookman P.J., Lacy O. M., Sayers G.S., Wilson A.D., 1988. “A study of the nature and formation of zinc polyacrylate cement using Fourier transform infrared spectroscopy”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 22, 623-631.
- Parker S., Braden M., 1989. “Water absorption of methacrylate soft lining materials”, *Biomaterials*, 10, 91-95.
- Patel J.N., Dolia M.B., Patel K.H., Patel R.M., 2006. “Homopolymer of 4-chloro-3-methyl Phenyl Methacrylate and its Copolymers with Butyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Antimicrobial Activity”, *Journal of Polymer Research*, 13, 219-228.
- Rao, M.A., Cooley, M.J., Vitali, A.A., 1984. “Flow properties of concentrated juices”, *Food Technology*, 38(3), 113-119.
- Reddy, A., Reddy, R., Reddy, B., Reddy, S., 2011. “Acrylic and methacrylic homopolymers based on pyrimido [4, 5d] pyrimidine derivatives: synthesis, characterization and in vitro antimicrobial activity”. *Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal*, 1(1), 1-9.
- Sandler S.R., Karo W., Bonestel J., Perace E., 1998. “Polymer synthesis and

- characterization. A laboratory manual”. Academic, New York.
- Simon, P.F.W., Müller, A.H.E., T., 2001. “Characterization of Highly Branched Poly(methyl methacrylate) by Solution Viscosity and Viscoelastic Spectroscopy”, *Macromolecules*, 34 (6), 1677-1684.
- Soykan C., İltter Z., 2001. “Alkil metakrilatların glisidilmetakrilat ile kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17 (1-2), 103-110.
- Soykan, C., Delibas, A., Coskun, R., 2009. “Novel copolymers of 4-chloronaphthyl methacrylate with acrylonitrile: determination of monomer reactivity ratios and antimicrobial activity” *J. Macro. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem.*, 46, 250-267.
- Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., Galiotis, C., 2010. “Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties”, *Prog. Polym. Sci.*, 35 357–401.
- Tanglertpaibul, T. , Rao, M.A. , 1987. “Intrinsic viscosity of tomato serum as affected by methods of determination and methods of processing concentrates”, *Journal of Food Science*, 52, 1642-1645.
- Vijayanand, P. S., Arun Prasath, R., Balaji, R. , Nanjundan, S., 2002. “Synthesis and characterization of homopolymer of 3,5-dimethylphenyl methacrylate and its copolymers with glycidyl methacrylate” , *European Polymer Journal*, 38, 1319–1326.
- Zhang, C., Zhu, J., Zhang, T., Li, M., Zhao, J., 2018. “Small intestinal submucosa/ polymethyl methacrylate composite bone cement for vertebral repair” *Materials and Design*, 154(15), 254-265.