

**POLİ (4-VİNİLİRİDİN) HOMOPOLİMERİ, MALEİK ANHİDRİT
VE N-İZOPROPİL AKRİLAMİD İLE KOPOLİMER VE
TERPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Sema ÇELİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MART 2011
ANKARA**

Sema ÇELİK tarafından hazırlanan POLİ (4-VİNİLPİRİDİN) HOMOPOLİMERİ, MALEİK ANHİDRİT VE N-İZOPROPİL AKRİLAMİD İLE KOPOLİMER VE TERPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Muzaffer TALU
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Ali GÜNER
Kimya Anabilim Dalı, H.Ü.

Prof. Dr. Muzaffer TALU
Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof.Dr.Mehlika PULAT
Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 11 /03/2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr.Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Sema ÇELİK

**POLİ (4-VİNİLPİRİDİN) HOMOPOLİMERİ, MALEİK ANHİDRİT
VE N-İZOPROPİL AKRİLAMİD İLE KOPOLİMER VE
TERPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Sema ÇELİK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MART 2011**

ÖZET

Bu çalışmada, susuz ortamda ve azot atmosferinde serbest radikal polimerizasyonla Poli 4-Vinilpiridin (P4VP), Poli(4-vinilpiridin-co-maleik anhidrit) [Poli(4VP-co-MA)] ve Poli(4-vinilpiridin-co-maleik anhidrit-co-N izopropil akrilamid) [Poli(4VP-co-MA-co-NIPA)] sentezlendi. Polimerlerin eldesinde çözücü olarak 1,4-dioksan, toluen ve metanol, başlatıcı olarak 2,2-Azobisisobütironitril (AIBN) ve benzoilperoksit (Bz_2O_2) kullanıldı. AIBN başlatıcısı ile poli(4VP) 60⁰C'de, poli(4VP-co-MA) ve poli(4VP-co-MA-co-NIPA) 65 °C'de sentezlendi. Bz_2O_2 başlatıcısı ile poli(4VP) , poli(4VP-co-MA) ve poli(4VP-co-MA-co-NIPA) 80 °C'de sentezlendi. Polimerlerin farklı çözücülerde çözeltileri hazırlandı ve çözünürlükleri tespit edildi. UV-görünür bölge, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumlarıyla polimerlerin yapıları karakterize edildi. Poli(4VP-co-MA)'nın elementel analiz spektrumundan monomer yüzdeleri belirlendi. Kopolimerin elementel analizinden $m_1= 37,84$ (4VP) ve $m_2= 62,16$ (MA) olarak bulundu. Polimerlerin termal özellikleri TGA, DTA ve DMA ile incelendi. Polimerlerin yüzey analizleri SEM ile incelendi. Polimerlerin kristal yapıları XRD ile incelendi ve kristal oranları hesaplandı. UV-görünür bölge, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumları; elementel analiz, SEM ve XRD

sonuçları; TGA, DTA ve DMA eğrileri polimerlerin sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

Bilim Kodu : 405.1.117
Anahtar Kelimeler : Suda-çözünebilen polimerler, biyoaktif polimerler, 4-vinilpiridin, maleik anhidrit, N-izopropilakrilamid
Sayfa Adedi : 104
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Muzaffer TALU

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMER AND
TERPOLYMER WITH MALEİC ANHYDRİDE AND N-İSOPROPYL
ACRYLAMİDE, HOMOPOLYMER OF POLİ(4-VİNYLPYRİDİNE),
AND INVESTIGATION OF PROPERTIES
(M. Sc. Thesis)**

Sema ÇELİK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
MARCH 2011**

ABSTRACT

In this study, Poly 4-vinylpyridine (P4VP), Poly(4- vinylpyridine -co-maleic anhydride) [Poly(4VP-co-MA)], and Poly(4- vinylpyridine -co- maleic anhydride-co-N-isopropyl acrylamide) [Poly(4VP-co-MA-co-NIPA)] were synthesized by free radical-initiated polymerization in anhydrous medium in nitrogen atmosphere. Toluene, 1,4-dioxane and methanol as solvent; AIBN and Bz₂O₂ as initiated were used at polymer synthesis. P4VP was synthesized at 60 °C and 80 °C , poly(4VP-co-MA) and poly(4VP-co-MA-co-NIPA) were synthesized at 65 °C and 80 °C. Solutions of polymer were prepared in different solvents and solubilities were determined. Polymer structures were characterized by UV-visible, FTIR, ¹H NMR and ¹³ C NMR spectra. Monomer percents were determined from elemental analysis of Poly(4VP-co-MA). Monomer percent was obtained m₁= 37,84 (4VP) and m₂= 62,16 (MA) from elemental analysis. Thermal properties of polymers were investigated by TGA, DTA and DMA. Surface analyses of polymers were clarified by SEM. The crystal structure of polymers were investigated by XRD and crystal ratio were calculated. UV-visible, FTIR, ¹H NMR and ¹³ C NMR spectra; the result of elemental analysis, SEM and XRD; thermal analyses were proved that it was polymer.

Science Code : 405.1.117
Key Words : Water-soluble polymers, bioactive polymers,
4-Vinylpyridine, maleic anhydride, N-isopropyl
acrylamide
Page Number : 104
Adviser : Prof. Dr. Muzaffer TALU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, değerli tecrübelerinden ve bilgilerinden yararlandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Muzaffer Talu'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, benim için hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili annem Ayşe Çelik, babam Mustafa Çelik ve ağabeyim Osman Çelik'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarımda yardımını esirgemeyen sevgili arkadaşım doktora öğrencisi Elif Uzluk' a, verdiği destekle yanımda olan Tuncay Mülâyim'e ve diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarımda gerekli analizlerde, yardımlarından dolayı Kimya Bölümü'ne ve değerli hocalarına; Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı uzmanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir. [Proje No: TBAG-HD/285 (107T299)].

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Müdürlüğü'nce desteklenmiştir. (Proje No: 05/2007-10, 05/2007-44 ve 05/2009-28).

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xvi
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Polimerler.....	4
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	11
2.2.1. Polimerlerin molekül büyüklüğüne göre sınıflandırılması	11
2.2.2. Polimerlerin oluşumuna göre sınıflandırılması.....	12
2.2.3. Polimerlerin kaynağına sınıflandırılması	12
2.2.4. Polimerlerin ana zincirin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması.....	13
2.2.5. Polimerlerin zincirin fiziksel yapısına göre sınıflandırılması	13
2.2.6. Polimerlerin yığılma şekline göre sınıflandırılması.....	14
2.2.7. Polimerlerin içerdikleri fonksiyonel gruplara göre sınıflandırılması.....	15
2.2.8. Polimerlerin tekrarlanan birimin bileşimine göre sınıflandırılması.....	15
2.2.9. Polimerlerin ısıya karşı davranışlarına göre sınıflandırılması	16
2.2.10. Polimerlerin teknolojik özelliklerine göre sınıflandırılması	16

Sayfa

2.3. Polimerleşme reaksiyonları	17
2.3.1. Polimerleşme reaksiyonlarının sınıflandırılması	17
2.4. Suda-Çözünebilir Polimerler	23
2.4.1. Suda-çözünebilir polimerlerin sınıflandırılması	24
2.4.2. Önemli suda-çözünebilir polimerler:	28
2.5. Poli (Vinil piridinler)	30
2.5.1. 4-Vinil piridin ile yapılan çalışmalar	30
2.6. Maleik Anhidrit Kopolimerleri	34
2.6.1. Maleik anhidrit'in rastgele kopolimerizasyonu.....	34
2.6.2. Maleik anhidrit'in alternatif kopolimerizasyonu	35
2.6.3. Maleik anhidrit'in graft kopolimerizasyonu	36
2.7. Poli(N-İzopropil akrilamid)	37
3. MATERYAL VE METOD	39
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	39
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	39
3.1.2. Aletler ve cihazlar	41
3.2. Deneysel Çalışma Basamakları.....	43
3.3. P4VP sentezi	44
3.3.1. 1,4-Dioksan ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi	44
3.3.2. 1,4-Dioksan ortamında Bz ₂ O ₂ başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi	46
3.3.3. Toluen ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi	46

Sayfa

3.3.4. Toluen ortamında Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi	47
3.3.5. Metanol ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi	48
3.3.6. Metanol ortamında Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi	48
3.4. Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit).....	49
3.4.1. 1,4-Dioksan ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit) sentezi.....	49
3.4.2. 1,4-Dioksan ortamında Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit) sentezi.....	50
3.4.3. Toluen ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit) sentezi	51
3.4.4. Toluen ortamında Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit) sentezi	52
3.4.5. Metanol ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit) sentezi	52
3.4.6. Metanol ortamında Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit) sentezi	53
3.5. Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid) sentezi....	54
3.5.1. 1,4-Dioksan ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid) sentezi	54
3.5.2. 1,4-Dioksan ortamında Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid) sentezi	55
3.5.3. Toluen ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid) sentezi.....	56

Sayfa

3.5.4. Toluen ortamında Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid) sentezi	57
3.5.5. Metanol ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid) sentezi	57
3.5.6. Metanol ortamında Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co- Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid) sentezi	58
3.6. Poli(4VP-co-MA) Kopolimerinin Kompozisyonunun Belirlenmesi	59
3.7 Çözünürlük Testleri.....	59
3.8 Polimerlerin verimi	60
3.9. Polimerlerdeki Kristal Düzlemler Arasındaki Uzaklıkların ve Kristal Oranlarının Hesaplanması	61
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	62
4.1. Polimerlerin Verimi ve Kullanılan Çözücünün Etkisi	62
4.2. Polimerlerdeki Hidrojen Bağı Etkisi.....	64
4.3. FTIR Analizi Sonuçları	67
4.4. UV-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları.....	72
4.5. ^1H –NMR Sonuçları	74
4.6. ^{13}C -NMR Sonuçları.....	78
4.7. Elemental Analiz Sonuçları.....	82
4.8. Termal Analiz Sonuçları	84
4.8.1. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları	84
4.8.2. Diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçları.....	88
4.8.3. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları.....	90

Sayfa

4.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	95
4.10. XRD Analizi Sonuçları	97
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	104

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Reaksiyon ortamına göre sınıflandırma	20
Çizelge 3.1. Polimerlerin analiz yöntemleri.....	40
Çizelge 3.2. Poli(4VP)'nin AIBN ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları.....	45
Çizelge 3.3. Poli(4VP)'nin Bz ₂ O ₂ ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları.....	46
Çizelge 3.4. P4VP'in AIBN ve Toluen ortamındaki sentez koşulları.....	47
Çizelge 3.5. P4VP'in Bz ₂ O ₂ ve Toluen ortamındaki sentez koşulları.....	47
Çizelge 3.6. P4VP'in AIBN ve metanol ortamındaki sentez koşulları.....	47
Çizelge 3.7. P4VP'in Bz ₂ O ₂ ve metanol ortamındaki sentez koşulları.....	48
Çizelge 3.8. Poli(4VP-co-MA)'nın AIBN ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları.....	50
Çizelge 3.9. Poli(4VP-co-MA)'nın Bz ₂ O ₂ ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları.....	51
Çizelge 3.10. Poli(4VP-co-MA)'in AIBN ve Toluen ortamındaki sentez koşulları...	51
Çizelge 3.11. Poli(4VP-co-MA)'in Bz ₂ O ₂ ve Toluen ortamındaki sentez koşulları..	52
Çizelge 3.12. Poli(4VP-co-MA)'in AIBN ve metanol ortamındaki sentez koşulları.....	52
Çizelge 3.13. Poli(4VP-co-MA)'in Bz ₂ O ₂ ve metanol ortamındaki sentez koşulları.....	53
Çizelge 3.14. Poli (4VP-co-MA-co-NIPAm)'in AIBN ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları.....	55
Çizelge 3.15. Poli (4VP-co-MA-co-NIPAm)'in Bz ₂ O ₂ ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları.....	56
Çizelge 3.16. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'in AIBN ve Toluen ortamındaki sentez koşulları.....	56

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.17. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'in Bz ₂ O ₂ ve Toluen ortamındaki sentez koşulları.....	57
Çizelge 3.18. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'in AIBN ve metanol ortamındaki sentez koşulları.....	58
Çizelge 3.19. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'in Bz ₂ O ₂ ve metanol ortamındaki sentez koşulları.....	58
Çizelge 3.20. Polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri.....	59
Çizelge 4.1. Farklı çözücü ortamında sentezlenen Poli(4VP)'nin verimi.....	62
Çizelge 4.2. Farklı çözücü ortamında sentezlenen Poli(4VP-co-MA)'nın verimi....	63
Çizelge 4.3. Farklı çözücü ortamında sentezlenen Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'in verimi	63
Çizelge 4.4 Toluen çözücüsünde farklı başlatıcılar kullanılarak sentezlenen polimerlerin verimi.....	64
Çizelge 4.5. Polimerlerin deiyonize H ₂ O ve DMSO çözücülerindeki λ _{max} (nm) değerleri.....	73
Çizelge 4.6. Polimerlerin hesaplanan ve elementel analiz sonuçlarından bulunan C, H, N oranları	82
Çizelge 4.7. Polimerlerin bozunma sıcaklıkları	84
Çizelge 4.8. Polimerlerin depolimerleşme sıcaklıkları	88
Çizelge 4.9. AIBN kullanılarak sentezlenen p(4VP-co-MA) ve p(4VP-co-MA-co-NIPA) 'nın sırasıyla DMA sonuçları	90
Çizelge 4.10. Bz ₂ O ₂ kullanılarak sentezlenen p(4VP-co-MA) ve p(4VP-co-MA-co-NIPA) 'nın sırasıyla DMA sonuçları	93
Çizelge 4.11. Polimerlerin XRD sonuçları.....	98

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Etilenin polimerizasyonu	4
Şekil 2.2. Polietilenin yinelenen birimi (mer)	5
Şekil 2.3. Politetrafloraetilen ve poli(metil metakrilat)'ın yinelenen birimi.....	6
Şekil 2.4. Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri	6
Şekil 2.5. Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometresine uygun zigzag dizilişi	7
Şekil 2.6. Polimer zincirinin alabileceği bazı konformasyonlar	8
Şekil 2.7. Poli(stiren), poli(vinilklorür), poli(propilen) gösterimi	9
Şekil 2.8. Polimer zincirinde gözlenebilecek zincir biçimleri	10
Şekil 2.9. Dallanmış polietilen	10
Şekil 2.10. Kopolimerlerin farklı konfigürasyonları.....	22
Şekil 2.11. Çapraz bağlı polimerlerin gösterimi	23
Şekil 2.12. Bazı non-iyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları.....	26
Şekil 2.13. Bazı anyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları	26
Şekil 2.14. Bazı katyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları	27
Şekil 3.1. Poli(4VP)'nin sentez şeması	44
Şekil 3.2. Poli(4VP-co-MA)'nın sentez şeması	49
Şekil 3.3. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın sentez şeması	54
Şekil 4.1. Poli(4VP-co-MA)'daki H bağları	65
Şekil 4.2. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'daki moleküller arası ve molekül içi H bağları.....	66
Şekil 4.3. Dioksan çözücüsü ve AIBN kullanılarak sentezlenen Poli(4VP) 'nin FTIR spektrumu.....	67

Şekil	Sayfa
Şekil 4.4. Dioksan çözücüsü ve AIBN kullanılarak sentezlenen Poli(4VP-co-MA)'nın FTIR spektrumu.....	69
Şekil 4.5. Dioksan çözücüsü ve AIBN başlatıcısı kullanılarak sentezlenen Poli(4VP-co-MA-NIPAm) terpolimerinin FTIR spektrumu.....	70
Şekil 4.6. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın yapısındaki moleküller arası H bağları	72
Şekil 4.7. P4VP yapısındaki H atomlarının numaralandırılmış gösterimi	74
Şekil 4.8. Poli(4VP-co-MA) yapısındaki H atomlarının numaralandırılmış gösterimi	75
Şekil 4.9. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) yapısındaki H atomlarının numaralandırılmış gösterimi	76
Şekil 4.10. Polimerlerin DMSO-d ₆ çözeltisindeki ¹ H -NMR spektrumları	78
Şekil 4.11. P4VP yapısındaki C atomlarının numaralandırılmış gösterimi	78
Şekil 4.12. Poli(4VP-co-MA) yapısındaki C atomlarının numaralandırılmış gösterimi.....	79
Şekil 4.13. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) yapısındaki C atomlarının numaralandırılmış gösterimi	80
Şekil 4.14. Polimerlerin DMSO-d ₆ çözeltisindeki ¹³ C -NMR spektrumları	81
Şekil 4.15. Polimerlerin TGA termogramları	87
Şekil 4.16. Polimerlerin DTA eğrileri.....	90
Şekil 4.17. AIBN kullanılarak sentezlenen kopolimer ve terpolimerin DMA eğrileri	92
Şekil 4.18. Bz ₂ O ₂ kullanılarak sentezlenen kopolimer ve terpolimerin DMA eğrileri.....	94
Şekil 4.19. Polimerlerin XRD difraktogramları.....	97

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Polimerlerin hazırlandığı deney düzeneği.....	45
Resim 4.1. P4VP'in SEM mikrografları.....	96
Resim 4.2. Poli(4VP-co-MA)'nın SEM mikrografları.....	96
Resim 4.3. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın SEM mikrografı.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklamalar
I_a	Amorf bölgelerin oranı
A_N	Azot'un atom kütlesi
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_m	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık
n	Bir tam sayı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_d	Depolimerleşme sıcaklığı
$E_{polimer}$	Elde edilen polimer miktarı
θ	Gelen x-ışınından saçılan sapma açısı
B	Kopolimerdeki % azot içeriği
I_k	Kristal bölgelerin oranı
d	Kristal düzlemler arası uzaklık
X_k	Polimerdeki kristal oranı
T_{madde}	Başlangıçta reaksiyona giren maddelerin toplam miktarı
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
f	Monomerin çözelti fazındaki mol kesri
F	Monomerin kopolimer içindeki mol kesri

Simgeler	Açıklamalar
ΔM	Monomerdeki molekül kütlelerinin farkı
m_1	4VP'nin mol oranı
m_2	MA'nın mol oranı
M_1	4VP'nin molekül kütlesi
M_2	MA'nın molekül kütlesi
$d[M]$	Reaksiyona giren monomer miktarı
$[M]$	Reaksiyona girmemiş monomer miktarı
r	Reaktivlik oranı
λ	X ışını dalga boyu

Kısaltmalar	Açıklamalar
AIBN	2,2-Azobisisobütironitril
BOİ	Biyolojik Oksijen ihtiyacı
¹³C-NMR	Karbon 13 nükleer manyetik rezonans
¹³C CP/MAS	Karbon 13 çapraz polarizasyon magic açı spini
DMSO	N,N-Dimetil sülfoksit
DMSO-d₆	Döterolu N,N-Dimetil sülfoksit
DN	Donör sayısı
DMF	N,N-dimetilformamid
DMA	Dinamik mekanik analiz
DTA	Diferensiyel termal analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
¹H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektrometresi
MA	Maleik anhidrit
NIPAm	N-İzopropil akrilamid
NVP	n-vinilpirolidon
2VP	2-Vinilpiridin
4VP	4-Vinilpiridin
P2VP	Poli(2-Vinilpiridin)
P4VP	Poli(4-Vinilpiridin)
Poli(4VP-co-MA)	Poli(4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit)

Kısaltmalar**Açıklamalar****Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)**

Poli(4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid)

PVDF

Poli(viniliden florür)

PS

Polistiren

PAA

Poli(akrilik asit)

PMAA

Poli(metakrilik asit)

PVPh

Poli(vinilfenol)

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

T₁(H)

Proton spin kafes dinlenme zamanı

T_{1ρ}(H)

İskelette dönen proton spin kafes dinlenme zamanı

THF

Tetrahidrofuran

UV-VIS

UV-görünür bölge spektrofotometresi

XPS

X-ray fotoelektron spektroskopisi

XRD

X-ışını difraksiyonu

1. GİRİŞ

Gündelik hayatımızın hemen her anında çevremizde polimerden yapılmış en az bir malzeme görebiliriz. Polimerler her alanda kullanılan çok yönlü malzemelerdir.

Uygun maliyetli bir malzeme olan polimer, birçok tasarım engelini de aşabildiği için teknolojik yeniliklerde sıklıkla tercih edilen bir malzeme olmuştur. Son yıllarda yapılan çalışmalarla da doğaya karşı daha duyarlı bir malzeme olarak gelecekte yerini alacaktır.

Şöyle bir çevremize baktığımızda, elimizdeki cep telefonundan, şu anda ekranına baktığınız bilgisayara; müzik dinlediğimiz CD'lerden, üzerimizdeki kıyafetlere; en basit ulaşım aracı arabalardan, yüksek teknoloji uçak ve teknelere; alış-veriş poşetlerinden, ameliyathane ekipmanlarına kadar her alanda polimerleri görebiliriz.

Polimerik malzemelerin bu kadar yaygın olmalarının sebeplerini şu şekilde açıklayabiliriz.

Her alanda kullanılabilirler: Polimerik malzemeler her türlü şekilde kolaylıkla üretilibildikleri için tasarımında sınır yoktur ve bu sebeple binlerce farklı uygulamada kullanılabilirler. İstenilen mekanik uygulamaya göre, sert ya da esnek yapılabildikleri gibi, katı ve gözenekli yapıda da kolayca üretilbilirler.

Hafiftir: Metal ya da seramik gibi malzemelerle karşılaştırıldıklarında çok daha hafiftirler. Bu sayede bir malı üretirken daha az hammadde kullanılabilir, daha az enerji harcanabilir, ürün daha kolay üretilbilir ve taşınabilir.

Güvenlidir: Plastikler hijyenik ve muhafız çözümler üretmekte kullanılırlar. Hafif olmalarına rağmen oldukça mukavimdirler. Böylece talepkar mühendislik uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilirler. Parçalanmaya karşı dayanıklı olan

polimerlerden neredeyse kırılmayan ürünler üretilebilir. Böylece ürünün korunması gerektiği uygulamalarda polimerik malzemeler çok iyi performans gösterirler.

Dayanıklıdır: Polimerler mukavim, dayanıklı ve tok çözümler sunarlar. Zamanla çok kolay bir şekilde bozunmayan, kimyasallara ya da suya karşı direnci yüksek polimerik malzemeler elde edilmiştir. Bu sayede yapı endüstrisinden, elektrik endüstrisine kadar dış etkenlere ve darbeye açık her uygulamada tercih edilirler.

Maliyeti uygundur: Polimer kullanımı birçok yönden üretim ve tedarik zinciri maliyetini düşürür. Öncelikle üretimdeki enerji maliyetini düşürürler ve buna ek olarak karmaşık ürünlerin yüksek hızda tek bir üretim hattından çıkmasını sağlayarak üretim hacminin artmasını sağlarlar. Ayrıca, hafif bir malzeme seçimi olan plastik kullanımı yakıt tüketimini de ciddi ölçüde azaltmaya yarar.

Bir polimerik malzemenin, günlük hayatta herhangi bir yerde kullanıma uygun olup olmadığı araştırılırken, öncelikle malzemenin mekanik ve ısısal özelliklerinin kullanım yerine uygun olup olmadığı araştırılır. Bundan dolayı, polimerlerin mekanik özelliklerinin önceden bilinmesi çok önemlidir. Ancak, özellikle homopolimerler her zaman kullanım yerinin ve amaçlarının gerektirdiği özelliklere sahip olmayabilirler. Bu nedenle istenen özelliklere sahip polimerik malzeme elde edebilmek için kopolimerler ve terpolimerler sentezlenerek istenen özellikler sağlanmaya çalışılır.

Suda-çözünebilir polimerler, endüstride yoğun bir kullanım alanına sahiptir. Su bazlı sistemlerin çevre dostu olmaları bu kullanım alanlarını gün geçtikçe daha da arttırmaktadır. Suda-çözünebilir polimerlerin kaynaklarına göre doğal, yarı-sentetik ve sentetik olarak üç grupta incelemek mümkündür. Doğal suda-çözünebilir polimerler çok eski zamanlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Bu doğal suda-çözünebilir polimerlerin değişik işlemlerle daha üstün özellikler kazandırılmış halleri olan yarı-sentetik suda-çözünebilir polimerler de uzun süredir kullanılmakta, özellikleri ve elde edilen yöntemleri bilinmektedir. Suda-çözünebilir polimerlerin son

halkasını teşkil eden sentetik suda-çözünebilir polimerlerin üzerinde çalışmalar devam etmekte ve önemleri her geçen gün daha da artmaktadır. Polimerler, iyonik, polar ve/veya hidrojen bağı etkileşimleri sebebiyle, suyun varlığında hidrate olabilecek polar ve/veya yüklü gruplara (hidroksil, amin, amid ve karboksilli asit vb) sahip olmasına bağlı olarak suda-çözünebilir özellik kazanmaktadırlar. Suda-çözünebilir özelliğe sahip olmayan polimerler bu tip fonksiyonlu grupların yapılarına eklenmesi ile bu özelliği kazanabilirler.

Suda-çözünebilir polimerler yapılarında bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite göstermektedirler. Bu polimerler suda çözünmeleri, toksik etkilerinin az olması ve antimikrobiyal aktivite özellikleri nedeniyle ilaç etken maddesi olarak kullanılmaktadır.

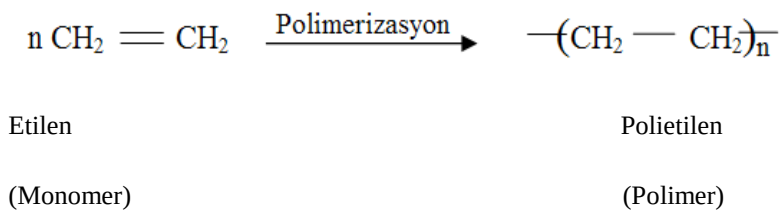
Bu çalışmada Poli(4-Vinilpiridin), Poli(4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit) ve Poli(4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid) polimerleri sentezlendi. Sentezlenen polimerler UV-görünür bölge, FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları; TGA, DTA ve DMA eğrileri; elementel analiz ve XRD ile karakterize edildi. Polimerlerin yüzey morfolojileri SEM ile incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Polimerin ne demek olduğunu açıklarken monomer ve polimer terimlerini beraber betimlemek daha doğru olur. Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak daha büyük moleküller oluşturabilen küçük bir moleküldür. Polimer ise birden çok monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan büyük moleküldür (makro-molekül). Zaten polimer kelimesinin kökünü incelediğimizde, poly çok anlamına gelir ve meros küçük parça demektir. Polimerin ne demek olduğunu daha iyi anlamak için bir analogi yaparsak; monomer bir vagonur ve birçok vagonun birleşmesinden oluşan tren ise polimerdir, diyebiliriz. Monomerlerin birbirleriyle bağlanarak polimer oluşturduğu kimyasal reaksiyona polimerizasyon adı verilir.

En basit polimer yapılarından birine sahip olan polietilen örneğinde de, bu tanımlı şöyle açıklayabiliriz. [1].

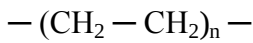


Şekil 2.1. Etilenin polimerizasyonu

Yukarıda görüldüğü gibi etilen monomerinin polimerizasyonu ile bu monomeri çok sayıda içeren polietilen elde edilmektedir. Burada "n" polimerizasyon derecesi olup bir polimer zincirindeki monomer sayısını ifade eder. Polimerizasyon derecesi "n" 10.000 hatta çok daha büyük değerlere ulaşabilir. Molekül ağırlığı 500-600 civarında olan polimerlere "oligomer" denir [1].

“Monomer” , “Polimer” ve “Oligomer” tanımlarına yukarıda değinildiğinden, diğer önemli kavramlardan biri olan “Yinelenen Birim” ile tanımlara devam edilmesi uygun görülmüştür.

Yinelenen Birim: Polietilenin kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim veya “mer” denir [2].

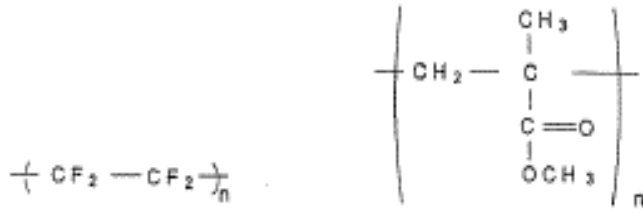


Şekil 2.2. Polietilenin yinelenen birimi (mer)

Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Polietilenin yinelenen biriminin yapısı, küçük moleküllü maddelerin yapılarına benzer şekilde $-CH_2-$ biçiminde daha kısa bir şekilde verilebilir gibi gözükse de, böyle bir gösterim bazı yanlışlıklara neden olacağı için kullanılmaz (Şekil 2.2). Örneğin, diazometanın bor triflorür katalizliğinde polimerizasyonu ile da yinelenen birimi $-CH_2-$ olan bir polimer elde edilir (polimetilen) [2].

Polimerlerin yinelen birimlerinin yapısı, polimerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğuna yönelik ön bilgi verir. Özellikle katılma polimerlerinde, polimerin yinelenen biriminden, polimer sentezinde kullanılan monomerin türü kolayca sezilenir [2].

Politetrafloraetilen (ticari adlarından birisi teflon) ve poli(metilmetakrilat)’ın aşağıda verilen yapılarından, bu polimerlerin sırasıyla tetrafloraetilen ve metilmetakrilatın polimerizasyonu ile hazırlandığı anlaşılır [2].

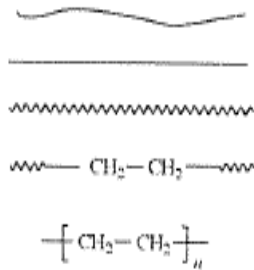


Politetrafloretilen

Poli(metil metakrilat)

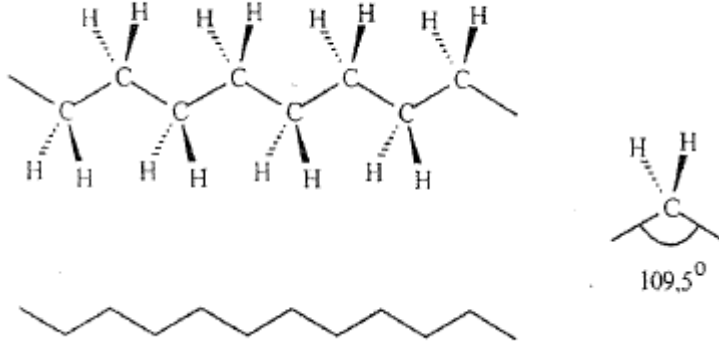
Şekil 2.3. Politetrafloraetilen ve poli(metil metakrilat)'ın yinelenen birimi

Polimer Zinciri: Çok sayıda monomerin oluşturduğu uzun polimer molekülü bir zincire benzediği için, polimer zinciri olarak da adlandırılır. Hatta, polimer molekülü yerine polimer zinciri terimini kullanmak çok yaygındır. Polimer moleküllerinin iriliğinden dolayı “Makromolekül” adlandırılması da sıkça kullanılmaktadır. Polimer molekülleri farklı biçimde ve yazılımlarla gösterilebilir. Bunlardan bazıları polietilen örnek alınarak Şekil 2.4’de verilmiştir [2].



Şekil 2.4. Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri

Polietilen zincirleri üzerindeki karbon atomları, bir doğru boyunca dizilmezler, sp^3 hibritleşmesine uygun biçimde düzgün dörtyüzlü “tetrahedron” geometresinde düzenlenirler ve zigzag görüntüsünde bir yapı oluştururlar (Şekil 2.5) [2].

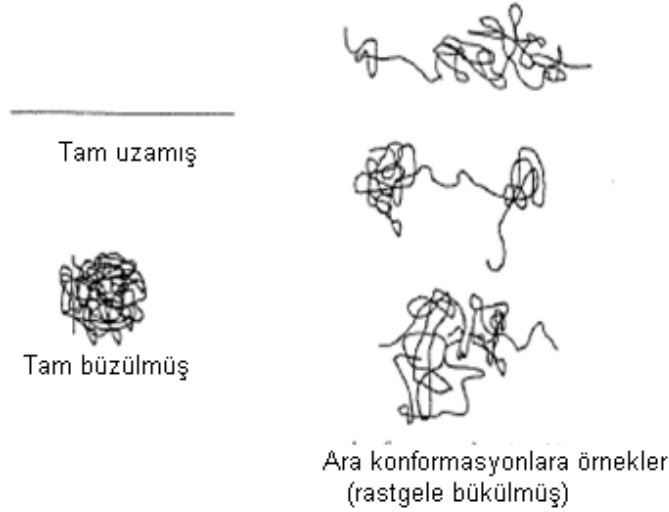


Şekil 2.5. Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometresine uygun zigzag dizilişi

Düzgün dörtyüzlü geometresinde, karbon-karbon bağı uzunluğu 0,154 nm kadardır. Zigzag diziliminde iki karbon arasındaki uzaklığın bir doğru üzerine izdüşümü yaklaşık 0,126 nm'ye düşer. Bu veriden, on karbon atomu ve dokuz karbon-karbon bağı bulunan dekan molekülünün tam uzamış haldeki boyunun 1,134 nm olduğu hesaplanır. Polietilen zincirinde çok sayıda etilen birimleri bulunur ve bin etilen molekülünün bulunduğu gerilmiş bir polietilen zincirinin boyu 125,874 nm uzunluğa erişir [2].

Zincir Konformasyonu: Polimer zincirinin konformasyonu, bir polimer molekülünün ana zincirindeki atomların, bu atomlar arasında bulunan bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği farklı geometrik düzenleri tanımlamak için kullanılır. Polimerin bulunduğu sıcaklık, basınç ve çözelti gibi koşullara göre konformasyonu değişik şekiller alabilir. İki ana konformasyon bulunmaktadır: tam uzamış polimer zinciri konformasyonu (çubuk gibi) ve tam büzülmüş polimer zinciri konformasyonu (yumak gibi). Bu iki ana konformasyon iki ayrı uçta bulunan geometrik düzendir ve yüksek enerji seviyesinde bulunurlar. Bu sebeple polimer zincirleri bulundukları koşula göre iki ucun arasında herhangi bir konformasyonda bulunabilirler. Hatta, genellikle bu iki ucun arasındaki geometriyi tercih ederler ve rasgele büzülmüş konformasyonda bulunurlar.

Şekil 2.6'da polimer zincirlerinin tam büzülmüş, tam uzamış ve ara konformasyonlarına örnekler verilmiştir [2].



Şekil 2.6. Polimer zincirinin alabileceği bazı konformasyonlar

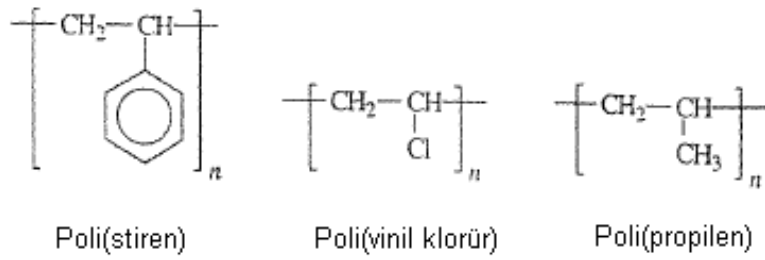
Ana Zincir, Yan Grup: Polimer molekülü boyunca peşpeşe bağlanarak zincirin ana iskeletini oluşturan kısma ana zincir denir. Ana zincir genellikle karbon-karbon bağlarından oluşan bir iskelet oluştursa da oksijen gibi başka atomlar içeren ana zincirler de mevcuttur.

Polimer ana zinciri yerine kullanılan polimer omurgası terimi de oldukça yaygındır.

Polimerin zincirinin sadece düz bir zincirden oluşmadığı durumlar da vardır. Ana zincirdeki atomlara bağlanan ve zincirden ayrı başka bir kısa yan molekül oluşturan kısımlara yan gruplar adı verilir. Birçok polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Polimer zincirinin üzerindeki yan gruplar, gruptaki molekülün büyüklüğüne, esnekliğine ve fiziksel kuvvet etkileşimlerine göre polimerin fiziksel hali ve mekanik özellikleri başta olmak üzere, bütün fiziksel özelliklerini etkiler.

Örneğin, polietilenin ana zincirini karbon atomları oluşturur, yan gruplarının tamamı hidrojen atomudur. Politetrafloroetilen de ana zincirde karbon atomları bulunur, yan grupları ise flor atomlarıdır [2].

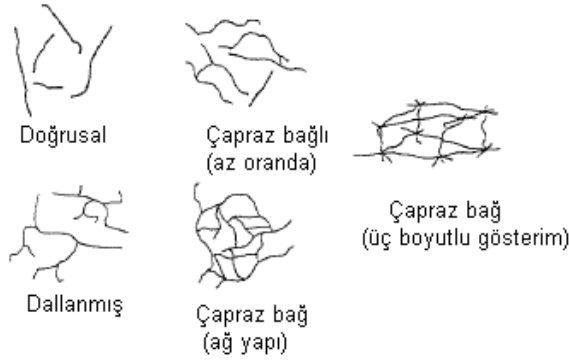
Polietilen ve politetrafloroetilen örneklerinde olduğu gibi yan grupların benzer polimer sayısı fazla değildir, çoğu polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Hidrojenle birlikte polistirende fenil, poli(vinil klorür) de klor, polipropilende metil yan grupları vardır (Şekil 2.7). Polimerlerin ana zincirleri boyunca yüzlerce, binlerce atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı azdır [2].



Şekil 2.7. Poli(stiren), poli(vinil klorür), poli(propilen) gösterimi

Doğrusal, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Polimer: Polimeri tanımlarken, monomer dediğimiz küçük moleküllerin tekrar tekrar birbirine bağlanmasından oluşan bir makromolekül olduğunu belirttik. Bazı durumlarda küçük moleküllerin doğrusal olarak birbirine bağlandığını görürüz ve sonucunda ana zincirde yalnızca yan grupların bulunduğu doğrusal polimerleri elde ederiz. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler [2]. Ancak, makromolekülü oluştururken dallanmalar ve kendi içinde bağlanmalar da düzenlenerek 3 boyutlu bir ağ yaratmak da mümkündür.

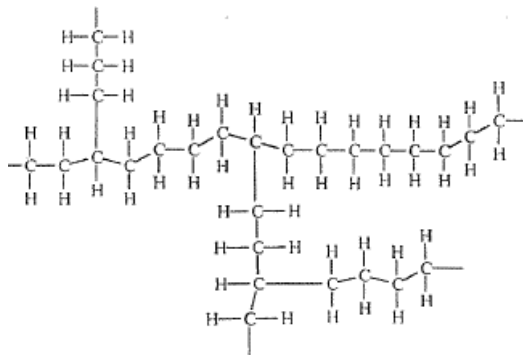
Bazı polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanarak dallanmış polimer oluştururlar. Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde ayrıca başka dallarda bulunabilir (Şekil 2.8). Yan gruplar, yan dal değildir [2].



Şekil 2.8. Polimer zincirinde gözlenebilecek zincir biçimleri

Ağ yapılı polimerler erimez ve çözünmezler [2]. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleride doğrusal polimerlerden farklıdır. Kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerden ayrılırlar [2].

Yüksek basınçlarda üretilen polietilenin zincirleri dallanmıştır. Yan dalların engellemesi nedeniyle polimer zincirleri birbirlerine fazlaca yaklaşamaz ve polimerin yoğunluğu $0,920 \text{ g/cm}^3$ gibi düşük düzeyde kalır (yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluğu: $0,970 \text{ g/cm}^3$). Aşağıda dallanmış polietilenin zincir yapısı görülmektedir (Şekil 2.9) [2].



Dallanmış polietilen

Şekil 2.9. Dallanmış polietilen

Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması da olasıdır (Şekil 2.8). Çapraz bağlı polimerler denilen bu tip polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması aę-yapılı polimer yapısına yol açar. Aę yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer sistemi bir tek molekül gibi düşünölmelidir. Aę yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir [2].

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, uygun çözücülerde şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada (aę-yapı) polimer çözücülerden etkilenmez [2].

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Polimerler; molekül büyüklüğüne, oluşumuna, kaynağına, polimerleşme tepkimelerine, zincirin kimyasal yapısına, zincirin fiziksel yapısına, yığılma şekline, içerdikleri fonksiyonel gruplara, tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine, ısısal davranışlarına ve teknolojik özelliklerine göre sınıflandırılabilirler.

2.2.1. Molekül büyüklüğüne göre sınıflandırılması

Polimerleri oligomerler, makromoleküller ve jeller olarak üç gruba ayırabiliriz.

Oligomerler: Daha öncede belirtildiği gibi mol kütlesi 1500'den küçük olan zincir uzunlukları 50 Å^0 den küçük dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu gruba girer.

Makromoleküller: Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için mol kütlesinin 10000' nin üzerinde olması gerekir. Küçük mol kütleli monomer moleküllerinin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan 100' den büyük

polimerleşme derecesine sahip olan moleküllere makromolekül denir. Bir milyon veya daha yüksek molekül kütleli polimerler için yüksek polimer sözcüğünde kullanılır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk gibi doğal polimerlerin bazıları sentetik polimerlerde olduğu gibi basit tekrarlanan birimlerden oluşur. Doğal polimerlerin bazıları ise farklı yapıdaki değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Biyopolimerler olarak adlandırılan ve yaşamla ilgili bir çok faaliyetin yürütülmesinde yer alan proteinler, nükleik asitler, enzimler bu tür doğal polimerler biyopolimerlere örnektir. Bu karmaşık yapıdaki yüksek mol kütleli bileşikler çoğu zaman daha uygun bir sözcük olan makromoleküller olarak adlandırılır.

Jeller: Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi sonucunda molekül kütlesi sonsuz alınır ve bunlar polimerik jel olarak adlandırılır.

2.2.2. Oluşumuna göre sınıflandırılması

Polimerler oluşumuna göre doğal, yarı sentetik ve sentetik polimerler olarak sınıflandırılır.

Doğal polimerler: Protein, selüloz, nükleik asitler, elmas, silisyum, yün, ipek v.b.

Yarı sentetik polimerler: Nitro selüloz, Asetillenmiş selüloz v.b.

Sentetik (Yapay) polimerler: PE, PVC, PS, PET gibi tamamen yapay olarak elde edilen petro kimyasal ürünlerdir.

2.2.3. Kaynağına göre sınıflandırılması

Polimerler kaynağına göre organik ve inorganik polimerler olarak sınıflandırılırlar.

Organik polimerler: Ana zincirinde karbon atomu bulunduran polimerlerdir. Poli amit, poli esterler v.b.

İnorganik polimerler: Ana zincirinde karbon atomu içermeyen yani molekül iskeleti karbona dayalı olmayan polimerlerdir. Polisiloksan, polisülfür v.b.

2.2.4. Ana zincirin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması:

Homozincirli polimerler: Ana zinciri aynı element atomlarından oluşan polimerlere homozincirli polimerler denir. PE, PP, PS v.b.

Heterozincirli polimerler: Ana zinciri en az iki farklı elementten oluşan polimerlere heterozincirli polimerler denir. Bu tür polimerlerin zincirlerinde karbon atomunun yanında O, N, S, P v.b. vardır. Proteinler, nükleik asitler, v.b.

Doymamış bağ içeren polimerler: Ana zincirinde çift bağlar birer aralıkla birbirini izlerse buna konjüge bağı, aralıksız birbirini izlerse buna da allen bağı denir. Ana zincirinde konjüge veya allen şeklinde dizilmiş çift bağ içeren polimerlere polienler denir.

2.2.5. Zincirin fiziksel yapısına göre sınıflandırılması:

Daha önce açıklanan bu konuya tekrar değinilecek olursa;

Düz zincirli polimerler: Genel olarak düz zincirli bir polimerin ana iskeleti birbirine tek bağlar ile bağlanmış aynı cins atomlardan meydana gelir. Burada düz veya dallanmış zincir yapısı fiziksel anlam değil kimyasal bir anlam taşımaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi düz zincirli bir polimer molekülü hiç bir zaman gerilmiş bir ip veya dümdüz bir çubuk gibi değildir.

Düz zincirli bir polimerin ana zincirinde bulunan karbonlar aynı anda 4 kovalent bağ ile dört atoma bağlanarak tetra hedral (düzgün dörtyüzlü) bir molekül yapısı

gösterirler. Ana zinciri oluşturan karbon atomları arasındaki bağlarda $109,5^\circ$ lık bir açı bulunur.

Dallanmış zincirli polimerler: Dallanmış zincirli bir polimerde ana iskeleti oluşturan esas atom aynı anda kendi cinsinden 3 atom ile kovalent bağ yapmaktadır. Örneğin dallanmış polietilende C atomu en az diğer 3 karbon atomu ile kovalent bağ yapmıştır. 3 karbon atomunun birbirine bağlandığı nokta dallanmış polimer zincirindeki dallanma noktasıdır.

Dallanmış bir zincirde birden fazla dal olabilir. Fakat bir dal iki farklı zincire bağlı olamaz. Dallanmış polimer zincirindeki dallar ile yan gruplar birbirine karıştırılmamalıdır. Bir polimerdeki bir dal polimerin ana zincirini oluşturan atom ile aynı tür atomların yine bir zincir halinde birbirine bağlanmasıyla oluşur. Yan grup ise bir alkil, hidroksil, fenil, karboksil, ester v.b. bir fonksiyonel gruptur.

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 denir.

2.2.6. Yığılma şekline göre sınıflandırılması:

Amorf ve kristal olmak üzere ikiye ayrılır. Polimerler polidispers oldukları için bir polimere amorf veya kristal demekten ziyade kristal faz çok büyükse kristal, amorf faz çok büyükse amorf denilebilir.

Molekül zincirinin bir kısmının belirli bir düzen içinde yönelmesi ile kristal bölgeler oluşur. Yönlenme olmayan bölgeler ise amorf bölgeleri meydana getirir. Aynı kristal bölgesinde birbirinden farklı molekül zincirleri de bulunabilir. Belirli bir sıcaklıkta polimerin kristal fazı arttıkça sertliği, amorf faz miktarı arttıkça yumuşaklığı artar. Bir polimerde kristallenmeyi kolaylaştıran önemli faktör ana zincirinde tekrarlanan birimlerin basit ve küçük olmasıdır. Diğer bir faktör ise

molekül arası etkileşim (çekme) kuvvetlerinin büyüklüğüdür. Örneğin düz zincirli PE de tekrarlanan birimler küçük ve basit olduğu için molekül zincirleri belirli bir düzen içinde kolayca yönlenebilmektedir. Yönlendirilmiş molekül zincir parçaları birbirine çok yaklaştıkları için moleküller arası çekim kuvvetlerinin etkisi ile PE kolayca kristallenmektedir. Bu yüzden düz zincirli PE de kristal faz miktarı amorf fazdan daha çoktur. Sonuç olarak bir polimerde kristallenme derecesi ve kristal büyüklüğü polimer zincirindeki yapısal birimlerin kristal düzenine kolayca girebilmelerine ve polimer zincirleri arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır.

2.2.7. İçerdikleri fonksiyonel gruplara göre sınıflandırma:

Zincir polimerleşmesi ile elde edilen homozincirli polimerler tekrarlanan birimin elementel bileşimine göre polihidrokarbonlar, polialkoller, poliasitler, polialdehitler v.b. olarak sınıflandırılabilirler. Basamaklı polimerleşmede kullanılan monomerlerin kimyasal bileşimine göre poliestерler, poliamitler, gibi gruplara ayrılırlar. Heterozincirli polimerler ise ana zincirdeki heteroatomun adı ile oksijenli, kükürtlü, azotlu, fosforlu, v.b. olarak gruplandırılabilirler.

2.2.8. Tekrarlanan birimin kimyasal bileşimine göre sınıflandırma:

Homopolimer: Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere verilen addır. Örneğin saf haldeki polietilen polistiren poli(vinil klorür) polimerleri birer homopolimerdir.

Kopolimer: Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerdir. Akrilonitril ve stiren monomerlerinin polimerleştirilmesi ile kopolimer oluşur.

2.2.9. Isıya karşı davranışına göre sınıflandırılması:

Termoplastikler: Fiziksel olarak düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerler ısıtıldıklarında önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan hale gelirler. Bu tip ısısal davranış gösteren polimerlere ısı ile yumuşayan anlamındaki termoplastik denir. PE, PP, PVC, PET. Termoplastik polimerlerin en önemli özelliği bir kere kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kullanılabilenleridir.

Termoset polimerler: Yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler. Hatta tersine sertleşirler. Sıcaklık daha da arttırılırsa doğrudan termal bozunmaya uğrarlar. Yani kimyasal olarak parçalanırlar. Bu nedenle ısıtılınca sertleşen polimerlere ısı ile sertleşen anlamındaki termoset polimerler denir. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit v.b.

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)

Camsı geçiş hiçbir faz değişimi olmadan hareketli sıvının katı hale geçmesi olayıdır. Bir polimerin camsı hali düzensiz, donmuş bir haldir. Polimerlerin % 2,5 serbest hacme ulaştıkları sıcaklık T_g'yi verir. Sıcaklığın artması ile serbest hacim ve buna bağlı olarak parçacıkların hareketi artar. Belli bir sıcaklığa ulaşıncaya ısı enerjileri polimer zincirlerinin birbiri üzerinden akmaya yetecek değerlere ulaşır. Bu sıcaklıkta amorf polimerler artık viskoz bir akışkan şeklindedir. T_g değeri; (1) Zincir türüne (2) Zincir uzunluğuna (3) Dallanma ve çapraz bağ miktarına (4) Polimerizasyona (5) Polimere katılan dolgu maddesi, safsızlık, seyreltici, plastikleştiricinin cinsi ve miktarına (6) Polimerin kristallik derecesine (7) Isıtma hızına bağlıdır.

2.2.10. Teknolojik özelliklerine göre sınıflandırılması:

Yapıştırıcı (epoksi, siyanoakrilat v.b.)

Plastik (PE, PS, PET v.b.)

Elyaf (PA, Naylon 66, Poliesterler, akrilikler v.b.)

Kaplama (PE, PVC, Boya, Vernik, Cila)

2.3. Polimerleşme reaksiyonları

Çok sayıdaki aynı veya farklı monomerlerin bir kimyasal işlemle birbirleriyle birleşerek uzun zincir oluşturmaya “polimerleşme” denir [3].

2.3.1. Polimerleşme reaksiyonlarının sınıflandırılması

Polimerleşme reaksiyonlarının mekanizmasına göre sınıflandırılması

Polimerleşmenin mekanizmasına göre sınıflandırılması avantajlı bir yöntemdir; çünkü bu tip sınıflandırmada reaksiyon hızları ve polimerlerin molekül ağırlıkları ile ilgili önemli bilgiler edinilebilir [3].

Polimerleşme bağ oluşum mekanizmasına göre iki temel sınıfa ayrılır,

*Zincir- reaksiyonu polimerleşmesi

*Basamaklı- reaksiyon polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesi, molekülünde π bağları bulunduran monomerler için karakteristiktir. Monomerlerdeki π bağının eşit parçalanmasıyla zincir polimerleşmesi başlar ve çok sayıda molekülün kendi aralarında kimyasal bağ ile bağlanarak polimeri oluşturur. Böyle bağlanmanın iki temel özelliği vardır.

a) Polimerleşme süresince polimer dışında diğer maddeler oluşmaz.

b) Polimerdeki elementel birimlerin bileşimi monomer bileşimi ile aynıdır.

Zincir polimerleşmesi üç aşamalı bir tepkime mekanizmasına göre oluşur. Bunlar,

Serbest radikal zincir polimerleşmesi

Serbest radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler çiftleşmemiş elektron içeren serbest radikal karakterindeki karbon atomlarıdır. Polimerin oluşması sırasında, aktif merkezlerin oluşumu, aktif merkezlerin monomer katması ve sonlanması ile birlikte serbest radikal zincir transfer tepkimeleri de radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasında yer alır [27].

Serbest radikal zincir polimerleşmesinin ilk aşaması olan aktif merkezlerin oluşmasında $-C=C-$ deki π bağının eşit olarak parçalanması birinci şarttır. Bu π bağının homolitik parçalanması ile aktif merkezlerin oluşması çeşitli şekillerde olabilir. Bunlar:

1. Başlatıcı etkisiyle aktif merkezlerin oluşması
2. Isı etkisiyle aktif merkezlerin oluşması
3. Fotokimyasal etkiyle aktif merkezlerin oluşması
4. Yüksek enerjili ışınların etkisiyle aktif merkezlerin oluşması

Bu yöntemlerden en yaygın ve pratik olanı, başlatıcı kullanılarak yapılan uygulamalardır. Başlatıcı olarak kullanılan maddede en az enerji ile homolitik parçalanmaya uğrayan kimyasal bağın olması gerekir. Bu nedenle en çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ile azo bileşikleridir. Peroksitlerden benzoil peroksit, azo bileşiklerinde de azo-bis-izobütironitril en çok kullanılan başlatıcılardır.

İyonik zincir polimerleşmesi

İyonik zincir polimerleşmesinde tepkimeyi yürüten aktif merkezler yine başlatıcı moleküllerinden oluşan yüklü tanecikler, yani iyonlardır. Aktif merkezin yüküne göre polimerleşme iki türlü olur. Aktif merkezin yükü pozitif ise (karbokasyon), katyonik polimerleşme, aktif merkezin yükü negatif ise (karboanyon), anyonik

polimerleşme adını alır. Serbest radikal polimerleşmesinden farklı olarak, başlatıcıdan çok katalizöre benzer [1].

İyonik polimerleşmede, bir monomerin katyonik ve anyonik polimerleşme mekanizmalarından hangisine göre polimerleşeceğinin önceden bilinmesi başlatıcı seçimi bakımından çok önemlidir. Böylece hem monomerleri hem de katalizörleri sınıflandırabilme olanağı sağlar.

İyonik polimerleşmede oluşan ilk tepkime, polimerleşmeyi yürütecek anyon veya katyonların oluşmasıdır.

Basamaklı-polimerleşme ile zincir-polimerleşme mekanizmaları arasında önemli ayrılıklar vardır. Basamaklı polimerleşmede,

- a) Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir,
- b) Monomer daha reaksiyonun başlangıcında tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda %1 den az monomer kalır,
- c) Reaksiyon süresince polimerin molekül kütlesi sürekli olarak artar,
- d) Yüksek molekül kütleli polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir,
- e) Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir reaksiyonlarında ise,

- a) Monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar,
- b) Monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır,
- c) Makromoleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül kütlesi reaksiyon süresince pek az değişir,
- d) Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül kütlesi önemli bir değişme göstermez,

- e) Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin 10^{-8} i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur [14].

Reaksiyon ortamına göre sınıflandırma

Polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği fiziksel sistemler ve buna göre polimerizasyon reaksiyonlarının sınıflandırılması şöyledir:

Çizelge 2.1. Reaksiyon ortamına göre sınıflandırma

<i>Yöntem</i>	<i>Özelliklik</i>
Blok(Kütle) polimerizasyonu	Monomerlerin doğrudan doğruya katkısız polimerizasyonudur.
Çözelti polimerizasyonu	Monomerlerin bir inört çözücü içinde polimerleştirilmesidir.
Süspansiyon polimerizasyonu	Polar olmayan monomerlerin, sulu bir dispersiyon sisteminde polimerleşmesidir.
Çökelti polimerizasyonu	Blok veya çözelti polimerizasyonunda, oluşan polimerin çözünmeyip çökmesidir.
Gaz fazı polimerizasyonu	Monomer buharında başlatılan polimerizasyondur.
Katı- hal polimerizasyonu	Kristal yapıda veya camsı yapıda bulunan monomerin polimerleşmesidir.
Emülsiyon polimerizasyonu	Suda çözünmeyen monomerlerin çok küçük tanecikler olarak emülsiyon halinde dağılması ile olur.

Monomerlerin çoğu hemen bu yolların hepsi ile polimerleştirilebilir. Fakat endüstriyel amaçlı üretimde çoğu kez bunlardan bir veya ikisi uygun bulunmaktadır. Tezde yapılan deneysel çalışmalarda çözelti polimerizasyonu kullanılmıştır. Burada monomerler reaksiyona katılamayan inert bir çözücü içinde çözülüp, polimerleştirilirler. Bu sayede ortam vizkositesi düşer, karıştırma ve sıcaklık kontrolü

kolaylaşır. Bunun yanında, çözücüye zincir transferi ve polimerin çözücünden ayrılması işlemleri, bu tür sistemlerin getirdiği problemlerdir [20].

Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sınıflandırma

Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre polimerleşme işlemleri iki önemli sınıfa ayrılır.

Homopolimerler: Tek monomerden oluşan en basit polimer türüdür. $X-(A)_n-Y$ ile gösterilirler. A yinelenen birim, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, n tekrarlanan birim sayısını gösterir. Homopolimer doğrusal (lineer) olabileceği gibi dallanmış veya üç boyutlu ağ yapısında da olabilir. Ağ yapısının oluşabilmesi için monomerin ikiden fazla fonksiyonel grup taşıması gerekir. Polietilen zinciri ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) bir doğrusal homopolimerdir.

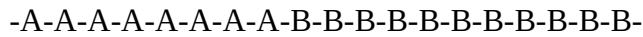
Kopolimerler: Önemli polimerlerin çoğu birden fazla monomer birimi içerirler ve kopolimer olarak adlandırılırlar. Çeşitli tipleri vardır;

a) Ardı ardına (alternatif) kopolimer,



Stiren ve maleik anhidrit kopolimeri bu tiptir.

b) Blok kopolimer,



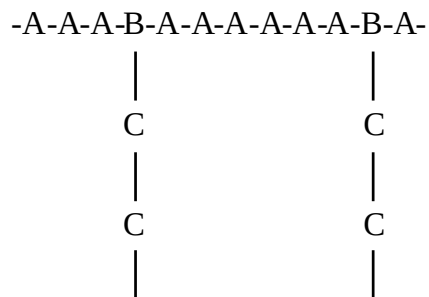
stiren ve izopren kopolimeri bu tiptir.

c) Rastgele kopolimer,

-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-A-B-A-B-

stiren ve metilmetakrilat kopolimeri bu tiptir.

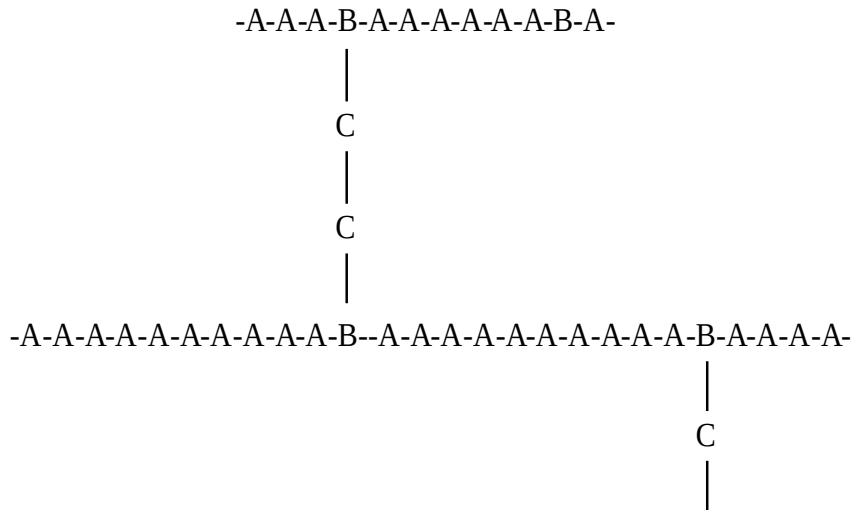
d) Graft kopolimer,



Şekil 2.10. Kopolimerlerin farklı konfigürasyonları

Bu şekilde ana zincir farklı, dallanmış zincirler farklı monomerlerden oluşuyorsa polimer graft kopolimerdir. Stiren zincirine metilmetakrilat zincirleri eklenmesi bu tip bir kopolimerizasyondur.

e) Çapraz bağlı kopolimerler,



Şekil 2.11. Çapraz bağlı polimerlerin gösterimi

Vulkanize edilmiş kauçuk çapraz bağlı yapılara bir örnektir. Çapraz bağlı polimerler ısıyla akışkan özellik kazanmazlar ve çözücülerde çözünmezler (Şekil 2.11). Bunlar Termoset plastikler olarak adlandırılırlar. Doğrusal polimerlerin çoğu ise ısıyla yumuşarlar ve yeniden şekillendirilebilirler. Bunlar Termoplastikler olarak adlandırılırlar.

2.4. Suda-Çözünebilir Polimerler

Suda-çözünebilir polimerler, son yıllarda gerek akademik, gerekse endüstriyel çevrelerden artan bir ilgiye sahip olmuştur. Bu tip polimerler hem nükleik asitler, proteinler, polisakkaritler, selülozikler ve nişastalar gibi biyopolimerleri hem de poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(akrilik asit), poli(laktik asit), poli(vinil piridin) ler ve poli(N-vinilpirolidon) gibi sentetik makromolekülleri kapsar. Sentetik suda-çözünebilir polimerler endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptir, örneğin; kozmetik endüstrisinde, saç şekillendiricilerinde, şampuanlarda, emülsiyonlar için süspanse ajanı, saç için parlaklık verici ve düzleştirici etkiye sahip ürünlerde, likit makyaj malzemelerinde, jellerde, reoloji modifiye edici olarak kullanılır [11].

Artan kirlilik problemleri açısından bakıldığında, suda-çözünebilir polimerlerin kullanımı yeni bir öneme sahip olmuştur. Suda-çözünebilir polimerler organik-bazlı solventler yerine suyun kullanımını sağlamıştır. Su bazlı sistemler su ve hava kirliliğini azaltma olanağına sahiptir. Buna ek olarak son 15 yılda, sentetik ve yarı-sentetik suda-çözünebilen polimerlerin BOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı) azaltıcı etkisi olduğu tespit edilmiştir [21].

2.4.1. Suda-çözünebilir polimerlerin sınıflandırılması

Genel olarak suda-çözünebilir polimerlerin sınıflandırılmasında çözünürlük, polimerlerin hidrofıl gruplarının türü, polimerlerin kaynağı (doğal, sentetik, yarı-sentetik vb) gibi kıstaslar kullanılmıştır.

Suda-çözünebilir polimerlerin çözünürlüğe göre sınıflandırılması

Suda-çözünebilir polimerler adlı bölümde bahsi geçen uygulamalar, polimerin kolloidal dispersiyonları stabilize etme ve ara yüzeylerine absorplama yeteneğine bağlıdır. Diğer yandan, çoğu uygulama polimerin suda çözünme derecesi tarafından belirlenir. Böyle uygulamalar;

Çok çözünen

Farmasotik kapsüller ve dikiş ipi.

Oldukça Çözünen

Tepsi, çatal, bıçak, bardak gibi tek kullanımlık yemek servis malzemeleri, parlak dergiler ve pigment taşıyıcılar gibi kağıt ve karton kaplamaları, tarımsal filmler.

Az Çözünen

Yiyecek paketlenme, çocuk bezi, medikal şişeler, kaplar ve cihazlar [11]

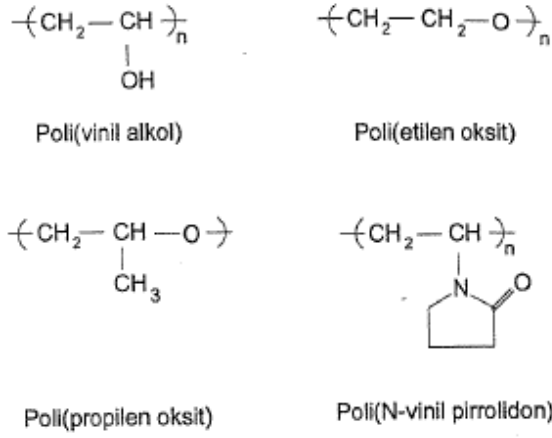
Polimerlerin çözünürlüğünün derecesi, iyonik, polar ve/ veya hidrojen bağı etkileşimleri sebebiyle, suyun varlığında hidrate olabilecek polar ve/ veya yüklü gruplara (hidroksil, amin, amid ve karboksilli asit vb) sahip olmasına bağlıdır [11]. Çoğu suda-çözünebilir polimerin sulu çözeltisinde sıcaklık artırıldığında çökelti meydana gelir. Bu ısıtma ile gözlenen ters sıcaklık çözünürlüğe polar veya yüklü grupların dehidrasyonuna sebep olur. Çökelti meydana getiren sıcaklık bulutlanma noktası olarak (cloud point) bilinir [11].

Suda-çözünebilir polimerlerin hidrofilik gruplarına göre sınıflandırılması

Suda-çözünebilir polimerler hidrofilik gruplarının doğasına göre üç kategoride incelenebilir:

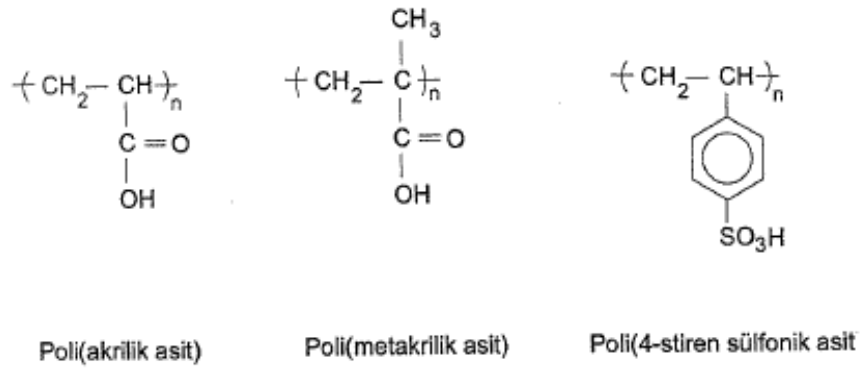
- * Non-İyonik Suda Çözünebilir Polimerler
- * Anyonik Suda Çözünebilir Polimerler
- * Katyonik Suda Çözünebilir Polimerler

Non-İyonik Suda Çözünebilir Polimerler



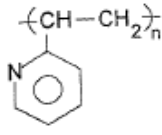
Şekil 2.12. Bazı non-iyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları

Anyonik Suda Çözünebilir Polimerler

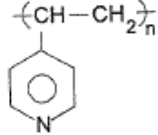


Şekil 2.13. Bazı anyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları

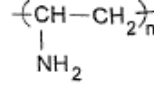
Katyonik Suda Çözünebilir Polimerler



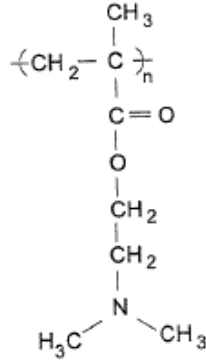
Poli(2-vinil piridin)



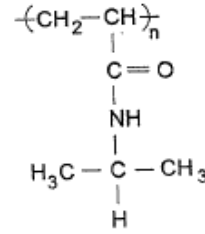
Poli(4-vinil piridin)



Poli(vinil amin)



Poli[2-(dimetil amino) etil metakrilat]



Poli(N-izopropil akrilamid)

Şekil 2.14. Bazı katyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları

Suda-çözünebilir polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

Ticari olarak, suda-çözünebilir reçineler, hidrojel, hidrokolloidler olarak adlandırılan suda-çözünebilir polimerlerin daha spesifik sınıflandırılması aşağıda verilmiştir [21] :

Sentetik suda-çözünebilir polimerler

Akrilamid polimerleri, akrilik asit polimerleri, metakrilik asit polimerleri, etilen oksit polimerleri, poli(etilenimin) polimerleri, poli(vinil alkol) polimerleri ve poli(N-vinilpirolidon) polimerleri bu tür polimerlerdir [21].

Yarı-sentetik suda-çözünebilir polimerler

Selüloz eterler, modifiye nişastalar, nişasta türevleri örnek verilebilir [21].

Doğal suda-çözünebilir polimerler

Ticari nişastalar (mısır nişastası, patates nişastası, pirinç nişastası ve buğday nişastası gibi) örnek verilebilir [21].

2.4.2. Önemli suda-çözünebilir polimerler

Akrilamid polimerleri

Ürün: Suda-çözünebilir anyonik, katyonik ve nötral sentetik polimerler.

Genel Üretim Metodu: Akrilamid'in sulu çözeltilerinin polimerizasyonu.

Kullanım Alanları: Yapıştırıcılar, çimento, patlayıcılar, maden uygulamaları, petrol sondaj uygulamaları, kağıt işleme, su kirlilik kontrolü [21].

Akrilik asit ve metakrilik asit polimerleri

Ürün: Akrilik ve metakrilik asitlerin suda-çözünebilir polimerleri.

Genel Üretim Metodu: Monomerlerin sulu çözeltilerinin polimerizasyonu.

Kullanım Alanları: Yapıştırıcılar, kozmetik, film, medikal uygulamalar, metal imali, petrol kuyusu-sondaj çamuru, kağıt üretimi, farmasotik [21].

Etilen oksit polimerleri

Ürün: Suda-çözünebilir, yüksek molekül ağırlıklı polimerler (100.000 ve üzeri molekül ağırlığı).

Genel Üretim Metodu: Etilen oksitin katalitik polimerizasyonu.

Kullanım Alanları: Yapıştırıcılar, seramikler, kaplamalar, deterjanlar, filmler, yiyecekler, boyalar [21].

Poli(etilen imin)

Ürün: Oldukça higroskopik, suda-çözünebilir bir alkilen imin sentetik polimeri.

Genel Üretim Metodu: Monomerin katılma polimerizasyonu.

Kullanım Alanları: Yapıştırıcılar, iyon değiştirici reçineler, kağıt üretimi, tekstil, fotoğraf, su kirlilik kontrolü [21].

Poli(vinil alkol)

Ürün: Suda-çözünebilir, lineer polihidroksil sentetik polimeri.

Genel Üretim Metodu: Polivinil asetatın hidrolizi.

Kullanım Alanları: Yapıştırıcılar, bağlayıcılar, seramikler, tutkallar, kozmetikler, filmler, ambalajlar, kağıt ve çelik üretimi [21].

Poli(N-vinilpirolidon)

Ürün: Suda-çözünebilir, polivinilamid.

Genel Üretim Metodu: N-vinilpirolidonun polimerizasyonu.

Kullanım Alanları: Yapıştırıcılar, kozmetikler, kağıt üretimi, içecekler, deterjan, medikal uygulamalar, farmasotikler, fotoğraf, tekstil [21].

2.5. Poli (vinil piridin) ler

Poli(2-vinil piridin) (P2VP) ve poli(4-vinil piridin) (P4VP) (Şekil 2.8) nötral pH'larda çözünmeyen, asidik ortamlarda ise suda-çözünebilir polielektrolitlerdir.

P2VP ve P4VP polimerlerinin her ikisi de serbest radikal ve canlı (living) anyonik polimerizasyon teknikleri ile monomerlerinden sentezlenebilirler. 1960'ların başında 2-vinil piridin (2VP) anyonik olarak polimerleştirilmiştir, öte yandan 4-vinil piridin'in (4VP) anyonik polimerizasyonu 1990'ların başında gerçekleştirilmiştir. Vinil piridinlerin PAA ve PMAA ile kopolimerleri ilaç sanayinde kaplama materyali olarak kullanılır [22].

2.5.1. 4-Vinilpiridin İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Zenga ve arkadaşları, adlı kişilerin 2000 yılında yaptığı poli(4-vinil fenol) ve poli(4-vinil piridin) blendlerinin XPS ve ToF-SIMS tarafından yüzey karakterizasyonu ve kantitatif adlı çalışmasında poli(vinil fenol) ve poli(4-vinil piridin) arasındaki hidrojen bağları ToF-SIMS, X-ray- fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve değme açısı (contact angle) ölçümleri ile çalışılmıştır. Sistemik çalışmalar ethanol ve N,N-dimetil formamid (DMF) içeren farklı çözücülerdeki PVPPh ve PVPy'nin çeşitli blendlerinde yapılmıştır. X-ray fotoelektron spektroskopisi ve değme açısının her

birinin sonucu PVPh'nin düşük moleküler ağırlığı ve PVPh'nin kompleksleri ile blend parçaları için hiçbir yüzey ayrımının olmadığını göstermiştir. PVPh'nin yüksek moleküler ağırlığı kullanıldığı zaman PVPh'nin aşırısı blendlerin yüzeyinde bulunmuştur. Ancak 5 gün boyunca bir vakum fırınında 90 C⁰ de bekletildikten sonra yüzey ve hacim bileşimlerinin aynı olduğu görülmüştür. Bu bulunanlar gösterdi ki, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin blendlerinin yüzeyi termodinamik denge basamağında olmayabilir. Blendlerin karakteristik piridin iyonlarının pik hassasiyeti, özellikle PVPh/PVPy komplekleri, m/z=106 olduğu zaman, hidrojen bağı ile artmıştır. İyon hassasiyeti ve yüzey bileşimi arasındaki kantitatif ilişki çalışılmıştır[17].

Sixun Zhenga, Yongli Mia. adlı kişilerin 2002 yılında yaptıkları Poli(Bisfenol A'nın hidroksi eteri) ve poli(4-vinil piridin)'in blendlerinin karışabilirlik ve moleküler arası spesifik etkileşimleri: adlı çalışmada Poli(Bisfenol A'nın hidroksi eteri) ile poli(4-vinil piridin)'in blendleri DSC, FTIR ve yüksek çözünürlükte katı hal nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi ile araştırılmıştır. Her bir blend için tek ve bileşime bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığı gözlenmiştir. Bu durum sistemin tamamen karışabilir olduğunu göstermiştir. Sigmoid Tg-bileşim ilişkisi blend sistemlerde güçlü moleküller arası spesifik etkileşimlerin varlığının karakteristiğidir. FTIR çalışmaları blendlerdeki moleküller arası hidrojen bağlarını açıklamıştır. Ve aynı zamanda piridin halkasındaki fenoksi ve azot atomlarının penta hidroksi grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağlarının fenoksideki kendiliğinden oluşan sistemlerden daha güçlü olduğunu açıklamıştır. Sistemin karışabilirliği moleküler düzeyde incelenmiştir. Yüksek çözünürlük ¹³C çapraz polarizasyon CP/MAS ile beraber yüksek –güçlü dipolar ayırım (DD) NMR tekniği kullanılmıştır. Sistemin üzerine poli(4-vinil piridin) eklenince fenoksinin hidroksil-süstitüent metilen karbon rezonansının kimyasal değişiminin ¹³C CP/MAS spektrasında aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. Proton spin-kafes dinlenme zamanı T₁(H) ve iskelette dönen proton spin- kafes dinlenme zamanı T_{1ρ}(H) blend bileşenlerinin bir fonksiyonu gibi ölçülmüştür. Proton spin – kafes dinlenme parametrelerinin ışığında fenoksi ve P4VP zincirlerinin 20-30 Å⁰ da karıştığı sonucuna varılmıştır.[18]

Shiyong Liu, Ming Jiang, Haojun Liang, Chi Wu, adlı kişilerin 2000 yılında yapmış oldukları spesifik etkileşimler sonucu oluşan moleküller arası kompleksler.13. Seçilen çözücülerde hidrojen bağlı graft benzeri komplekslerden misel benzeri yapıların oluşumu adlı çalışmada P4VP ve PS'nin nanokarboksi türevinin kloroformdaki kompleksleşmesi, graft benzeri supra moleküllerin oluşumuna işaret etmiştir. LLS ve floresans spektroskopisi, seçilen kloroform/ toluen çözücüsünde (MCPS için çözücü fakat PVPy için çözücü değildir.) graft kopolimerlerinin kendiliğinden oluşma prosesini izlemek amacıyla kullanılmıştır. Kloroform ortamındaki PVPy/MCPS-18, blend çözeltisinin toluene eklenmesiyle misel benzeri çekirdek yapılarının oluşumu görülmüştür. Burada çekirdekler ve kabuklar hidrojen bağlarıyla bağlanmışlardır. Sonuç olarak elde edilen misel benzeri yapılar kararlılırlar. Kloroformdaki PVPy ve MCPS'nin kloroformdaki çözeltisine aşırı miktarda toluen eklenmesiyle miseller oluşmuştur.Fakat bunların ortalama hidrodinamik yarıçapları daha önce hazırlanan toluen çözeltisinde elde edilen misellere göre daha küçüktür.MCPS'nin molar miktarının artmasıyla misel benzeri yapıların boyutu etkileyici biçimde artmıştır.[23]

F.X.Hu, K.G.Neoh, L. Cen, E. T. Kang adlı kişilerin 2004 yılında yaptıkları tekrar edilen uygulamalarda yüzey işlevsel polimerik boncukların antibakteriyel ve antifungal etkileri adlı çalışmada antibakteriyel ve antifungal özellikler gösteren polimerik mikroboncuklar hazırlanması için basit bir metod geliştirilmiştir. Yaklaşık olarak küresel şekilli ve dar boyutlu dağılıma sahip mikroboncuklar poli(4-vinilpiridin)(P4VP) ve poli(vinilidenflorür)(PVDF) bir karışımdan faz dönüşüm tekniği ve 4-10 karbon atomu içeren alkil bromürler ile hazırlanmıştır. Böylece piridinyum grupları içindeki piridin gruplarının kuaternizasyonu yüzeye etki ederek escherichia coli ile aspergillus niger üzerinde antibakteriyel ve antifungal özellikler göstermiştir. N-alkilli boncuklar üstüne temas, bakteri ve fungal sporları tembelleştiriyor ve hücre içi öğeler ortam içine sızıyor. Bu çalışmada Hücre membranındaki alkil zincirlerinin etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda mikroküreciklerin mikrobiosidal etkileri ve fonksiyonel grupların dengesi tekrarlanan uygulamalarda değerlendirilmiştir.[24]

K.Sambasivudu, G. Maheedhar, V.Srinivasa Rao, M.V. Syam Kumar, D. Shailaja adlı kişilerin 2005 yılında yaptığı amfifilik 4-vinil piridin ve n-vinilpirolidon kopolimer boncukları ve sentezi adlı çalışmada 4VP ve NVP'nin makrogözenekli kopolimer boncukları amfifiliklik varlığında süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Beslemedeki monomerlerin oranı ile kopolimerizasyonunun kanıtı FTIR, NMR ve TGA ile saptanmıştır. Boncukların morfolojisi ile küresel biçim sayılabilir gözenekler ve homopolimerlerinkine benzeyen pürüzsüz yüzey kopolimerler için birleşmeye yakın oranlar ile bulunmuştur. Sudaki şişme yüzdeleri ve bakır metal su alma kapasitesi çözelti ortamında kopolimer f için en yüksek olarak bulunmuştur. Ki bu durum bu oranlarda kopolimerin hidrofilik ve hidrofobik dengesinin daha iyi olduğuna işaret ediyor. Bu polimerler aynı zamanda alkol çözeltisinde daha düşük viskozitelere sahipti. Örnekteki kopolimerler homojen, heterojen kataliz protein immobilizasyon ve ilaç salınım uygulamaları için daha uygun olabilir .[25]

K. Samba Sivudu, D. Shailaja adlı kişilerin yaptığı ceria nanoparçacıklarıyla desteklenen poli(4-vinilpiridin -co-divinil benzen) in hazırlanması ve karakterizasyonu adlı çalışmada poli(4vp-co-dvb) mikroküreleri içinde ceria nanoparçacıklarını içeren oda sıcaklığındaki NaOH ve $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ nun reaksiyonu bir adımda yapılmıştır. poli(4vp-co-dvb) mikroküreleri serbest radikal süspansiyon polimerizasyonu metodu ile hazırlanmıştır. Metalin polimere mol oranındaki artış ceria parçacıklarının kristal boyutu bir ortalama parçacık boyutunun 7.5-16 nm olması ile artmıştır. 4vp' nin azot atomu ile kovalent bağının oluşumu kuaterner azot için 400ev ' ta bağ enerjilerinden saptanmıştır.Ceria ve polimer arasındaki reaksiyon her ne kadar yüzey reaksiyon mekanizması olsa da başlıca ahududu morfolojisi TGA ve XPS verilerinde temellendirilerek çıkarılmıştır. Kompozitlerin termal kararlılık ve camsı geçiş sıcaklığı metalin konsantrasyondaki artış ile artmıştır. Ceria nanoparçacıkları ile desteklenmiş polimer organik değişme reaksiyonlarında heterojen katalizör gibi uygulamalarda bulunmuştur.[26]

2.6. Maleik Anhidrit Kopolimerleri

Bilim adamları, ilk önce polimer modifikasyonu sayılabilecek kopolimerizasyon, graft kopolimerizasyon ve polimerleri karıştırma yöntemlerini geliştirdiler. Bu işlemler polimer üzerinde değişiklikler oluşturdu ve polimere yeni özellikler kazandırdı [4]. Kopolimerizasyonda kullanılan en önemli çok fonksiyonlu monomerlerden biri, maleik anhidrittir. Maleik anhidriti en çok üreten ülke ABD' dir. Maleik anhidrit ve türevleri en çok reçine üretiminde kullanılmaktadır. Örneğin 1978' de Amerika' da üretilen maleik anhidritin % 68' i doymamış poliester reçineleri ve kopolimerlerin üretiminde kullanıldı [5]. Maleik anhidritten zor koşullarda ve düşük molekül ağırlıkla polimer elde edilir, halbuki maleik anhidrit özellikle vinil ve allil türevleri ile çok kolay kopolimerize olur ve elde edilen kopolimerin polarite, sertlik, T_g gibi fiziksel özelliklerinde değişiklik oluşur, ayrıca polimere bir fonksiyonel grup eklenir. Bu fonksiyonel grup (anhidrit grubu) yapıştırıcılık, boyanabilirlik, darbeye ve ısıya dayanıklılık gibi özelliklerini değiştirerek, polimerin istenen yerlerde kullanılabilmesini sağlar.

2.6.1. Maleik anhidrit'in rastgele kopolimerizasyonu

Maleik anhidrit'in monomer ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşan polimerlerin çoğu rastgele kopolimerdir. Maleik anhidrit, polimerizasyon reaksiyona girmiş olan önemli monomerler, stiren gibi vinil süstitüe aromatik monomerleri vinil halojenürler, vinil esterler, akrilik asit, akrilik ve metakrilik esterler, akrilik amidler, olefinler, akrilonitril, akrolein, allil, vinil ketonlar ve vinil sülfonik gibi vinil monomerleridir [4]. Oluşan polimerler hidrofobik, yapışkanlık ve diğer polimerlere bağlanabilme ve çapraz bağ oluşturabilme özelliklerine sahiptirler. Literatürde sadece maleik anhidritin-stiren monomer çiftlerinin vinil monomerleriyle ve maleik anhidrit-vinil asetat monomer çiftlerinin esterlerle radikal başlatıcılar varlığında terpolimerizasyon reaksiyonlarına rastlanmıştır. Rastgele terpolimerizasyon maleik anhidritin homopolimerizasyon eğiliminin daha az, elektron veren monomerler 1:1 alternatif kopolimer verme eğilimi daha çok olmasından dolayı zordur. Stiren veya

olefin içeren terpolimerizasyon reaksiyonlarında hekzadien, divinilbenzen ve α , β -doymamış asitlerin esterleri gibi çapraz bağlı polimerler elde etmek için kullanılır. Maleik anhidrit-vinil asetat, akrilatlar ve vinil klorürlerle terpolimerizasyona girdiğinde, oluşan terpolimerlerdeki maleik anhidritin polimere yapışkanlık, kararlılık ve viskozite özellikleri sağlandığı görülmüştür.

2.6.2. Maleik anhidrit'in alternatif kopolimerizasyonu

Alternatif kopolimerizasyonda maleik anhidrit elektron alıcı monomer olarak, elektron verici alkil ve halojen süstitüe monomerlerle 1:1 oranda ışınlı, serbest radikal veya iyonik başlatıcılarla elde edilir [4]. Elektron veren monomerler olarak allil eter, aril, siklik ve siklik olmayan vinil eterler, vinil ester, siklik ve uzun zincirli olefinler ve vinil aromatik monomerler olabilir. Vinil eter ve vinil esterlerden vinil asetal monomerler hızlandırıcı olarak alüminyum bileşikleri kullanılarak termal veya kendiliğinden polimerleşebilirler veya 1-hepten, 2-metil-1 büten gibi optikçe aktif monomerler, maleik anhidrit ile kopolimerizasyon sonucu optikçe aktif kopolimerler oluşturur. Maleik anhidrit'in divinil eter ile polimerizasyonu sonucunda çözünabilir kopolimer elde edilir.

Stiren ve Maleik anhidrit'in polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir ve başlatıcı ve sıcaklık ile reaksiyon kontrol edilebilir. Polistiren peroksit oluşumu reaksiyonunu hızlandırır [6]. Çözücü, stiren ve maleik anhidrit'ten hidrojen absorpsiyonunun başlama kademesinde rolü vardır. Kopolimerizasyon reaksiyonunda iyi çözücülerde ince toz haline gelen kopolimer elde edilir. 80 °C de stiren maleik anhidrit (MA) kopolimeri alternatiftir. 80 °C üzerinde daha çok rastgele olmaya başlar. Stiren maleik anhidrit kopolimerleri aromatik çözücülerde çöktürmeyle ticari olarak elde edilir [7]. Stiren-MA kopolimerizasyon hızı sistem heterojenleşince ve ayrıca maleik asit etkisi ile artar.

Siklik ve uzun zincirli olefinler (konjuge ve konjuge olmayan siklodienler dahil) daha yavaş polimerize olurlar. 1,4-Dioksan ve Tetrahidrofuran gibi polar çözücülerde

radikal oluşumu daha fazla, dolayısı ile polimerizasyon daha iyi olur. Basınç altında yürüten reaksiyonlarda basınç arttıkça molekül ağırlığında arttığı belirlenmiştir.

Büyük sayıda α , β süstitüe stiren monomerlerinin maleik anhidrit ile verdiği alternatif kopolimerler mevcuttur. Ayrıca vinil aromatik monomerler olarak, akrilik ve vinil heterosiklik monomerler maleik anhidrit ile kopolimerize olurlar. Akrilik monomerler olarak, akrilamid, metakrilamid ve türevlerini, vinil heterosiklik monomer olarak N-etil-2-vinil karbazol, N-vinilpirolidon sayılabiliriz. N-vinil monomerler maleik anhidrit ile 65 °C de AIBN radikalik başlatıcı ile monomer karışımı oranı ne olursa olsun alternatif polimerler verir.

Maleik anhidrit kopolimerleri ARCO ve MONSANTO firmaları tarafından değişik adlarla üretilir. Bu firmalar maleik anhidrit kopolimerlerini değişik maleik anhidrit/monomer oranlarında veya değişik maleik anhidrit türevleri içeren kopolimerler şeklinde üretirler [8]. Bu kopolimerlerin en önemlileri Stiren- maleik anhidrit kopolimerleri ve etilen maleik anhidrit kopolimerleridir [9]. MA kopolimerlerinin genel olarak otomotiv, optik ve tıp, ev eşyası, kağıt ve tekstil sanayisinde, ambalajlama maddeleri, deterjan ve yağ katkı maddesi ve yavaş geri kazanma formülasyonları gibi yerlerde kullanılır.

2.6.3. Maleik anhidrit'in graft kopolimerizasyonu

Maleik anhidrit veya maleik anhidrit kopolimerlerinin doymuş ve doymamış polimerlerle graft yapması, polarite, boyanabilme, hidrofiliklik gibi fizikokimyasal özellikleri geliştirmek için yapılır [4]. Anhidrit gruplar, ısı dayanıklılığını arttırmak ve çapraz bağ yapma fonksiyonu sağlayan özellikler vermek için kullanılabilir.

Plastik kimyasında maleik anhidritin grafting, vulkanizyon, oksijen dayanıklı maddeler elde etmek için yapılır. Maleik anhidrit ile graft olmuş polipropilenin sertliği, uzama ve çekme gerilimleri artar. Magnezyum oksit, daiminler ve metal içeren çapraz bağlı polimerlere kolaylıkla vulkanize olur. Bu çapraz bağlı maddeler,

yüksek sıcaklıkta yumuşarlar ve termal olarak kararlıdırlar [8]. Maleik anhidrit grafting'i Nylon-6 ile polipropilenin dağılılabirliğı sağlar.

2.7. Poli(N-İzopropil akrilamid)

Poli(N-izopropil akrilamid) [Poli(NIPAm)], sıcaklık ile tersinir çözünürlük özelliğı gösteren, suda çözünen bir polimerdir. Poli(NIPAm)'ın sıcaklığa bağı çözünürlüğünü gösteren en eski rapor 1963 yılında yayınlanmıştır. Sıcaklık artışı ile çözünürlüğün kademeli olarak azaldığı belirtilmiştir. Sulu çözeltisi, hidrofilik formdan hidrofobik forma ani bir geçiş gösterir, bu geçişin gerçekleştiğı sıcaklık yaklaşık 32 °C olarak tespit edilmiştir. Poli(NIPAm)'ın ani faz ayrılma özelliğı ilk olarak Scarpa ve arkadaşları tarafından 1967 yılında rapor edilmiştir. Poli(NIPAm), yüksek sıcaklıklarda yapıya bağı suyunu bırakır. Zincirler arasındaki hidrofobik etkileşimler artar. Hidrofobik yapıya neden olan poli(NIPAm) 'ın alkil gruplarıdır.

LCST değerinin altında kopolimer molekülleri su içinde uzamıştır. Nedeni tahminen çevredeki su molekülleri ve kopolimerin amid grupları arasında oluşan hidrojen bağlarıdır. Çözelti sıcaklığı LCST'ye ulaştığında veya geçtiğinde hidrojen bağları kırılır ve bağı su bırakılır. Polimer zincirler çözünür halka yapısından çözünmez yapıya dönüşürler. Bu özellik molekülün oldukça kompleks polaritesinden kaynaklanmaktadır. LCST sıcaklığının altında amid grupları hidrojen bağları vasıtasıyla su moleküllerini soğurur. LCST üzerinde hidrojen bağları kırılmaya başlar, polimer su moleküllerini iter ve çökme meydana gelir [10].

Poli(NIPAm)'a literatürde ilk olarak NIPAm monomerinin sentezi ve polimerizasyonu ile rastlanmıştır. O zamandan beri poli(NIPAm)'nın tek zincir, mikrojel, lateks, membran ve fiber formları, kimya, fizik, biyoloji, biyoteknoloji, eczacılık ve fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır.

Poli(NIPAm)'ın sentezlenmesinde kullanılan en yaygın yöntem organik ortamda (kloroform, methanol, benzen, tetrahidrofuran, dimetilformamid 1,4-dioksan vb.)

gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonları ve sulu ortamlarda gerçekleştirilen redoks polimerizasyonlarıdır. Başlatıcı olarak benzoil peroksit, 2,2-azobisisobütironitril (AIBN) kullanılmaktadır. Polimerizasyon sıcaklığı, 50-80 °C arasında değişmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Maleik anhidrit (MA): Merck (Almanya) firmasından sağlandı ve herhangi bir işleme tabii tutulmadı.

4-Vinilpiridin (4VP): Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından sağlandı ve herhangi bir işleme tabii tutulmadan kullanıldı.

N-İzopropil akrilamid (NIPAm): Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından sağlandı ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı.

2,2-Azobisisobütironitril (AIBN): Acros (Belçika) firmasından sağlandı ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı.

1,4-Dioksan: $M_w = 88,11 \text{ g/mol}$, e.n.=10-12 °C, k.n.= 98-102 °C, $d = 1,034 \text{ g/cm}^3$, $\geq 99,0$ saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı.

Toluen: Merck (Almanya) firmasından sağlandı ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı.

Metanol: Merck (Almanya) firmasından sağlandı ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı.

n-Hekzan: Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından sağlandı ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı.

Dietil eter: Merck (Almanya) firmasından sağlandı ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı.

N, N-Dimetil sülfoksit (DMSO): Merck (Almanya) firmasından sağlandı ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı.

Polimerlerin Analiz Yöntemleri:

Çizelge 3.1. Polimerlerin analiz yöntemleri

<u>Analiz veya Test Tipi</u>	<u>Analiz Yöntemi</u>
Kimyasal Analizler	Kütle Spektrometresi (MS) Gaz Kromatografisi (GC)
Spektroskopik Yöntemler	Infrared Spektroskopisi (IR) Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) Elektron Paramagnetik Rezonans Spektroskopisi (EPR)
X-Işını Difraksiyonu	X-Işını Difraksiyonu Analizleri
Mikroskopi	Işık Mikroskobu Elektron Mikroskobu Taramalı Elektron Mikroskobu
Termal Analizler	Diferansiyel Scanning Kalorimetre (DSC) Diferansiyel Termal Analizler (DTA) Termomekanik Analizler (TM)
Fiziksel Testler	Mekanik Özellikler Isıl (Termal) Özellikler Optik Özellikler Elektriksel Özellikler Reolojik Özellikler

3.1.2. Aletler ve cihazlar

Vakum etüvü

Sentezlenen homopolimerler, kopolimerler ve terpolimerler 100 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D-6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

Fourier transform infrared spektrometrisi (FTIR)

Sentezlenen homopolimerler, kopolimerler ve terpolimerlerin FTIR'ları saf KBr içinde disk hazırlanarak 25 °C'de Mattson-1000 Model spektrometre kullanılarak alındı.

Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-VIS)

Örneklerin optik özelliklerini incelemek amacıyla UV-Görünür bölge spektrumları, DMSO ve saf H₂O içerisinde 0,5 mg/10 ml derişiminde çözeltileri hazırlanarak Unicam UV2-100 Model UV-VIS Spektrofotometre ve Epson FX-870 Model yazıcı ile alındı.

Altın kaplama cihazı

Polimerlerin taramalı elektron mikroskopunda yüzey yapılarının incelenebilmesi için çelik staplara yapıştırılan örneklerin yüzeyi Polaron SC502 Sputter Coater Model altın kaplama cihazında 3 dakika süreyle altın kaplandı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Altın ile kaplanan örneklerin yüzey mikrografları değişik büyütme oranlarında, 10000 büyütme kapasitesine sahip olan JEOL JSM-6060LV Model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

Termogravimetrik analiz (TGA)

Örneklerin termal bozunma ve kütle kayıpları, 25-1000 °C sıcaklık aralığında ve N₂ atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında Shimadzu DTG-60/60H Model Simültane Diferansiyel Termal Gravimetre cihazı ile incelendi.

Diferansiyel termal analiz (DTA)

Örneklerin termal bozunmaları, 25-1000 °C sıcaklık aralığında ve N₂(g) atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında Shimadzu DTG-60/60H Model Simültane diferansiyel termal gravimetre cihazı ile incelendi.

Dinamik mekanik analiz (DMA)

Cihaz, viskoelastik malzemelerin uygulanan dalgalı gerilme veya genlemeye karşı gösterdiği karakteristik davranışları ölçmektedir. -150 °C ile 450 °C arasında değişen sıcaklıklarda, 5 Hz ile 1000 Hz arasında değişen frekanslarda, ± 0.1 mm ile ± 500 mm arasında değişen dinamik yerdeğiştirme mesafelerinde ve ± 0.1 N ile ± 100 N arasında uygulanabilen dinamik yük miktarlarında DMA Perkin-Elmer TA Q800 Model cihaz kullanıldı.

¹H- NMR spektrometresi

Örneklerin ¹H-NMR spektrumları, DMSO-*d*₆ içerisinde 0,5 mg/10 ml derişiminde çözeltileri hazırlanarak 27 °C’de Bruker Avance DPX400 Model NMR Spektrometre kullanılarak alındı.

¹³C-NMR spektrometresi

Örneklerin ¹³C-NMR spektrumları, DMSO-*d*₆ içerisinde 0,5 mg/10 ml derişiminde çözeltileri hazırlanarak 27 °C’de Bruker Avance DPX400 Model NMR Spektrometre kullanılarak alındı.

Elementel analiz

Polimer bileşimi hakkında bilgi edinmek amacı ile örneklerin element analizi LECO, CHNS-932 Model element analizi cihazı ile yapıldı.

X-ışını difraksiyonu (XRD)

Sentezlenen örneklerin toz X ışını kırınımı analizleri $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ aralığında CuK α ($\lambda=0,15418$ nm) radyasyon kaynağı kullanılarak Bruker AXS D8 Discover Model cihazı kullanılarak kaydedildi.

3.2. Deneysel Çalışma Basamakları

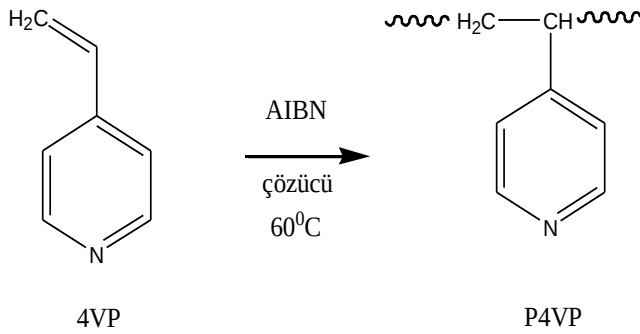
Çalışmada elde edilen sonuçlar üç alt bölümde incelendi.

*4-Vinilpiridin homopolimerlerinin elde edilmesi, karakterize edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi.

*(4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit) kopolimerlerinin elde edilmesi, karakterize edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi.

*(4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-Izopropil akrilamid) terpolimerlerinin elde edilmesi, karakterize edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi.

3.3. Poli (4VP) sentezi



Şekil 3.1. Poli(4VP)'nin sentez şeması

3.3.1. 1,4-Dioksan ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi

Polimerleşme 50 ml'lik sızdırmaz, geri soğutuculu ve termometreli cam polimerizasyon reaktörlerinde, reaktörlerin yerleştirildiği gliserin banyosunda sabit sıcaklıkta (± 1) gerçekleştirildi. Kullanılan ısıtıcı- karıştırıcı 150-1000 devir/dakika karıştırma hızı aralığında çalışabilen manyetik ısıtıcı karıştırıcıdır.

Poli(4VP) sentezi: 2 ml 4VP monomeri cam balona alındı.Üzerine 10 ml 1,4-dioksan eklendi. Daha sonra üzerine 0,020 g AIBN başlatıcısı eklendi. Tekrar üzerine 10 ml 1,4 dioksan eklendi. 2ml 4VP ilavesinden sonra üzerine 10 ml çözücü ilave edildi. Bu reaksiyonlar sırasında sabit basınç ve akış hızında 15 dakika kadar azot gazı geçirilerek reaktör ortamının oksijenden arındırılması sağlandı. Bu

polimerizasyonlarda polimerleşme sıcaklığı 60 °C'dir ve polimerleşme süresi 6, 12, 24, 36, 48 saat olarak değiştirildi.

Polimerin karışımdan ayrılması için metanol ilave edildi. Polimer sonra 40 ml dietileter ile ekstrakte edilerek homopolimerden safsızlıklar uzaklaştırıldı. Elde edilen homopolimer önce oda sıcaklığında daha sonra vakum etüvünde çözücüler tamamen uzaklaşincaya kadar kurutuldu.



Resim 3.1. Polimerlerin hazırlandığı deney düzeneği

Çizelge 3.2. Poli(4VP)'nin AIBN ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	AIBN MİKTARI (g)	1,4-DİOKSAN MİKTARI (ml)	METANOL MİKTARI (ml)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	6
2	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	12
3	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	24

Çizelge 3.2. (Devam) Poli(4VP)'nin AIBN ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları

4	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	36
5	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	48

*Sıcaklık 60 °C

3.3.2. 1,4-Dioksan ortamında Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi

P4VP homopolimerinin sentezinde başlatıcı olarak AIBN yerine benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak ve sıcaklık 80⁰C'ye ayarlanarak deneyler bölüm 3.3.1'de yer alan sistemdeki gibi yapıldı. Hazırlanan homopolimerde kullanılan 4VP, Bz₂O₂ (Benzoilperoksit), 1,4-dioksan, metanol ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.3'de verilmiştir

Çizelge 3.3. Poli(4VP)'nin Bz₂O₂ ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	Bz ₂ O ₂ MİKTARI (g)	1,4-Dioksan MİKTARI (ml)	METANOL MİKTARI (ml)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	24

*Sıcaklık 80⁰C

3.3.3. Toluen ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi:

P4VP homopolimerinin sentezinde çözücü olarak 1,4-dioksan yerine toluen kullanılarak deneyler Bölüm 3.3.1'de yer alan 1,4-dioksan çözücü sistemindeki gibi yapıldı. Hazırlanan homopolimerde kullanılan 4VP, AIBN, metanol ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. P4VP'in AIBN ve Toluen ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	AIBN MİKTARI (g)	TOLUEN MİKTARI (ml)	METANOL MİKTARI (ml)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	6
2	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	12
3	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	24
4	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	36
5	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	48

*Sıcaklık 60 °C

3.3.4. Toluen ortamında Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin) sentezi

P4VP homopolimerinin sentezinde çözücü olarak toluen, başlatıcı olarakta AIBN yerine benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak ve sıcaklık 80°C'ye ayarlanarak deneyler bölüm 3.3.1'de yer alan sistemdeki gibi yapıldı. Hazırlanan homopolimerde kullanılan 4VP, Bz₂O₂ toluen, metanol ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.5'de verilmiştir

Çizelge 3.5. P4VP'in Bz₂O₂ ve Toluen ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	Bz ₂ O ₂ MİKTARI (g)	TOLUEN MİKTARI (ml)	METANOL MİKTARI (ml)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	24

*Sıcaklık 80 °C

3.3.5. Metanol ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen P4VP sentezleri

P4VP homopolimerinin sentezinde çözücü olarak 1,4-dioksan yerine metanol kullanılarak deneyler Bölüm 3.3.1'deki 1,4-dioksan çözücü sistemindeki gibi yapıldı. Hazırlanan homopolimerde kullanılan 4VP, AIBN, metanol, n-hekzan ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.6'de verilmiştir.

Çizelge 3.6. P4VP'in AIBN ve metanol ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	AIBN MİKTARI (g)	METANOL MİKTARI (ml)	N-HEKZAN MİKTARI (ml)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	24

*Sıcaklık 60 °C

3.3.6. Metanol ortamında Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen P4VP sentezleri

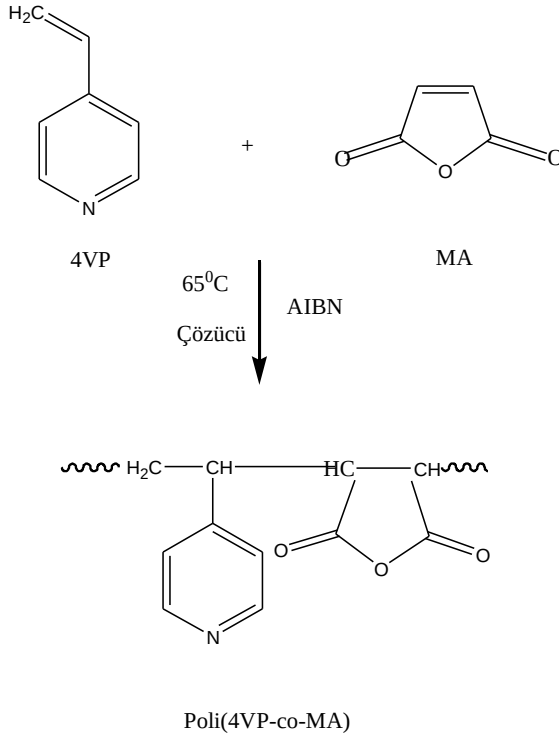
P4VP homopolimerinin sentezinde çözücü olarak metanol, başlatıcı olarak AIBN yerine benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak ve sıcaklık 80°C'ye ayarlanarak deneyler bölüm 3.3.1'de yer alan sistemdeki gibi yapıldı. Hazırlanan homopolimerde kullanılan 4VP, Bz₂O₂ (Benzoilperoksit), metanol, n-hekzan ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. P4VP'in Bz₂O₂ ve metanol ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	Bz ₂ O ₂ MİKTARI (g)	METANOL MİKTARI (ml)	N-Hekzan MİKTARI (ml)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	4,00	0,02	30,00	50,00	50,00	24

*Sıcaklık 80 °C

3.4. Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit) sentezi



Çözücü: 1,4-Dioksan, Metanol, Toluen

Şekil 3.2. Poli(4VP-co-MA)'nın sentez şeması

3.4.1. 1,4-Dioksan ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit) sentezi

Polimerleşme işlemi 50 ml'lik sızdırmaz, geri soğutuculu ve termometreli cam polimerizasyon reaktörlerinde, reaktörlerin yerleştirildiği gliserin banyosunda sabit sıcaklıkta (± 1) gerçekleştirildi. Kullanılan ısıtıcı- karıştırıcı 150-1000 devir/dakika karıştırma hızı aralığında çalışabilen manyetik ısıtıcı karıştırıcıdır.

Poli(4VP-co-MA) sentezi: 2 gram MA monomeri cam balona alındı. Üzerine 10 ml 1,4-dioksan ilave edildi. Daha sonra üzerine 1ml 4VP monomeri ilave edildi. Tekrar 10 ml çözücü ilavesi yapıldı. 0,02 gram AIBN başlatıcısı eklendi. 10 ml çözücü ilave edildi. 1 ml 4VP monomeri ilave edildi. Son kez 10 ml çözücü ilave edilerek reaktör

ortamının oksijenden arındırılması için yaklaşık 15 dakika boyunca azot gazı geçirilmesi sağlandı. Bu polimerizasyonlarda polimerleşme sıcaklığı 65 °C'dir ve polimerleşme süresi 6, 12, 24,36,48 saat olarak değiştirildi.

Polimerin ortamdan ayrılması için metanol ilave edildi. Polimer 40 ml dietileter ile ekstrakte edilerek kopolimerden safsızlıklar uzaklaştırıldı. Elde edilen kopolimer önce oda sıcaklığında daha sonra vakum etüvünde çözücüler tamamen uzaklaşmaya kadar kurutuldu.

Çizelge 3.8. Poli(4VP-co-MA)'nın AIBN ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	MA MİKTARI (g)	AIBN DERİŞİMİ (g)	1,4-DİOKSAN MİKTARI (ml)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	2,00	2,00	0,02	40,00	50,00	6
2	2,00	2,00	0,02	40,00	50,00	12
3	2,00	2,00	0,02	40,00	50,00	24
4	2,00	2,00	0,02	40,00	50,00	36
5	2,00	2,00	0,02	40,00	50,00	48

*Sıcaklık 65 °C

3.4.2. 1,4-Dioksan ortamında Benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit) sentezi

Poli(4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit) kopolimerinin sentezinde başlatıcı olarak AIBN yerine benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak ve sıcaklık 80°C'ye ayarlanarak deneyler bölüm 3.4.1.'de yer alan sistemdeki gibi yapıldı. Hazırlanan kopolimerde kullanılan 4VP, MA, Bz₂O₂, 1,4-dioksan, ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.9'de verilmiştir.

Çizelge 3.9. Poli(4VP-co-MA)'nın Bz₂O₂ ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	Bz ₂ O ₂ MİKTARI (g)	1,4-Dioksan MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	2,00	0,02	30,00	2,00	50,00	24

*Sıcaklık 80°C

3.4.3. Toluen ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4VP-co-MA) sentezi:

Poli(4VP-co-MA) kopolimerinin sentezinde çözücü olarak 1,4-dioksan yerine toluen kullanılarak deneyler Bölüm 3.4.1'de yer alan 1,4-dioksan çözücü sistemindeki gibi yapıldı. Hazırlanan kopolimerde kullanılan 4VP, MA, AIBN, ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.10'de verilmiştir.

Çizelge 3.10. Poli(4VP-co-MA)'ın AIBN ve Toluen ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	AIBN MİKTARI (g)	TOLUEN MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	2,00	0,02	40,00	2,00	50,00	6
2	2,00	0,02	40,00	2,00	50,00	12
3	2,00	0,02	40,00	2,00	50,00	24
4	2,00	0,02	40,00	2,00	50,00	36
5	2,00	0,02	40,00	2,00	50,00	48

*Sıcaklık 65 °C

3.4.4. Toluen ortamında Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit) sentezi

P(4VP-co-MA) kopolimerinin sentezinde çözücü olarak toluen, başlatıcı olarakta AIBN yerine benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak ve sıcaklık 80⁰C'ye ayarlanarak deneyler bölüm 3.4.1.'de yer alan sistemdeki gibi yapıldı. Hazırlanan kopolimerde kullanılan 4VP, Bz₂O₂ , MA, toluen ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.11'de verilmiştir

Çizelge 3.11. Poli(4VP-co-MA)'in Bz₂O₂ ve Toluen ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	Bz ₂ O ₂ MİKTARI (g)	TOLUEN MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	2,00	0,02	40,00	2,00	50,00	24

*Sıcaklık 80 °C

3.4.5. Metanol ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli(4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit) sentezleri

P(4VP-co-MA) kopolimerinin sentezinde çözücü olarak 1,4-dioksan yerine metanol kullanılarak deneyler Bölüm 3.4.1'deki 1,4-dioksan çözücü sistemindeki gibi yapıldı. Hazırlanan kopolimerde kullanılan 4VP, AIBN, MA, metanol ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Poli(4VP-co-MA)'in AIBN ve metanol ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	AIBN MİKTARI (g)	METANOL MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	2,00	0,02	40,00	2,00	50,00	24

3.4.6. Metanol ortamında Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli(4Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit) sentezleri

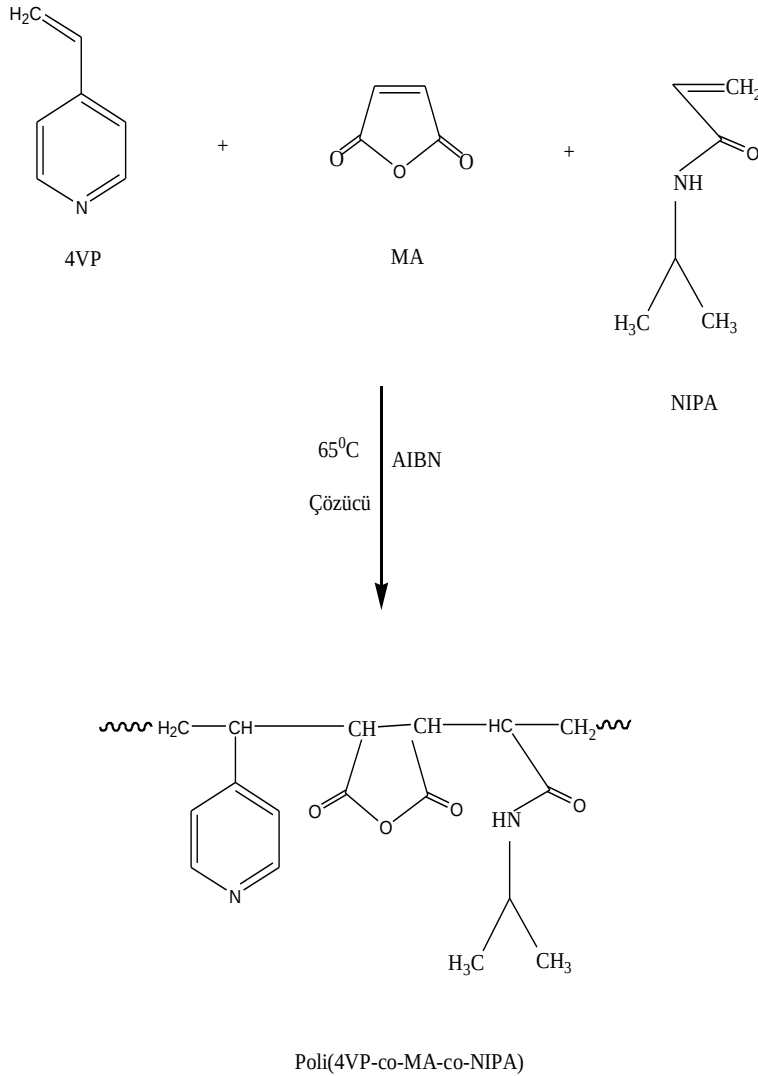
Poli(4VP-co-MA) kopolimerinin sentezinde çözücü olarak metanol, başlatıcı olarak AIBN yerine benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak ve sıcaklık 80⁰C'ye ayarlanarak deneyler bölüm 3.4.1'de yer alan sistemdeki gibi yapıldı. Hazırlanan kopolimerde kullanılan 4VP, Bz₂O₂ , metanol, MA ve dietil eter miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.13'de verilmiştir

Çizelge 3.13. Poli(4VP-co-MA)'in Bz₂O₂ ve metanol ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	Bz ₂ O ₂ MİKTARI (g)	METANOL MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	DİETİL ETER MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	2,00	0,02	40,00	2,00	50,00	24

*Sıcaklık 80 °C

3.5. Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropilakrilamid) sentezi



Şekil 3.1. Poli (4VP-co-MA-co-NIPAm)’ın sentez şeması

3.5.1. 1,4-Dioksan ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropilakrilamid) sentezi

Polimerleşme işlemi 50 ml’lik sızdırmaz, geri soğutuculu ve termometreli cam polimerizasyon reaktörlerinde, reaktörlerin yerleştirildiği gliserin banyosunda sabit sıcaklıkta (± 1) gerçekleştirildi. Kullanılan ısıtıcı- karıştırıcı 150-1000 devir/dakika karıştırma hızı aralığında çalışabilen manyetik ısıtıcı karıştırıcıdır.

Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) sentezi şu şekilde yapıldı: 2 gram MA monomeri önce 10 ml 1,4-dioksan içerisinde çözüldü. Daha sonra üzerine 1ml 4VP, 10 ml çözücü, 1gram NIPAm monomerleri, 10 ml çözücü ve 0,0200 gram AIBN başlatıcısı, 10ml çözücü sırasıyla eklendi. Bu reaksiyonlar sırasında sabit basınç ve akış hızında yaklaşık 15 dakika azot gazı geçirilerek reaktör ortamının oksijenden arındırılması sağlandı. Bu polimerizasyonlarda polimerleşme sıcaklığı 65 °C'dir ve polimerleşme süresi 6, 12, 24, 36, 48 saat olarak değiştirildi.

Polimerin ortamdan ayrılması için metanol ilave edildi. Polimer 40 ml dietileter ile ekstrakte edilerek terpolimerden safsızlıklar uzaklaştırıldı. Elde edilen terpolimer önce oda sıcaklığında daha sonra vakum etüvünde çözücüler tamamen uzaklaşmaya kadar kurutuldu.

Çizelge 3.14. Poli (4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın AIBN ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	MA DERİŞİMİ (g)	4VP DERİŞİMİ (ml)	NIPAm DERİŞİMİ (g)	AIBN DERİŞİMİ (g)	1,4-DİOKSAN MİKTARI (ml)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	2,00	1	1,00	0,0200	40,00	6
2	2,00	1	1,00	0,0200	40,00	12
3	2,00	1	1,00	0,0200	40,00	24
4	2,00	1	1,00	0,0200	40,00	36
5	2,00	1	1,00	0,0200	40,00	48

*Sıcaklık 65 °C

3.5.2. 1,4-Dioksan ortamında Benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropilakrilamid) sentezi

Poli(4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropil akrilamid) terpolimerinin sentezinde başlatıcı olarak AIBN yerine benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak ve

sıcaklık 80⁰C'ye ayarlanarak deneyler bölüm 3.5.1'de yer alan sistemdeki gibi yapıldı. Hazırlanan terpolimerde kullanılan 4VP, MA, NIPAm, Bz₂O₂ ve 1,4-dioksan miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.15'de verilmiştir

Çizelge 3.15. Poli (4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın Bz₂O₂ ve 1,4-Dioksan ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	Bz ₂ O ₂ MİKTARI (g)	1,4-DİOKSAN MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	NIPAm MİKTARI (g)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	1,00	0,02	40,00	2,00	1,00	24

*Sıcaklık 80⁰C

3.5.3. Toluen ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropilakrilamid) sentezi

Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) terpolimerinin sentezinde çözücü olarak 1,4-dioksan yerine toluen kullanılarak deneyler Bölüm 3.5.1'de yer alan 1,4-dioksan çözücü sistemindeki gibi yapıldı. Hazırlanan terpolimerde kullanılan 4VP, MA, NIPAm ve AIBN miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge3.16 'de verilmiştir.

Çizelge 3.16. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın AIBN ve Toluen ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	AIBN MİKTARI (g)	TOLUEN MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	NIPAm MİKTARI (g)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	1,00	0,02	40,00	2,00	1,00	6
2	1,00	0,02	40,00	2,00	1,00	12
3	1,00	0,02	40,00	2,00	1,00	24
4	1,00	0,02	40,00	2,00	1,00	36
5	1,00	0,02	40,00	2,00	1,00	48

3.5.4. Toluen ortamında Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropilakrilamid) sentezi

P(4VP-co-MA-co-NIPAm) terpolimerinin sentezinde çözücü olarak toluen, başlatıcı olarakta AIBN yerine benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak ve sıcaklık 80 °C'ye ayarlanarak deneyler bölüm 3.5.1'de yer alan sistemdeki gibi yapıldı. Hazırlanan terpolimerde kullanılan 4VP, Bz₂O₂, MA, NIPAm ve toluen ve miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.17'de verilmiştir

Çizelge 3.17. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'in Bz₂O₂ ve Toluen ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	Bz ₂ O ₂ MİKTARI (g)	TOLUEN MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	NIPAm MİKTARI (g)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	1,00	0,02	40,00	2,00	1,00	24

*Sıcaklık 80 °C

3.5.5. Metanol ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropilakrilamid) sentezi

P(4VP-co-MA-co-NIPAm) terpolimerinin sentezinde çözücü olarak 1,4-dioksan yerine metanol kullanılarak deneyler Bölüm 3.5.1'deki 1,4-dioksan çözücü sistemindeki gibi yapıldı. Hazırlanan terpolimerde kullanılan 4VP, AIBN, MA, NIPAm ve metanol miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.18'de verilmiştir.

Çizelge 3.18. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'in AIBN ve metanol ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	AIBN MİKTARI (g)	METANOL MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	NIPAm MİKTARI (g)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	1,00	0,02	40,00	2,00	1,00	24

*Sıcaklık 65 °C

3.5.6. Metanol ortamında Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen Poli (4-Vinilpiridin-co-Maleik anhidrit-co-N-İzopropilakrilamid) sentezi

P(4VP-co-MA-co-NIPAm) terpolimerinin sentezinde çözücü olarak metanol, başlatıcı olarak AIBN yerine benzoilperoksit başlatıcısı kullanılarak ve sıcaklık 80°C'ye ayarlanarak deneyler bölüm 3.5.1.'de yer alan sistemdeki gibi yapıldı. Hazırlanan kopolimerde kullanılan 4VP, Bz₂O₂, metanol, MA ve NIPAm miktarları ile reaksiyon süreleri Çizelge 3.19'de verilmiştir

Çizelge 3.19. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'in Bz₂O₂ ve metanol ortamındaki sentez koşulları

DENEY NO	4VP DERİŞİMİ (ml)	Bz ₂ O ₂ MİKTARI (g)	METANOL MİKTARI (ml)	MA MİKTARI (g)	NIPAm MİKTARI (g)	REAKSİYON SÜRESİ (SAAT)
1	1,00	0,02	40,00	2,00	1,00	24

*Sıcaklık 80 °C

3.6. Poli(4VP-co-MA) Kopolimerinin Kompozisyonunun Belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerlerin C, H, ve N içerikleri CHNS-932 model LECO Elemental Analiz cihazı kullanılarak belirlendi. 4VP ve MA monomer birimlerinin mol oranları elemental analiz verileri sonucu elde edilen N'un % miktarı aşağıdaki Eşitlik 3.1'den hesaplanmıştır [11].

$$m_1 = M_2 / [(A_N/B) - \Delta M/100] \quad (3.1)$$

Eşitlikte m_1 , 4VP monomer mol oranı; M_2 , maleik anhidritin molekül kütlesi; A_N , azotun atom kütlesi; B ise kopolimerlerdeki % azot içeriğini göstermektedir. $\Delta M = M_1 - M_2$ (M_1 , 4VP monomerinin molekül kütlesidir)

3.7. Çözünürlük Testleri

Polimerlerin çözünürlük testleri, 25 °C'de çeşitli çözücü ortamlarında yapıldı. Polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri Çizelge 3.20'de verilmiştir. Kullanılan çözücülerin özellikleri Bölüm 3.1.1'de verildi. Çizelge'de, çözünenler için (+), çözünmeyenler için (-) ve kısmen çözünenler için (±) işaretleri kullanıldı.

Çizelge 3.20. Polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri

Deney No	Polimer	DMS O	DM F	Etanol	1,4-Dioksan	TH F	H ₂ O *	Metanol	CH ₂ Cl ₂	Kloroform
1	P4VP	+	+	+	-	-	±	+	+	+
2	P4VP	+	+	+	-	-	±	+	+	+
3	P4VP	+	+	+	-	±	±	+	+	+
4	P4VP	+	±	+	-	-	±	+	+	+

Çizelge 3.20. (Devam) Polimerlerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri

5	P4VP	+	+	+	-	-	±	+	+	+
6	P4VP	+	+	+	-	-	±	+	+	+
7	Poli(4VP-co-MA)	+	+	±	-	±	+	±	±	±
8	Poli(4VP-co-MA)	+	+	±	-	-	+	+	-	-
9	Poli(4VP-co-MA)	+	-	-	-	-	+	±	-	±
10	Poli(4VP-co-MA)	+	±	-	-	-	+	+	-	±
11	Poli(4VP-co-MA)	+	+	+	±	±	-	+	±	+
12	Poli(4VP-co-MA)	±	±	-	-	-	+	±	-	-
13	Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	+	+	+	-	-	+	±	-	±
14	Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	+	+	±	-	-	+	±	-	-
15	Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	+	±	+	-	-	+	+	-	-
16	Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	+	+	±	-	-	+	±	-	±
17	Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	+	+	+	±	±	±	+	+	+
18	Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	+	-	+	-	-	+	+	-	-

*Deiyonize H₂O

3.8. Polimerlerin Verimi

Polimerlerin yüzde verimi, Eş. 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%verim = 100 \frac{E_{polimer}}{T_{madde}} \quad (3.2)$$

Eşitlikte $E_{polimer}$, elde edilen polimer miktarı; T_{madde} , başlangıçta reaksiyona giren maddelerin toplam miktarıdır.

3.9. Polimerlerdeki Kristal Düzlemler Arasındaki Uzaklıkların ve Kristal Oranlarının Hesaplanması

Polimerlerdeki kristal düzlemler arasındaki uzaklıklar (d aralıkları) Eş. 3.3 (Bragg eşitliği) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

Burada, λ , x-ışınının dalga boyu; d , kristal düzlemler arasındaki uzaklık; n , bir tam sayıdır.

Polimerlerin kristal oranları aşağıda verilen Eş. 3.4 ile hesaplanmıştır.

$$X_k = \frac{I_k}{I_k + I_a} \quad (3.4)$$

Eşitlikte, X_k , polimerlerdeki kristal oranı; I_k , kristal bölgelerin alanı; I_a , amorf bölgelerin alanıdır.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Polimerlerin Verimi ve Kullanılan Çözücünün Etkisi

Farklı organik çözücüler kullanılarak polimerizasyon ve polimer verimi üzerine çözücünün etkisi araştırıldı. Çözücünün polar, apolar, protik veya aprotik olması polimerleşme mekanizmasını ve polimer verimini etkilemektedir. Ayrıca çözücünün polar ve protik olması durumunda reaksiyon ortamına vereceği donör sayısı da önemlidir. Çözücülerin donör sayısı (DN) ve elektron verme özelliği, zincir büyüme basamağında monomerin hızını ve reaktivitesini etkilemektedir.

P4VP polimerinin verim eldesi iki farklı organik çözücü ortamında incelendi. Çözücü olarak polar, toluen (DN=3) ile polar ve protik, 1,4-dioksan (DN=18) seçildi. Bu ortamlarda elde edilen homopolimerlerin verimi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı çözücü ortamında sentezlenen Poli(4VP)’nin verimi

POLİMERLER	ÇÖZÜCÜ TÜRÜ	SENTEZ SÜRESİ (SAAT)	VERİM (%)
Poli(4VP)	1,4-Dioksan	24	55,23
Poli(4VP)	Toluen	24	26,96

Çizelgeden görüldüğü gibi en yüksek verim 1,4-dioksan çözücüsü kullanılarak sentezlenen homopolimerde gözlenmiştir. Bunun nedeni polar olan 4VP’ nin toluene göre daha polar olan 1,4-dioksan çözücüsünde daha iyi çözünmesi olabilir.

Poli(4VP-co-MA) sentezi üç farklı organik çözücü ortamında yapıldı. Çözücü olarak polar 1,4-dioksan (DN:18), polar toluen (DN:3) ve polar metanol (DN:19) seçildi. Bu ortamlarda elde edilen kopolimerlerin verimi Çizelge 4.2’de verildi.

Çizelge 4.2. Farklı çözücü ortamında sentezlenen Poli(4VP-co-MA)'nin verimi

POLİMERLER	ÇÖZÜCÜ TÜRÜ	SENTEZ SÜRESİ (SAAT)	VERİM (%)
Poli(4VP-co-MA)	1,4-Dioksan	24	72,98
Poli(4VP-co-MA)	Toluen	24	69,60
Poli(4VP-co-MA)	Metanol	24	38,43

Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi, kopolimerler en yüksek verimle 1,4-dioksan ortamında elde edildi. Toluen ortamında daha düşük verimle, metanolde ise en az verimle elde edildi. 1,4-dioksan'da yüksek verimle elde edilmesinin sebebi; MA monomerinin 1,4- dioksan ortamında tolue ve metanol ortamlarına göre daha iyi çözünmesi olabilir. 1,4- dioksan ortamındaki verimin metanol ortamındaki verimden daha yüksek olmasının bir diğer nedeni polimerizasyon sıcaklığı olan 65 °C' nin, metanol'ün kaynama sıcaklığının üzerinde olmasıdır. 1,4-dioksan ve metanol ile oluşturulan kopolimerleşme tepkimesinde 1,4-dioksan'ın sıvı fazdaki mol kesri, metanol'ün sıvı fazdaki mol kesrinden daha fazladır. Çözelti fazında 1,4-dioksan miktarı daha fazla olduğundan MA monomeri daha iyi çözünmüş ve polimer verimi artmıştır. Çözelti fazında azalan metanol miktarı nedeniyle daha az MA monomeri çözündüğünden polimer verimi azalmıştır. 1,4-dioksan ile yapılan deneyler tam homojenlik sağladığı halde, metanol ile yapılan deneylerde heterojen bir faz gözlenmiştir. Bu da yukarıdaki açıklamayı desteklemektedir. Bu durum polimer verimini etkileyen önemli bir faktördür.

Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) sentezi 1,4-dioksan, tolue ve metanol ortamında yapıldı. En yüksek verim 1,4-dioksan ortamında elde edildi (Çizelge 4.3). 1,4-dioksan ortamında yüksek verimle terpolimer elde edilmesinin nedeni MA ve NIPAm birimlerinin 1,4-dioksan ortamında iyi çözünmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.3. Farklı çözücü ortamında sentezlenen Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'nin verimi

POLİMERLER	ÇÖZÜCÜ TÜRÜ	SENTEZ SÜRESİ (SAAT)	VERİM (%)
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	1,4-Dioksan	24	71,80
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	Toluen	24	59,58
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	Metanol	24	34,23

Poli (4VP), Poli (4VP-co-MA), Poli (4VP-co-MA-co-NIPAm) sentezleri Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak da gerçekleştirildi. Farklı başlatıcı kullanılarak sentezlenen polimerlerin verimleri şu şekildedir.

Çizelge 4.4 Toluen çözücüsünde farklı başlatıcılar kullanılarak sentezlenen polimerlerin verimi

BAŞLATICI	POLİMERLER	SENTEZ SÜRESİ (SAAT)	VERİM (%)
AIBN	Poli(4VP)	24	26,96
	Poli(4VP-co-MA)	24	69,60
	Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	24	59,58
Bz_2O_2	Poli(4VP)	24	6,35
	Poli(4VP-co-MA)	24	39,00
	Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	24	20,12

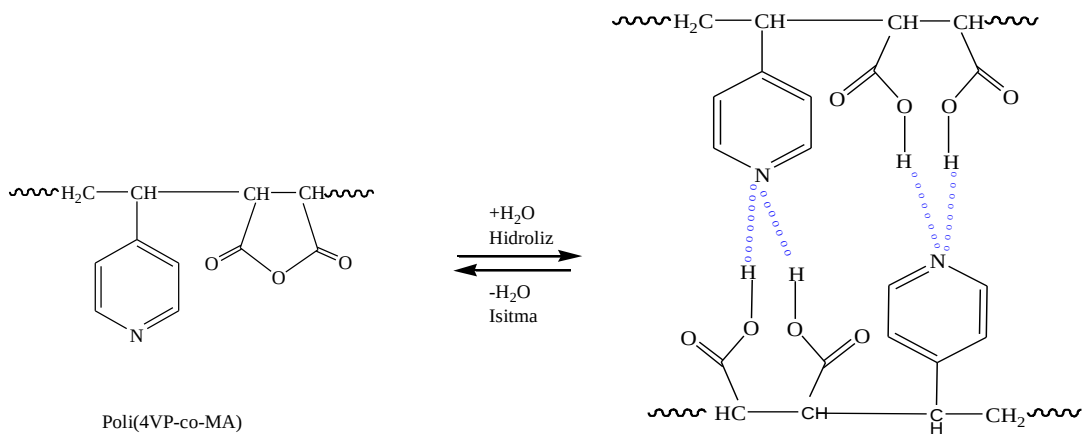
Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi en yüksek verim AIBN başlatıcısı kullanılarak elde edilmiştir. Çünkü AIBN, Bz_2O_2 'ya göre daha az enerji ile homolitik parçalanmaya uğrayan kimyasal bağ içerir.

Sonuç olarak polimerleşme sırasında kullanılan çözücü ve başlatıcı türü polimer veriminde oldukça önemli bir etkiye sahiptir.

4.2. Polimerlerdeki Hidrojen Bağı Etkisi

Literatürlerde yapılan çalışmalarda molekül kütlesi 150 000 g/mol olarak verilen örneklerin çözünürlükleriyle ilgili olarak ya hiç çözünmediği veya çok düşük oranda çözündüğü verilmektedir [12].Bizim sentezlediğimiz p(4VP) homopolimeri zorda olsa bir miktar çözünmüştür. Literatürdeki bilgi ile sentezlenen homopolimer karşılaştırıldığında; homopolimerin molekül kütlesinin 150 000 g/mol'den küçük olduğu söylenebilir.

Suda çözünen polimerler polielektrolit davranış sergilemektedir. Özellikle anhidrit birimi içeren polimerler suda çözünen diğer polimerlerden farklıdır. Bunun sebebi MA biriminin hidrolizi ile makromoleküllerin yan zincirleri ve karboksil grupları arasında güçlü hidrojen bağlarının oluşmasıdır. Polar moleküllerdeki hidrojen bağı sayısı arttıkça kristal yapı önem kazanmaktadır.[13]

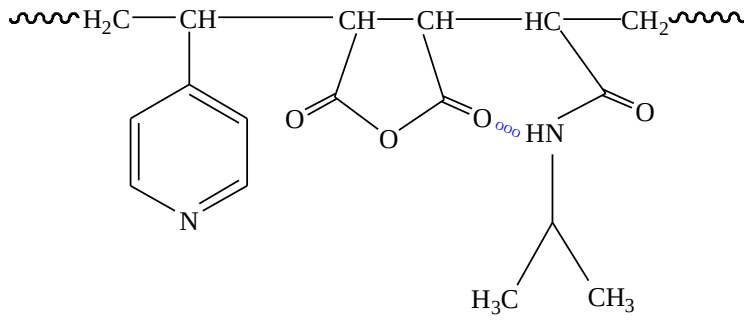


Şekil 4.1. Poli(4VP-co-MA)'daki H bağları

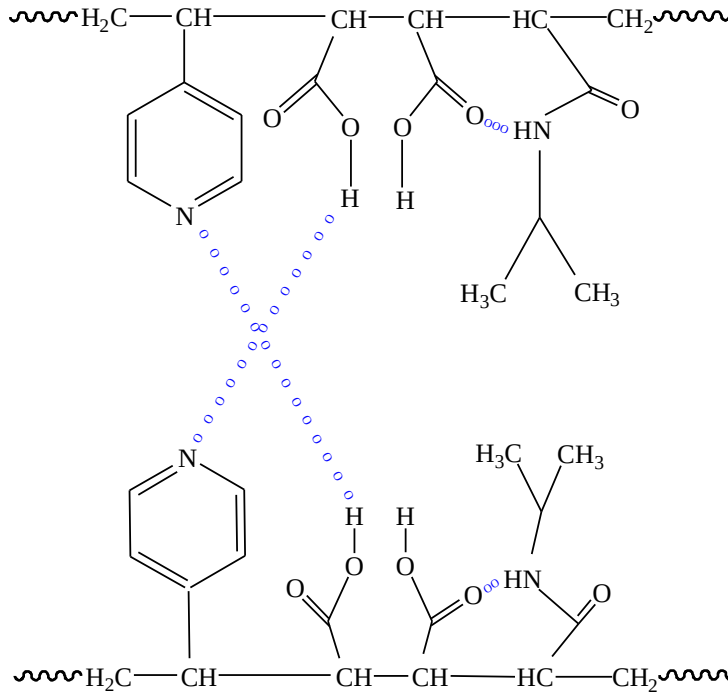
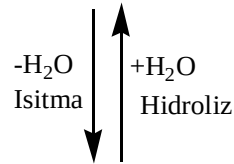
Poli(4VP-co-MA) kopolimerinin kristal oranı oldukça yüksek elde edildi. Kopolimer yapısına MA birimlerinin girmesiyle sulu çözeltide serbest karboksil grupları oluşur. Bu durum da kopolimerin sudaki çözünürlüğünü artırır.

Polimerler ısıtıldıklarında yapılarındaki su molekülleri uzaklaşmakta ve serbest karboksil grupları anhidrit birimlerine dönüşmektedir. [13]

Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) terpolimerinin kristal oranı oldukça yüksek elde edildi. Terpolimerin kristal oranı üzerinde moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları etkilidir. Ayrıca terpolimerin yapısında bulunan anhidrit birimlerinin sulu çözeltide serbest karboksil grupları oluşturması sudaki çözünürlüğü artırır.



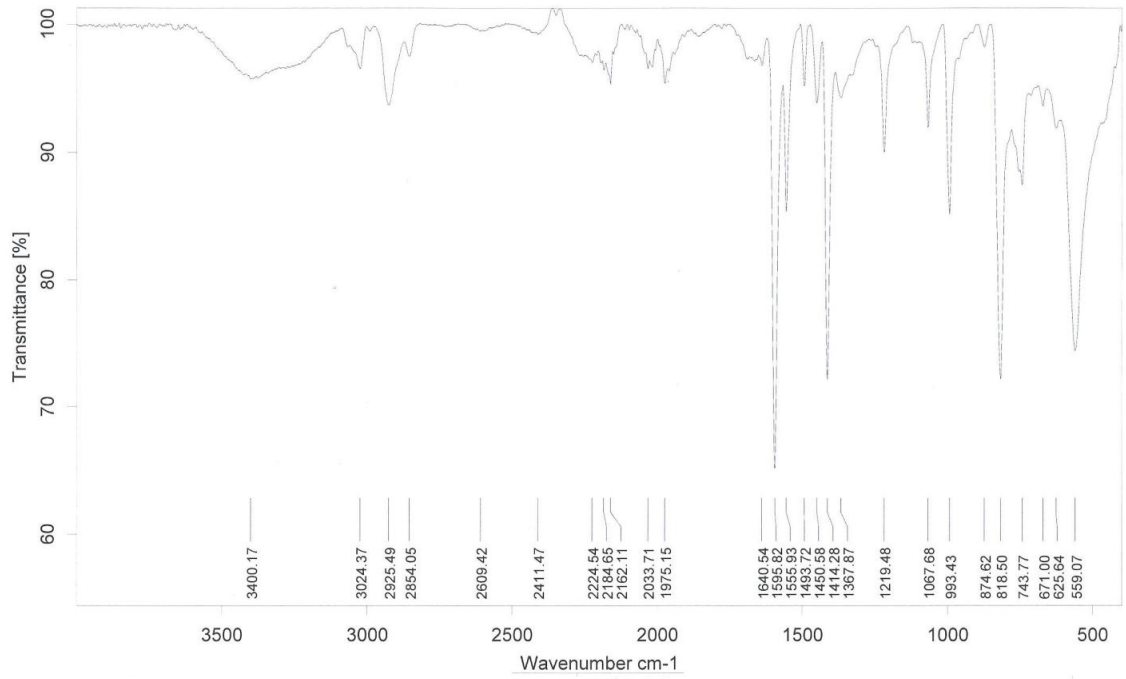
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)



Şekil 4.2.Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'daki molekül içi ve moleküller arası H-bağları

4.3. FTIR Analizi Sonuçları

Sentezlenen Poli(4VP), Poli(4VP-co-MA) ve Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın FTIR spektrumları aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.3. Dioksan çözücüsü ve AIBN kullanılarak sentezlenen Poli(4VP) 'nin FTIR spektrumu

Dioksan çözücüsü ve AIBN başlatıcısı kullanılarak sentezlenen P4VP homopolimerinin FTIR spektrumunda aşağıdaki değerlerde bandlar gözlemlendi:

3024 cm⁻¹ Aromatik C-H gerilmesi

2925 cm⁻¹ C-H ve CH₂ (ana zincirdeki) gerilmesi

1640 cm⁻¹ C=C (halkadaki) gerilmesi

1595 cm⁻¹ Aromatik C=C gerilmesi piki

1555 cm^{-1} Aromatik C=C gerilmesi piki

1493 cm^{-1} C-C gerilmesi piki

1450 cm^{-1} Aromatik C=C gerilmesi piki

1414 cm^{-1} Halka gerilmesi

1219 cm^{-1} C-H (halkadaki) düzlem içi eğilme ve C-N (halkadaki) gerilmesi

993 cm^{-1} C-H düzlem dışı eğilmesi

874 cm^{-1} Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi

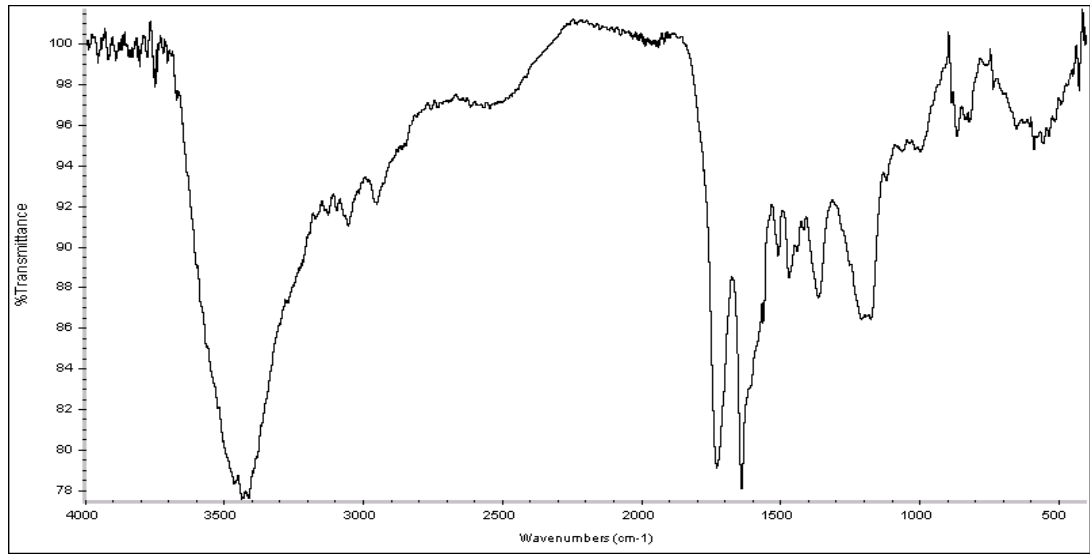
818 cm^{-1} Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi

743 cm^{-1} C-H düzlem dışı eğilme ve halkanın düzlem içi eğilmesi

671 cm^{-1} C-N gerilmesi ve halkanın düzlem dışı eğilmesi

3400 cm^{-1} de de pik gözlenmiştir. Bu pikin sentezlenen polimerin nem kapması sonucu oluştuğu düşünülebilir. Polimerin nem kapması sonucu FTIR spektrumunda O-H gerilmesi piki 3400 cm^{-1} de çıkmıştır.

Şekil 4.3’da görülen bandlar homopolimerleşmenin gerçekleştiğini ve P4VP’in oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. Dioksan çözücüsü ve AIBN kullanılarak sentezlenen Poli(4VP-co-MA)'nın FTIR spektrumu

Gözlenen pikler:

3010 cm^{-1} C-H ve CH_2 (ana zincirdeki) gerilmesi

1733 cm^{-1} C=O (anhidrit birimlerindeki) simetrik gerilme

1648 cm^{-1} C=O (anhidrit birimlerindeki) gerilmesi

1497 cm^{-1} C-C ve C=N gerilmesi

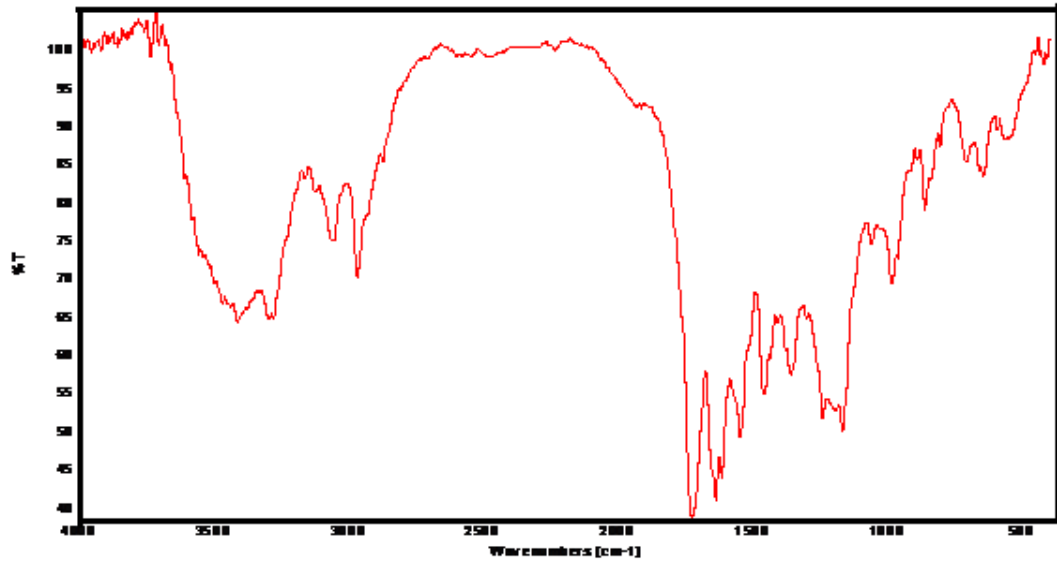
1464 cm^{-1} C-C ve C=N gerilmesi

1200 cm^{-1} C-O-C (anhidrit birimlerindeki) asimetrik gerilmesi

1050 cm^{-1} C-O-C simetrik gerilmesi

3400 cm^{-1} 'de de pik gözlenmiştir. Bu pikin FTIR ölçümü yapılırken kullanılan KBr' nin havadan nem kapması sonucu olduğu düşünülebilir. KBr' nin nem kapması sonucu FTIR spektrumunda O-H gerilmesi piki 3400 cm^{-1} 'de çıkmıştır.

Şekil 4.4’da görülen ve 1733 ve 1648 cm^{-1} ’deki $\text{C}=\text{O}$ grupları, 1200 cm^{-1} ’deki $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ bandı, MA’nın kopolimer yapısına katıldığını ve kopolimerleşmenin olduğunu göstermektedir [12, 13, 28].



Şekil 4.5. Dioksan çözücüsü ve AIBN başlatıcısı kullanılarak sentezlenen Poli(4VP-co-MA-NIPAm) terpolimerinin FTIR spektrumu

Gözlenen pikler:

3415 cm^{-1} N-H gerilmesi

3293 cm^{-1} İkincil amit N-H geniş bandının gerilmesi

3057 cm^{-1} İkincil amit N-H geniş bandının gerilmesi

2972 cm^{-1} İzopropil gruplarındaki ve C-H, CH_2 ve CH_3 gerilmesi

1733 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ (anhidrit birimlerindeki) simetrik gerilme

1643 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ (anhidrit birimlerindeki) gerilmesi

1615 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ (Amit I bandı) gerilmesi

1549 cm^{-1} C=O gerilmesi(Amit II bandı) gerilmesi

1460 cm^{-1} C-C ve C=N gerilmesi

1365 cm^{-1} CH₃ (izopropil grubunun) titreşimi

1248 cm^{-1} C-H (halkadaki) düzlem içi eğilme ve C-N (halkadaki) gerilmesi

1177 cm^{-1} C-O-C gerilmesi

1085 cm^{-1} N-H (-NH....O=C) eğilmesi

993 cm^{-1} C-C (ana zincirdeki) gerilmesi

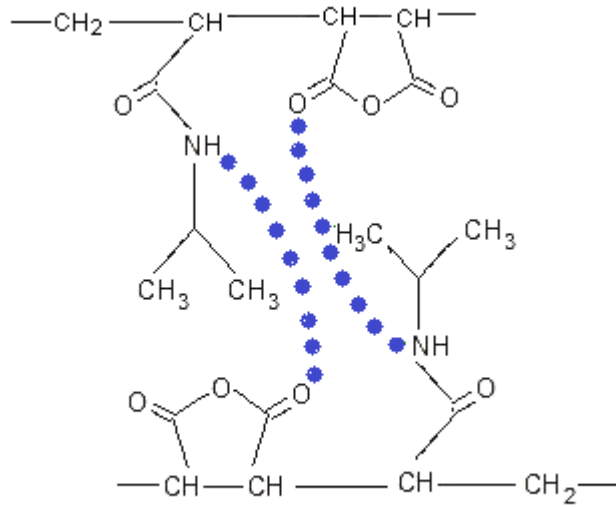
N-H titreşimi, 745 cm^{-1} ve C-H (anhidrit birimlerindeki) eğilmesi, 650-596 cm^{-1} dir (Şekil 4.5).

Terpolimere ait FTIR spektrumlarında, 4VP, MA ve NIPAm monomerlerine ait piklerin yanı sıra molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin oluştuğunu gösteren piklerinde bulunması bize yapı hakkında ve polimerleşme mekanizmasıyla ilgili bilgiler vermektedir.

Şekil 4.5’da görülen 3400 , 3293, 3057 cm^{-1} ’deki N-H bandları, 2972 cm^{-1} ’deki C-H, CH₂ ve CH₃ gruplarının pikleri, 1733, 1643 cm^{-1} ’deki C=O grupları, 1615 cm^{-1} ’deki amit (I) C=O bandı ve 1549 cm^{-1} ’deki amit (II) C=O bandı, 1177 cm^{-1} ’deki C-O-C bandı MA ve NIPAm’ın terpolimer yapısına katıldığını ve terpolimerleşmenin olduğunu göstermektedir.

Terpolimerin yapısında bulunan MA ve NIPAm monomerleri arasında H-bağı oluşabileceğinden FTIR spektrumunda belli bölgelerde pikler beklenmektedir. 1085 cm^{-1} ’de görülen N-H eğilmesi, -NH....O=C kompleksinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.5).

Şekil 4.6’den görüldüğü gibi, bu band makromoleküllerin NIPAm ve MA birimleri arasında moleküller arası H-bağı içeren bölümlerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın yapısındaki moleküller arası H bağları

Terpolimerin, kopolimerin ve homopolimerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında yapılarının birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Her bir spektrumda monomerlere ait pikler gözlenmiştir. Ayrıca kopolimer ve terpolimer yapısında bulunan MA ve NIPAm monomerleri, karakteristik piklerin yerlerini etkilemektedir. Bu sonuçlar P4VP, poli(4VP-co-MA) ve poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın radikalik polimerizasyonla elde edildiğini göstermektedir.

4.4. UV-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları

1,4-dioksan ve toluen ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak sentezlenen Poli(4VP)'nin, Poli(4VP-co-MA)'in ve Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın deiyonize su ve DMSO içerisinde 0,5 mg/10 ml'lik derişimlerde çözeltileri hazırlanarak UV-görünür bölge spektrumları alındı. (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Polimerlerin deiyonize H₂O ve DMSO çözücülerindeki $\lambda_{\max}$ (nm) değerleri (a)1,4-Dioksan çözücüsünde sentezlenen polimerler (b)Toluen ortamında sentezlenen polimerler

POLİMER	DEİYONİZE SU	DMSO
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)
(a) Poli(4VP)	245	266
(a) Poli(4VP-co-MA)	-	261
(a) Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	-	271
(b) Poli(4VP)	254	264
(b) Poli(4VP-co-MA)	253	258
(b) Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	-	268

Çözücünün cinsi, polimerin yapısını ve polimerdeki elektronik geçişleri etkilemektedir. Kullanılan çözücünün polar, apolar, protik veya aprotik olması sonucunda ortama vereceği elektron sayısı farklı olacaktır. Bunun sonucunda polimerin $\lambda_{\max}$ değerleri üzerinde batokromik (kırmızıya kayma) ya da hipsokromik (maviye kayma) etkiye neden olmaktadır.

Spektrumların alındığı çözücü ortamı değiştikçe homopolimerin $\lambda_{\max}$ değerleri de değişmiştir. Homopolimer yapısındaki C=C ve C=N gruplarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen $\lambda_{\max}$ değerleri DMSO'da 266 nm iken, deiyonize H₂O'da 245 nm'dir. DMSO'da hazırlanan çözeltilerin $\lambda_{\max}$ değerleri deiyonize H₂O'da hazırlananlara göre 21 nm daha yüksek dalga boyunda gözlenmiştir.

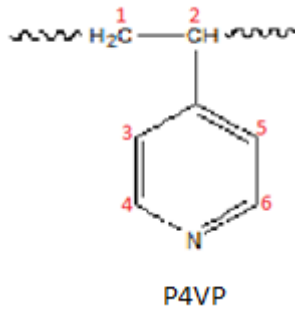
Kopolimer yapısındaki anhidrit birimine ait C=O gruplarının $n \rightarrow \Pi^*$ geçişlerine karşılık gelen $\lambda_{\max}$ değerleri DMSO'da 261 nm olarak ölçülmüştür.

Terpolimer yapısındaki anhidrit birimine ve NIPAm birimine ait C=O gruplarının $n \rightarrow \Pi^*$ geçişlerine karşılık gelen $\lambda_{\max}$ değerleri DMSO'da 271 nm ' dir.

DMSO'da hazırlanan polimer çözeltilerinin λ_{max} değerleri deiyonize H_2O 'da hazırlanan polimer çözeltilerinden daha yüksek dalga boyunda gözlenmiştir. Bunun nedeni, donör sayısı H_2O 'dan yüksek olan DMSO'nun çözelti ortamına elektron vererek batokromik etki yapmasıdır.

Sonuçlar FTIR analizleri ile uyumludur.

4.5. ^1H -NMR Sonuçları



Şekil 4.7. P4VP yapısındaki H atomlarının numaralandırılmış gösterimi

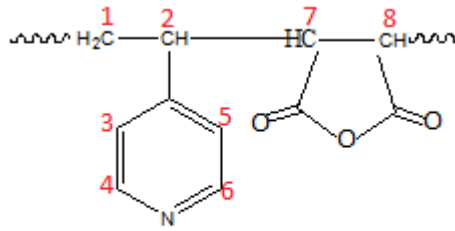
P4VP'in DMSO-d_6 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (δ):

Ana zincirdeki metilen ($-\text{CH}_2$) protonları 1,99-2,04 ppm arasında çoklu ve 2H (1) olarak,

Ana zincirdeki metin ($-\text{CH}$) protonu 2,48-3,62 ppm arasında ve 1H (2) olarak, Ana zincirdeki metin ($-\text{CH}$) protonu 3,09 ppm ve 1H (2) olarak,

Piridin halkasının metin ($-\text{CH}$) protonları 6,47-7,36-ppm arasında ve 4H (3, 4, 5, 6) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.10).

Şekil 4.10'da görülen bu karakteristik pikler homopolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



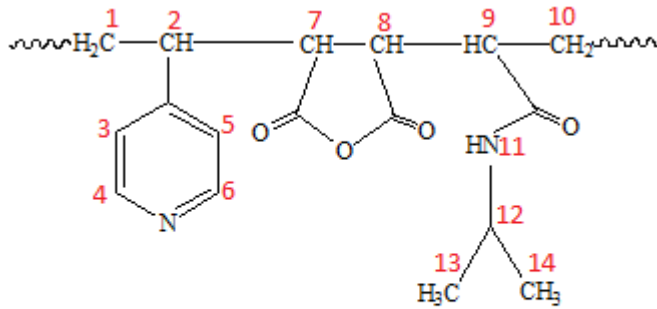
Poli(4VP-co-MA)

Şekil 4.8. Poli(4VP-co-MA) yapısındaki H atomlarının numaralandırılmış gösterimi

Poli(4VP-co-MA) ın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (δ):

- Ana zincirdeki metilen (-CH₂) protonları 2,09-2,21 ppm arasında çoklu ve 2H (1) olarak,
- Ana zincirdeki metin (-CH) protonu 2,56-4,02 ppm arasında ve 1H (2) olarak,
- Ana zincirde bulunan metin (-CH) protonları (anhidrit birimleri için) 4,18-4,45 ppm arasında ve 2H (7, 8) olarak,
- Piridin halkasının metin (-CH) protonları 6,86-8,30 ppm arasında ve 4H (3, 4, 5, 6) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.10).

Poli(4VP-co-MA)'nın ¹H NMR spektrumunda 4VP monomerine ait piklerin yanında 4,18-4,45 ppm arasında görülen metin (-CH) protonları MA monomerinin kopolimer yapısına katıldığını göstermektedir. MA monomeri kopolimer yapısına katılmasıyla 4VP monomerine ait pikleri düşük alana kaydırmıştır.



Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)

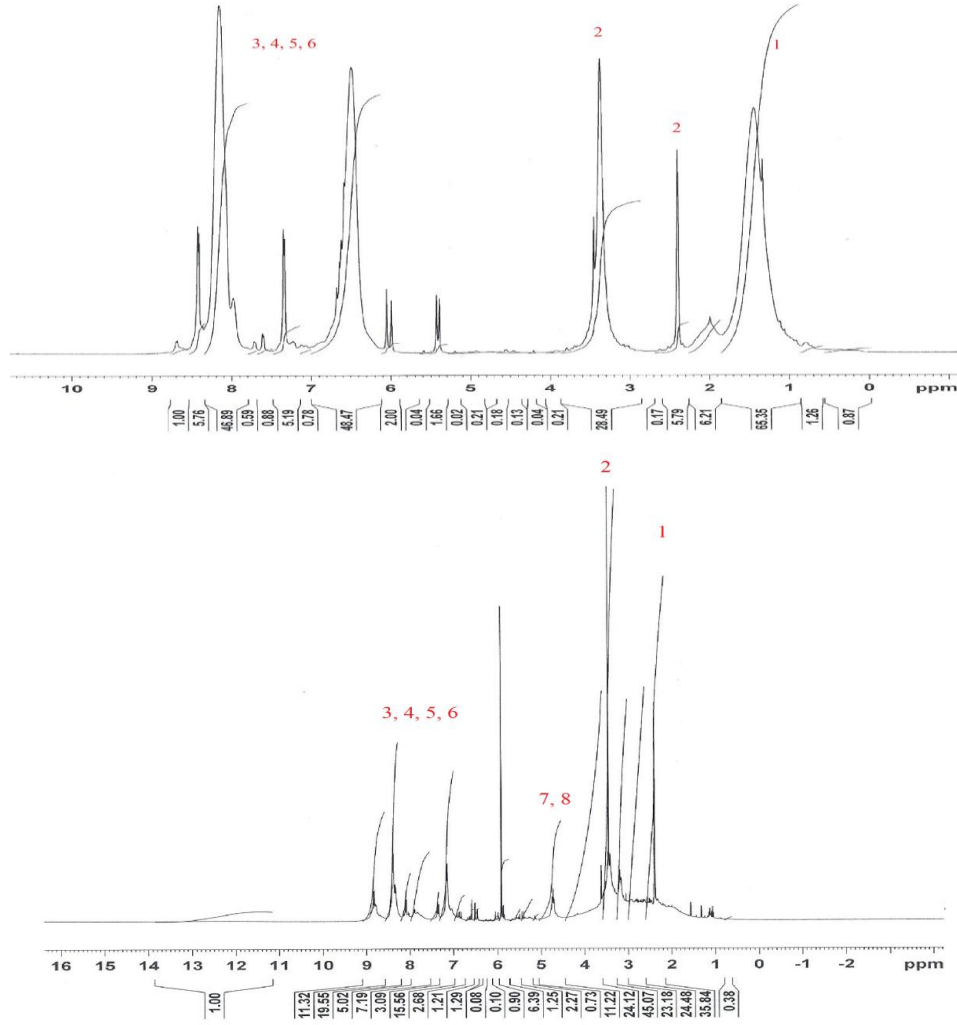
Şekil 4.9. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) yapısındaki H atomlarının numaralandırılmış gösterimi

Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) ın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (δ):

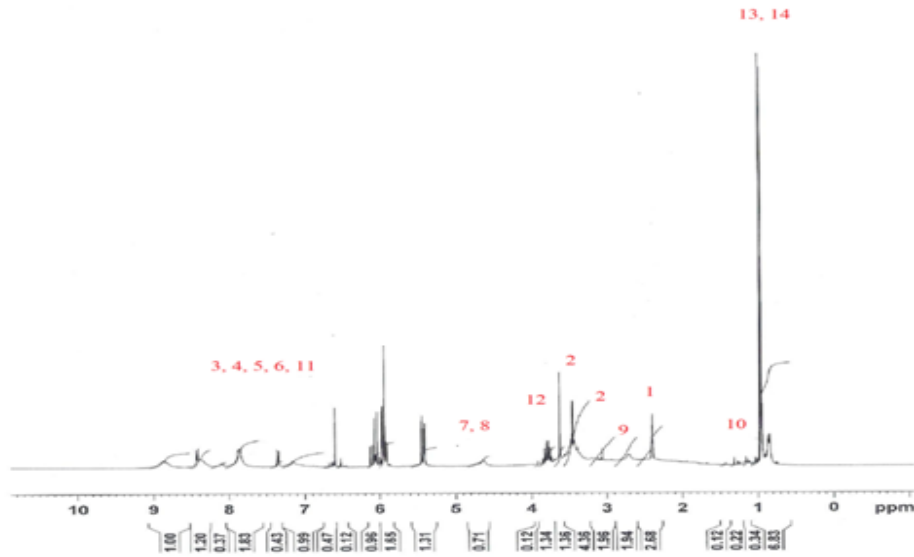
- İzopropil grubunun metil ($-CH_3$) protonları 0,78-1,39 ppm ve 6H (13, 14) olarak,
- Ana zincirdeki metilen ($-CH_2$) protonları (N-izopropil akrilamid için) 1,39-1,78 ppm arasında ve 2H (10) olarak,
- Ana zincirdeki metin ($-CH$) protonları (N-izopropil akrilamid ve piridin halkası için) 2,31-2,89 ppm arasında çoklu ve 2H (2, 9) olarak,
- Ana zincirdeki metin ($-CH$) protonu 3,20-4,22 ppm arasında ve 1H (2) olarak,
- İzopropil grubunun metin ($-CH$) protonu 3,88 ppm ve 1H (12) olarak,
- Ana zincirde bulunan metin ($-CH$) protonları (anhidrit birimleri için) 4,30-4,55 ppm arasında ve 2H (7,8) olarak,
- Piridin halkasının metin ($-CH$) protonları ve amitin ($-NH$) protonları 7,43-9,52 ppm arasında ve 5H (3, 4, 5, 6, 11) olarak gözlenmiştir (Şekil 4.10).

Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 4VP, MA ve NIPAm monomerlerine ait karakteristik pikler gözlenmiştir. 0,78-1,39 ppm arasında metil ($-CH_3$) protonları, 1,39-1,78 ppm arasında metilen ($-CH_2$) protonları, 3,88

ppm'de metin (-CH) protonu NIPAm'ın terpolimer yapısına katıldığını göstermektedir.

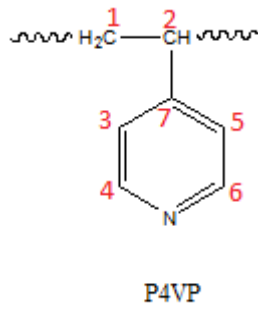


Şekil 4.10. Polimerlerin DMSO-d_6 çözeltisindeki ^1H -NMR spektrumları



Şekil 4.10. (Devam) Polimerlerin DMSO-d₆ çözeltisindeki ¹H -NMR spektrumları

4.6. ¹³C-NMR Sonuçları

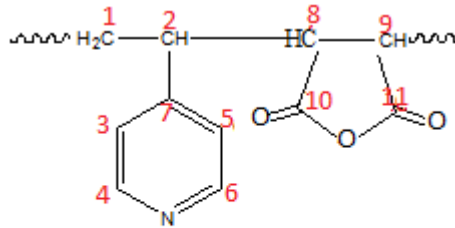


Şekil 4.11. P4VP yapısındaki C atomlarının numaralandırılmış gösterimi

P4VP'in DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (δ):

- Ana zincirdeki metilen (-CH₂) karbonları (1) 27,12 ppm,
- Ana zincirdeki metin (-CH) karbonu (2) 61,76 ppm ve
- Piridin halkasının metin (-CH) karbonları (3, 4, 5, 6, 7) 112,04-142,85 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 4.14).

P4VP'in spektrumunda gözlenen pikler homopolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



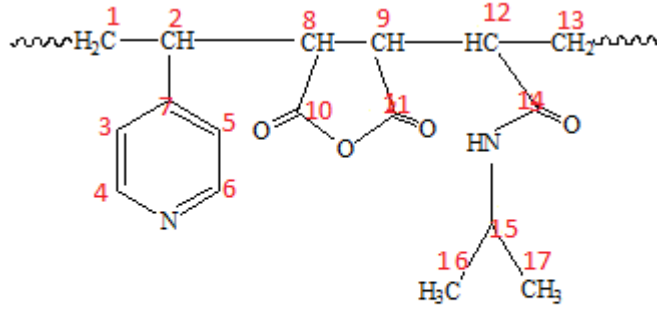
Poli(4VP-co-MA)

Şekil 4.12. Poli(4VP-co-MA) yapısındaki C atomlarının numaralandırılmış gösterimi

Poli(4VP-co-MA)'ın DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (δ):

- Ana zincirdeki metilen (-CH₂) karbonları (1) 29,84 ppm,
- Ana zincirdeki anhidrit birimlerine ait metilen (-CH₂) ve metin (-CH) karbonları (8, 9) 43,40 ppm,
- Ana zincirdeki metin (-CH) karbonu (2) 63,10 ppm,
- Piridin halkasının metin (-CH) karbonları 115,01-141,34 (3, 4, 5, 6, 7) ppm arasında,
- Anhidrit birimlerindeki C=O karbonları 173,60 (10, 11) ppm de gözlenmiştir (Şekil 4.14).

Poli(4VP-co-MA)'ın spektrumunda 4VP birimlerine ait piklerin yanı sıra ana zincirde bulunan metin (-CH) karbonu (anhidrit birimleri için) için 43,40 ppm de ve anhidrit birimlerindeki C=O karbonları için 173,60 ppm de gözlenen pikler kopolimer yapısında MA birimlerinin de bulunduğunu göstermektedir.



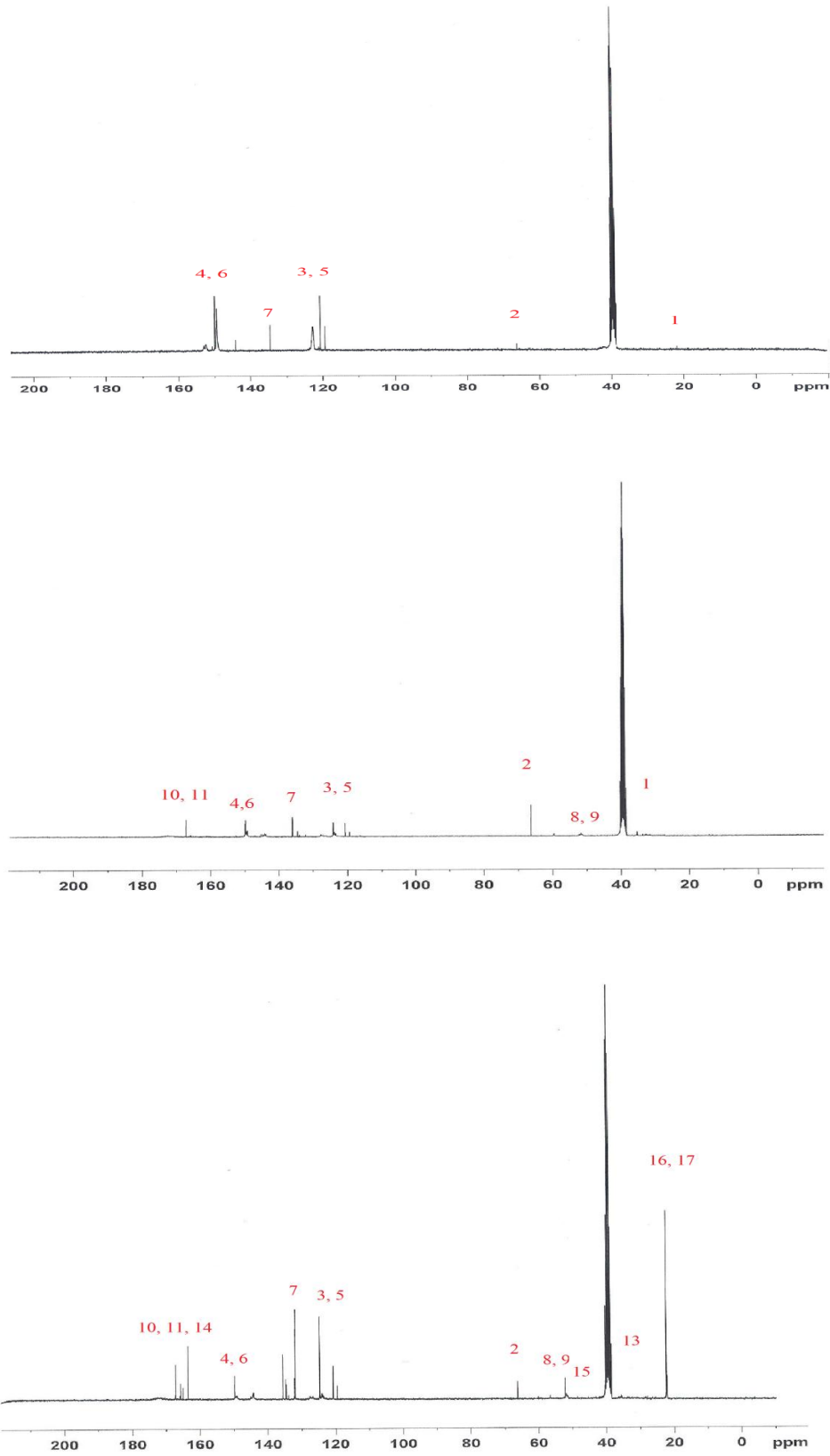
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)

Şekil 4.13. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) yapısındaki C atomlarının numaralandırılmış gösterimi

Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) ın DMSO- d_6 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (δ):

- N-izopropil akrilamid'in N-H bağlı C=O karbonu ve anhidrit birimlerinin C=O karbonları (10, 11, 14) için 177,20 ppm,
- Ana zincirdeki metilen (-CH₂) karbonları (1) 30,00 ppm,
- Ana zincirdeki metin (-CH) karbonu(2) 37,50-39,22 ppm,
- N-izopropil akrilamid'in metin (-CH) karbonu (15) 42,34 ppm,
- Ana zincirdeki anhidrit birimlerine ait metin (-CH) karbonları (8, 9) 44,10 ppm,
- N-izopropil akrilamid'in ana zincire dahil olan metilen (-CH₂) karbonu (13) 33,70 ppm,
- Ana zincirdeki metin (-CH) karbonu (2) 63,50 ppm ve 1H olarak,
- Piridin halkasının metin (-CH) karbonları (3, 4, 5, 6, 7) 117,00-143,00 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 4.14).

Terpolimerin spektrumunda 4VP, MA ve NIPAm birimlerine ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu durum terpolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Sonuçlar FTIR, UV-görünür bölge, ^1H NMR sonuçları ile uyumludur.



Şekil 4. 14. Polimerlerin DMSO-d_6 çözeltisindeki ^{13}C -NMR spektrumları

4.7. Elemental Analiz Sonuçları

Elementel analiz sonuçlarından polimer yapısındaki C, H ve N içeriğinin yanı sıra kopolimer bileşimi hakkında da bilgi edinilir. Kopolimer bileşimi Bölüm 3.6'de verilen Eş. 3.1 ile hesaplanabilir. Buradan hesaplanan değerler monomer mol yüzdelerine eşittir.

Sentezlenen polimerler için yapılan elemental analiz ile karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) içeriği kütlece % olarak belirlendi.

Çizelge 4.6. Polimerlerin hesaplanan ve elemental analiz sonuçlarından bulunan C, H, N oranları

	Hesaplanan			Bulunan		
Polimer	%C	%H	%N	%C	%H	%N
P4VP	80,00	6,67	13,30	76,19	6,93	12,64
Poli(4VP-co-MA)	65,00	4,43	6,90	59,96	5,74	5,27
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	64,67	6,67	9,33	58,06	6,10	5,54
P4VP	80,00	6,67	13,30	69,00	6,40	12,05
Poli(4VP-co-MA)	65,00	4,43	6,90	56,33	5,54	5,06
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	64,67	6,67	9,33	53,08	5,50	4,78
P4VP	80,00	6,67	13,30	70,93	6,62	12,89
Poli(4VP-co-MA)	65,00	4,43	6,90	54,76	5,42	5,23

Çizelge 4.6.(Devam) Polimerlerin hesaplanan ve elemental analiz sonuçlarından bulunan C, H, N oranları

Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	64,67	6,67	9,33	53,85	6,16	5,35
P4VP	80,00	6,67	13,30	73,33	6,85	11,97
Poli(4VP-co-MA)	65,00	4,43	6,90	58,41	5,71	5,82
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	64,67	6,67	9,33	55,60	5,27	4,51
P4VP	80,00	6,67	13,30	73,17	6,83	11,85
Poli(4VP-co-MA)	65,00	4,43	6,90	63,23	6,71	4,80
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	64,67	6,67	9,33	59,33	6,82	4,01
P4VP	80,00	6,67	13,30	69,56	6,85	10,63
Poli(4VP-co-MA)	65,00	4,43	6,90	55,57	5,73	5,12
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	64,67	6,67	9,33	53,88	5,66	4,74

Çizelge 4.6'den görüldüğü gibi, homopolimerlerin yapısında bulunan C, H, N yüzdeleri için hesaplanan değerler ile analiz sonucu bulunan değerler birbirine yakındır. Bu sonuca göre P4VP elde edilmiştir.

Kopolimerin yapısında bulunan C, H ve N yüzdeleri için hesaplanan değerler ile, analiz sonucu bulunan deneysel değerleri birbirine yakındır. Bu sonuca göre Poli(4VP-co-MA) elde edilmiştir.

Eş. 3.1'den hesaplandığında 4VP'in oranı $m_1 = 37,84$, MA'nın oranı $m_2 = 62,16$ dır.

Çizelge 4.6'ten görüldüğü gibi, Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) yapısında bulunan C ve H yüzdeleleri için hesaplanan değerler ile, analiz sonucu bulunan deneysel değerler birbirine yakındır. Sadece N yüzdeleleri arasında bir farklılık mevcuttur. Bunun nedeni polimer yapısının rastgele polimer yapısı olması olabilir. Bu sonuçlara göre Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm) elde edilmiştir.

4.8. Termal Analiz Sonuçları

4.8.1. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Polimerlerin TGA termogramlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Polimerlerin bozunma sıcaklıkları

Polimerler	Tb (°C)	Tm (°C)	Ts (°C)
Poli(4VP)	343,75	389,73	435,72
Poli(4VP-co-MA)	112,50	253,13	418,75
	556,25	715,625	875,00
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	143,75	206,25	268,75
	506,25	616,25	726,25

Tb: Başlangıç bozunma sıcaklığı

Tm: Maksimum bozunma sıcaklığı

Ts: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık

Monomerin polarlığı, büyüklüğü, sterik engeller, yük transfer komplekslerinin oluşumu gibi faktörler TGA değerlerini etkiler.

Şekil 4.15'deki TGA eğrisi incelendiğinde Poli(4VP)'nin tek aşamada bozunduğu görülmektedir. Bozunma sıcaklıkları sırasıyla 343,75 °C, 389,73 °C ve 435,72 °C'dir. Bu değerler, homopolimerdeki zincir yapısını düzenliliğini ve zincirler arası Van der Waals etkileşimlerinin fazla olduğunu göstermektedir.

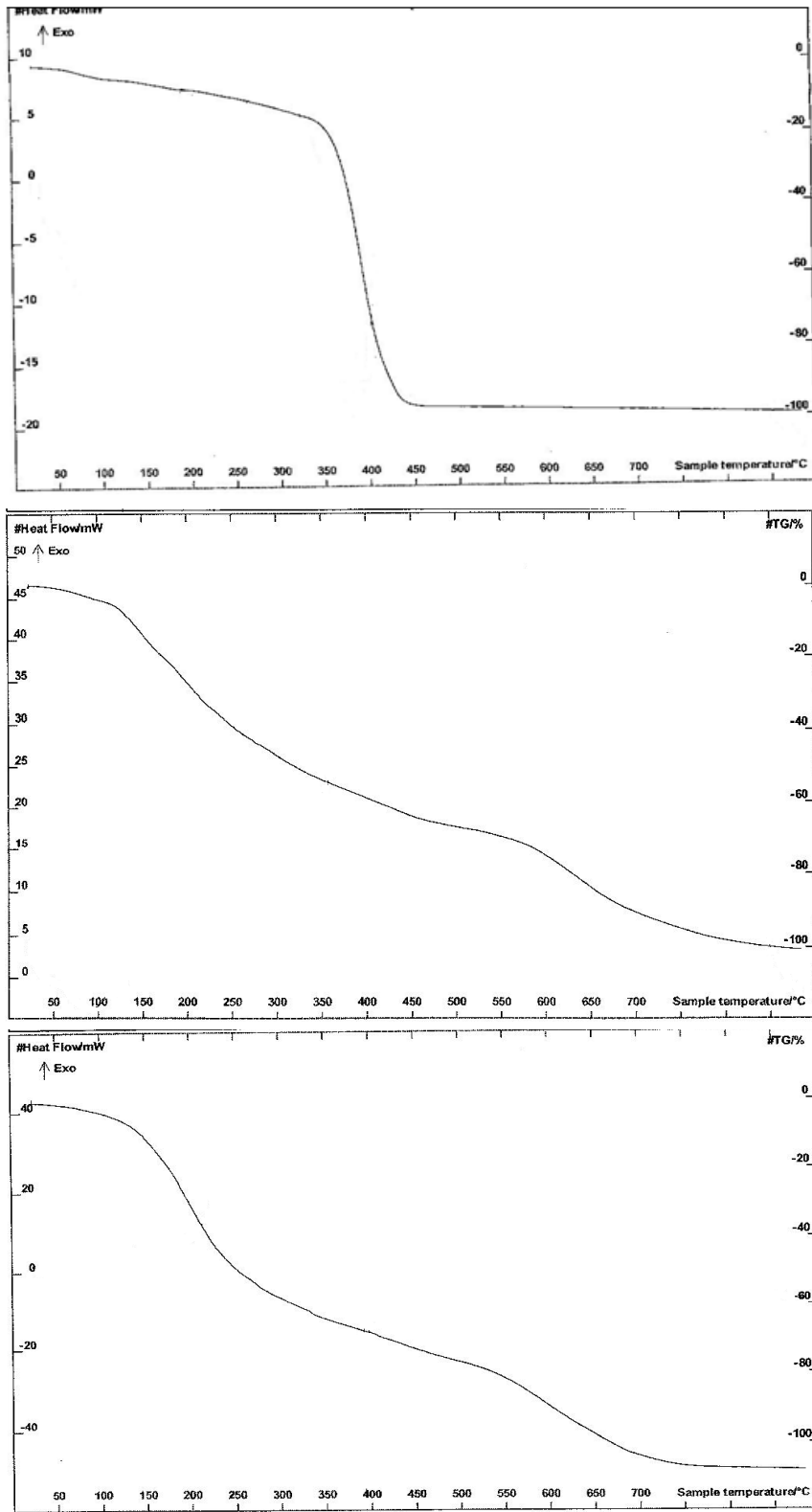
Şekil 4.15'deki TGA eğrisi incelendiğinde Poli(4VP-co-MA)'nın iki aşamada bozunduğu görülmektedir. İlk aşamadaki bozunma sıcaklıkları sırasıyla 112,50 °C, 253,13 °C ve 418,75 °C'dir. İkinci aşamadaki bozunma sıcaklıkları ise sırasıyla 556,25 °C, 715,625 °C ve 875,00 °C'dir. İki aşamalı bozunmaların ilk aşamasında genellikle polimerik yapıda düşük mol kütleli birimler ortamdan uzaklaşır. İkinci aşamada ise polimerik yapı bozunmaya başlar.

P4VP ile Poli(4VP-co-MA)'nın termogramları karşılaştırıldığında farklılıklar gözlenmiştir. Kopolimer homopolimere göre daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamıştır. Bu durumda kopolimerin termal kararlılığı homopolimere göre azalmıştır. Burada termal geçişleri etkileyen MA monomeridir. MA monomeri içeren kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları homopolimerlerine göre düşük olduğu literatürde verilmiştir [8, 15, 16, 29]. Polimer zincirlerinde süstitüe grup olarak bulunan anhidrit birimleri bağ esnekliğini arttırır. Bunun sonucunda polimer daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlar.

Şekil 4.15'deki TGA eğrisi incelendiğinde Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın iki aşamada bozunduğu görülmektedir. İlk aşamadaki bozunma sıcaklıkları sırasıyla 143,75 °C, 206,25 °C ve 268,75 °C'dir. İkinci aşamadaki bozunma sıcaklıkları ise sırasıyla 506,25 °C, 616,25 °C ve 726,25 °C'dir. İki aşamalı bozunmaların ilk aşamasında genellikle polimerik yapıda düşük mol kütleli birimler ortamdan uzaklaşır. İkinci aşamada ise polimerik yapı bozunur.

P4VP ile Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın termogramları karşılaştırıldığında farklılıklar gözlenmiştir. Terpolimer homopolimere göre daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamıştır. Bu durumda terpolimerin termal kararlılığı homopolimere göre azalmıştır. Burada termal geçişleri etkileyen MA ve NIPAm monomerleridir. MA monomeri içeren terpolimerlerin bozunma sıcaklıkları homopolimerlerine göre düşüktür [15, 16, 29]. Poli(4VP-co-MA) ile Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın termogramları karşılaştırıldığında farklılıklar gözlenmiştir. Terpolimer kopolimere göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlamıştır. Bu durumda terpolimerin

termal kararlılığı kopolimere göre artmıştır. Burada termal geçişleri etkileyen C=O ve N-H grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağ etkileşimidir. Oluşan H-bağları termal kararlılığı arttırmıştır [13].



Şekil 4.15.Homopolimer, kopolimer ve terpolimerin sırasıyla TGA termogramları

4.8.2. Diferensiyel termal analiz (DTA) sonuçları

Polimerlerin DTA eğrilerinden elde edilen endotermik geçişlere karşılık gelen bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Polimerlerin depolimerleşme sıcaklıkları

Polimerler	T_d (°C)
Poli(4VP)	393,75
Poli(4VP-co-MA)	353,20
Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)	392,25

T_d : Depolimerleşme sıcaklığı

Şekil 4.16’daki DTA eğrisi incelendiğinde Poli(4VP)’nin endotermik geçişine karşılık gelen depolimerleşme sıcaklığının 393,75 °C olduğu görülmektedir. Bu değer homopolimerdeki zincir yapısının düzenliliği ve zincirler arası Van der Waals etkileşimlerinin fazla olduğunu göstermektedir.

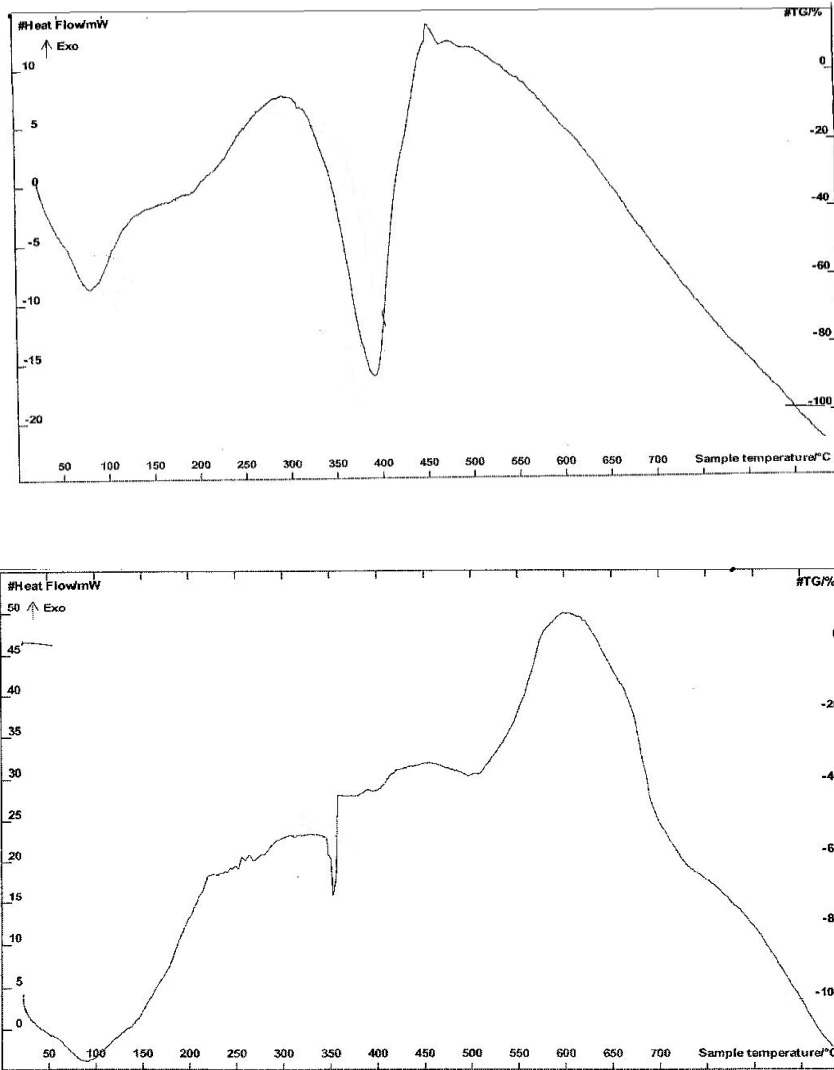
Şekil 4.16’daki DTA eğrisi incelendiğinde Poli(4VP-co-MA)’nın endotermik geçişine karşılık gelen depolimerleşme sıcaklığının 353,20°C olduğu görülmektedir.

Kopolimerin depolimerleşme sıcaklığının homopolimerden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum kopolimerin termal kararlılığının homopolimerden daha az olduğunu göstermektedir. Yapısında MA monomeri içeren kopolimerlerin depolimerleşme sıcaklıkları homopolimerlerine göre düşüktür [3, 15].

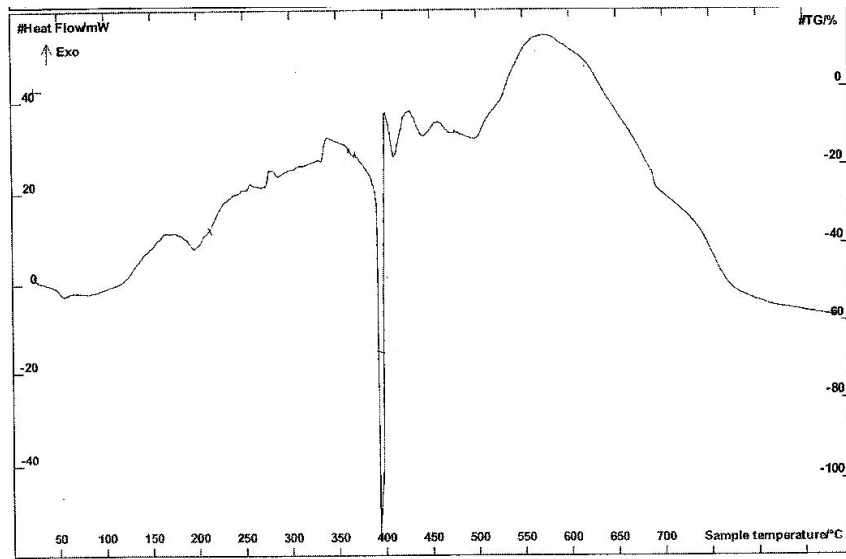
Şekil 4.16’daki DTA eğrisi incelendiğinde Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)’ın depolimerleşme sıcaklığının 392,25 °C olduğu görülmektedir.

Terpolimerin depolimerleşme sıcaklığının kopolimerden daha yüksek, homopolimerden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum homopolimerin termal kararlılığının terpolimerden, terpolimerin termal kararlılığının da kopolimerden daha

yüksek olduğunu göstermektedir. Terpolimerin depolimerleşme sıcaklığının kopolimere göre daha yüksek olmasının sebebi $-NH$ ve $C=O$ grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri olabilir. Bu sonuçlar FTIR, UV-görünür bölge ve TGA sonuçları ile uyumludur.



Şekil 4.16.Homopolimer, kopolimer ve terpolimerin sırasıyla DTA eğrileri



Şekil 4.16. (Devam) Homopolimer, kopolimer ve terpolimerin sırasıyla DTA eğrileri

4.8.3. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları

AIBN başlatıcısı ve 1,4-Dioksan çözücüsü kullanılarak sentezlenen polimerlerin DMA eğrilerinden elde edilen değerler Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9 AIBN kullanılarak sentezlenen p(4VP-co-MA) ve p(4VP-co-MA-co-NIPA) 'nın sırasıyla DMA sonuçları

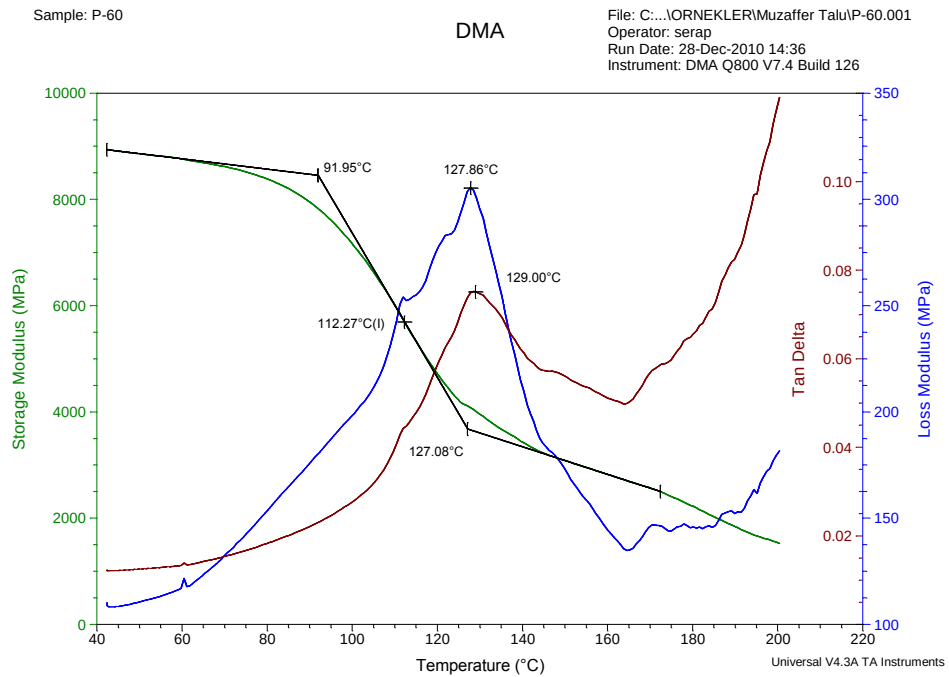
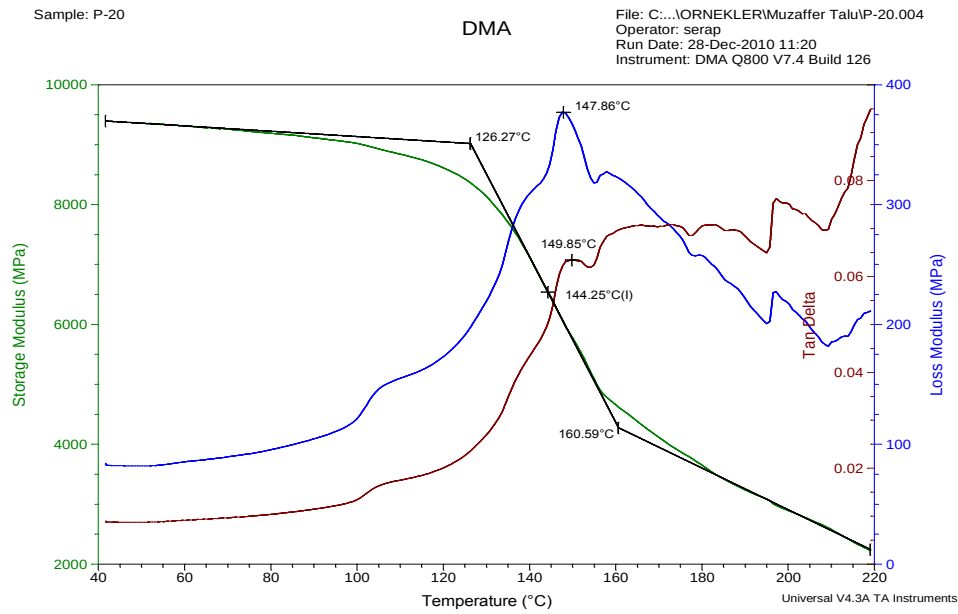
Parametreler	T α -relaksasyon (oC)
Depolama Modülü (Mpa) – T (E' onset)	126,27
Kayıp Modülü (MPa) – T (E'' onset)	147,86(güçlü geniş)
Tan delta (Tg $\square$) – (E''/E')	149,85
Parametreler	T α -relaksasyon (oC)
Depolama Modülü (Mpa) – T (E' onset)	91,95
Kayıp Modülü (MPa) – T (E'' onset)	127,86(güçlü geniş)
Tan delta (Tg$\square$) – (E''/E')	129,00

Dinamik Mekanik Analizi (DMA) polimer materyallerin ve nanokompozitlerin termal mekanik ve esneklik özelliklerini incelemek için kullanılan önemli analiz yöntemlerinden biridir. DMA sonuçlarında, belirlenen mekanik davranışlarına uygun gelen sıcaklık değerlerini T_g (°C) değerlerine eşdeğer kabul etmek mümkündür.

Poli(4VP)'nin camsı geçiş sıcaklığı literatürde 144 °C olarak verilmiştir [19]. Poli(4VP-co-MA)'nın T_g değeri yukarıdaki çizelgeden de görüldüğü gibi 126,27 °C'dir. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın T_g değeri ise 91,95 °C olarak gözlenmiştir. En yüksek T_g değeri homopolimerde gözlenirken, en düşük T_g değeri terpolimerde gözlenmiştir. Yani kopolimer homopolimere göre, terpolimerde kopolimere göre daha düşük sıcaklıklarda yumuşamaya başlamıştır.

Kopolimerin T_g sinin homopolimerden düşük olması şu şekilde açıklanabilir. MA'nın kopolimer yapısına girmesiyle polimer zincirindeki süstitüe grupların bağ esnekliği artmıştır. Böylece bağ esnekliği arttıkça T_g değerleri azalmıştır. [3, 15].

Kopolimerin T_g sinin terpolimerden yüksek olmasının nedeni ise polimerin zincir uzunluğu olabilir. Çünkü zincir uzunluğunun kısa olması daha çok zincir ucu, bu da daha çok serbest hacmi gösterir. Serbest hacim arttıkça polimerlerin T_g değerleri düşer. Yani polimerlerin mol kütlesi arttıkça camsı geçiş sıcaklığı da artar. Bu durumda kopolimerin zincir uzunluğu terpolimerden daha yüksektir denilebilir. Bu da kopolimerin T_g sinin terpolimere göre neden yüksek olduğunu açıklar.

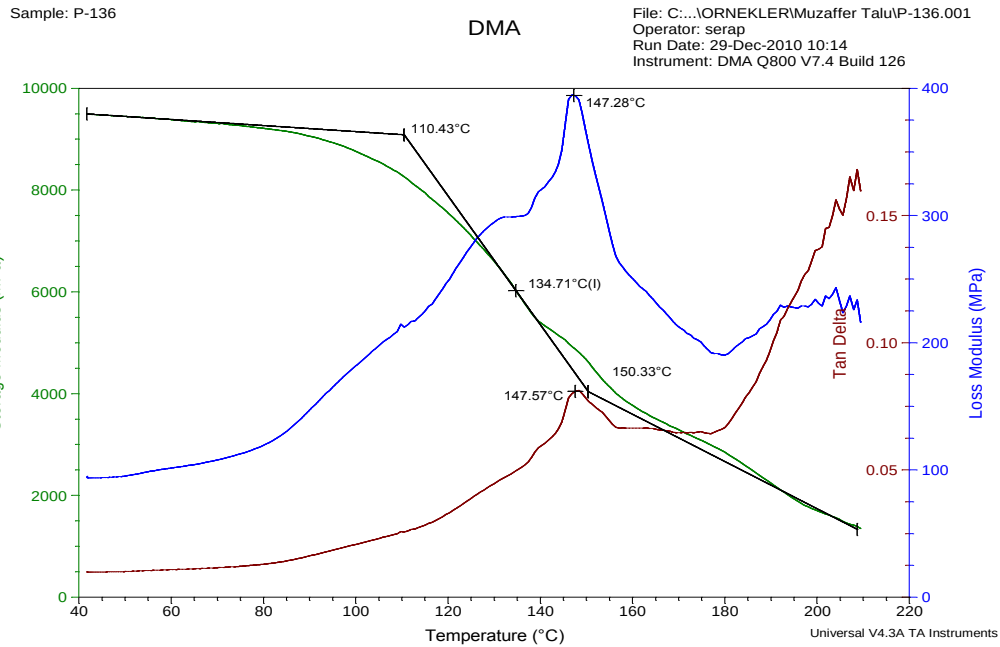


Şekil 4.17 AIBN başlatıcısı kullanılarak sentezlenen kopolimer ve terpolimerin sırasıyla DMA eğrileri

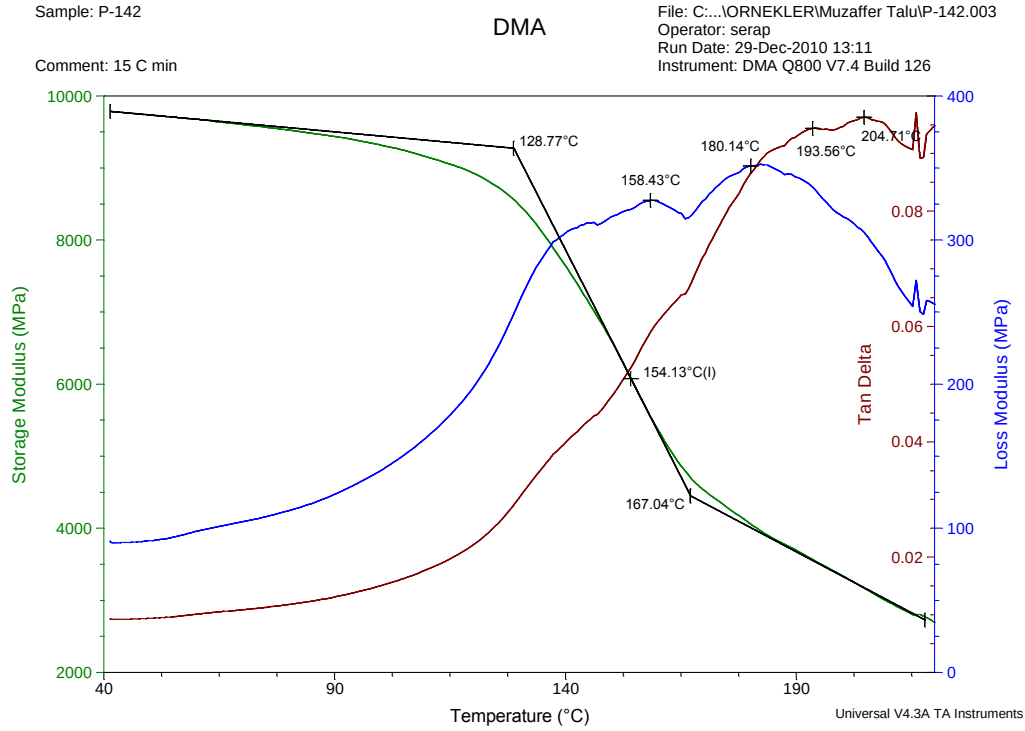
Benzoilperoksit başlatıcısıyla sentezlenen polimerlerin DMA sonuçları da şu şekilde bulunmuştur.

Çizelge 4.10 Bz₂O₂ kullanılarak sentezlenen p(4VP-co-MA) ve p(4VP-co-MA-co-NIPA) 'nın sırasıyla DMA sonuçları

Parametreler	T _α -relaksasyon (oC)
Depolama Modülü (Mpa) – T (E' onset)	110,43
Kayıp Modülü (MPa) – T (E'' onset)	147,28 (güçlü geniş)
Tan delta (Tg□) – (E''/E')	147,57
Parametreler	T _α -relaksasyon (oC)
Depolama Modülü (Mpa) – T (E' onset)	128,77
Kayıp Modülü (MPa) – T (E'' onset)	158,43 (güçlü geniş) 180,14 (güçlü geniş)
Tan delta (Tg□) – (E''/E')	193,56



Şekil 4.18. Bz₂O₂ başlatıcısı kullanılarak sentezlenen kopolimer ve terpolimerin DMA eğrileri



Şekil 4.18. (Devam) Bz₂O₂ başlatıcısı kullanılarak sentezlenen kopolimer ve terpolimerin DMA eğrileri

Bz₂O₂ başlatıcısı kullanılarak sentezlenen p(4VP-co-MA) polimerinin Tg si 110,43⁰C, P(4VP-co-MA-co-NIPA) polimerinin Tg si ise 128,77⁰C olarak bulunmuştur. Kullanılan başlatıcı polimerin yumuşamaya başladığı sıcaklığı etkilemiştir. Bz₂O₂ başlatıcısı ile sentezlenen terpolimerler daha uzun polimer zinciri oluşturmuş ve bu yüzden molekül kütleleri yüksek çıkmış olabilir. Bu durumda da terpolimerin Tg sıcaklığı kopolimerden yüksek çıkmıştır. Ya da terpolimer daha yavaş soğutulmuş polimer zincirlerinin yeterince düzenlenmesi sağlanmış ve böyle bir polimerin Tg'si daha yüksek sıcaklıkta çıkmış olabilir. Yani deney sırasındaki soğutma hızı yavaş olursa kristal oranı yüksek polimer, yavaş olursa amorf oranı yüksek polimer elde edilir. Bu durumda kristal oranı yüksek polimerin Tg si yüksek, amorf oranı yüksek polimerin Tg si ise düşük olur. Terpolimerin Tg değerinin kopolimere göre daha yüksek olmasının diğer sebebi ise, -NH ve C=O grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri olabilir.

4.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

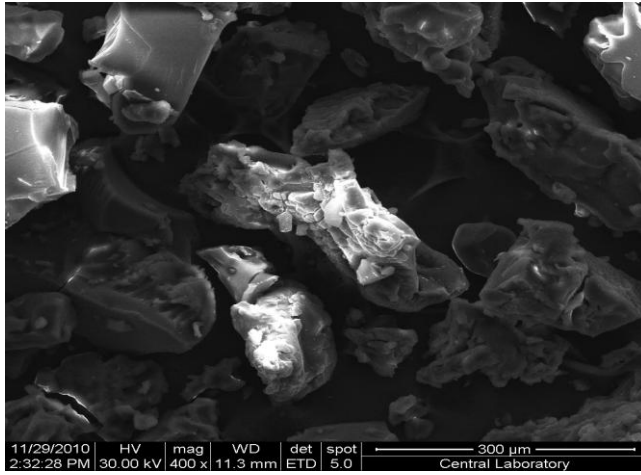
Polimerlerin yüzey yapıları hakkında bilgi edinmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu analizi yapıldı. Poli(4VP), Poli(4VP-co-MA) ve Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın SEM fotoğrafı 400 büyütme ile alındı ve birbiriyle karşılaştırıldı.

Homopolimerin SEM fotoğrafı incelendiğinde büyük parçalı bir yapının olduğu görülmektedir.(Resim 4.1).

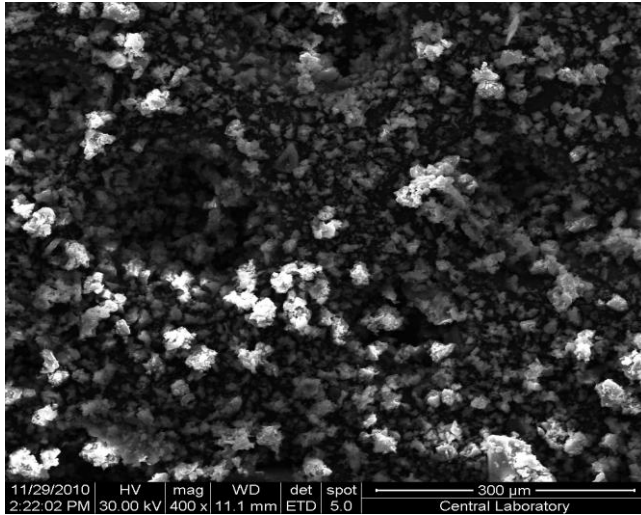
Kopolimerin SEM fotoğrafı incelendiğinde yapıya MA birimlerinin girmesi sonucu homopolimerdeki büyük parçalı yapının yerini daha küçük görünümlü bir yapının aldığı görülmektedir.(Resim 4.2).

Terpolimer ile kopolimerin SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında terpolimerin kopolimerdeki yapı ile benzerlikler gösterdiği görülmektedir. Aynı zamanda homopolimerde gözlenen yapıyı da andırdığı görülmektedir. (Resim 4.3).

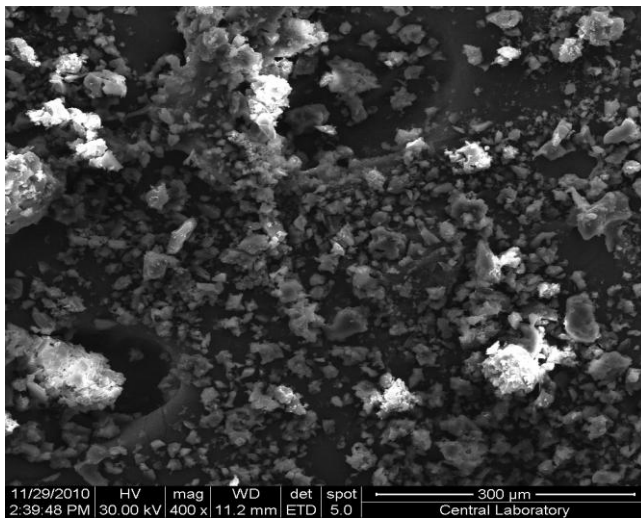
Poli(4VP), Poli(4VP-co-MA) ve Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın SEM fotoğrafı karşılaştırıldığında farklı yapılar görülmektedir. Bu durumda homopolimer, kopolimer ve terpolimer yapısının olduğu söylenebilir.



Resim 4.1. Poli(4VP)'nin SEM fotoğrafı



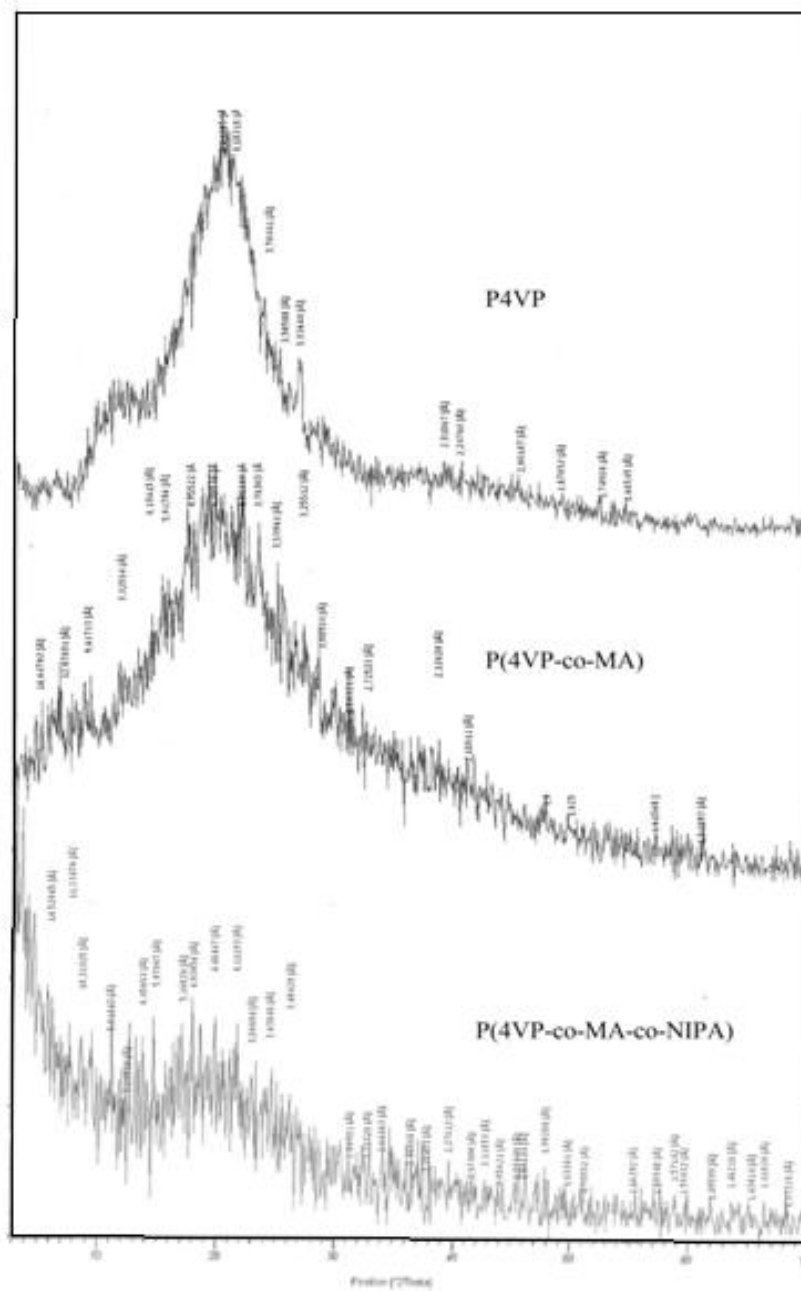
Resim 4.2. Poli(4VP-co-MA)'nin SEM fotoğrafı



Resim 4.3. Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'in SEM fotoğrafı

4.10. XRD Analizi Sonuçları

Sentezlenen polimerlerin XRD difraktogramları Şekil 4.19’de verilmiştir. Difraktogramlardan elde edilen yansıma açıları (2θ), tabakalar arası uzaklık (d aralıkları) ve pik alanlarından hesaplanan kristal oranı (X_c) Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.



Çizelge 4.11. Polimerlerin XRD sonuçları

Polimer	2θ	d (nm)	Kristal Oranı (X_C)
P(4VP)	19,75	0,44	39
P(4VP-co-MA)	19,25	0,46	36
P(4VP-co-MA-co-NIPA)	19,63	0,45	38

1,4-dioksan ortamında ve AIBN başlatıcısı kullanılarak sentezlenen P4VP'nin difraktogramında 2θ değeri 19,75 ve d değeri 0,44 nm olarak gözlenmiştir. P(4VP-co-MA) difraktogramında ise 2θ değeri 19,25 ve d değeri 0,46 nm olarak gözlenmiştir. P(4VP-co-MA-co-NIPA) nın 2θ değeri 19,63 ve d değeri 0,45 nm olarak gözlenmiştir. Tabakalar arası uzaklık en az homopolimerde gözlenmiştir. Bu durum kristallığın en fazla homopolimerde olduğunu gösterir.

1,4-dioksan ortamında sentezlenen P4VP, P(4VP-co-MA) ve poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın kristal oranları sırasıyla %39, %36 ve %38 olarak gözlenmiştir.

En yüksek kristal oranının homopolimerde çıkması beklenen bir durumdur. Çünkü tek bir monomer olması düzenlenmeyi kolaylaştırmıştır.

Kopolimer yapısında bulunan MA birimleri polimer zincirinin bağ esnekliğini artırarak polimer yapısının kristal oranını azaltmıştır.

Terpolimer yapısında MA biriminin kopolimer yapısındaki miktarına göre daha az olması nedeniyle terpolimerin kristal oranı kopolimere göre daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca terpolimerin yapısında bulunan C=O ve N-H grupları arasında oluşan molekül içi ve moleküller arası H-bağı etkileşimleri yapıdaki kristal oranını artırıcı etki yapmıştır.

Sonuçlar termal analiz ve SEM ile uyumludur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1) Farklı koşullarda 4VP, MA ve NIPAm monomerleri kullanılarak gerçekleştirilen serbest radikalik homopolimerizasyon, kopolimerizasyon ve terpolimerizasyonlarda başlatıcı olarak AIBN ve Bz_2O_2 kullanılarak homopolimer, kopolimer ve terpolimerler sentezlendi.

2) Polimerizasyonlarda çözücü olarak toluen, 1,4-dioksan ve metanol kullanıldı. Başlatıcı olarak AIBN ve Bz_2O_2 kullanıldı. Sentez süresi bazı polimerleşmede 6, 12, 24, 36, 48 saat bazılarında ise sadece 24 saat olarak gerçekleştirildi. Sentez sıcaklığı AIBN başlatıcısı kullanıldığında homopolimerlerde $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, kopolimer ve terpolimerlerde $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak, Bz_2O_2 başlatıcısı kullanıldığında ise $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlendi.

3) Kullanılan çözücü türünün polimer verimini etkilediği görüldü. 1,4-dioksanda sentezlenen Poli(4VP-co-MA) ile Poli(4VP-co-MA-co-NIPAm)'ın yüksek verimlerde elde edilmesi, monomerin kullanılan çözücüde çözünmesiyle ilgilidir.

4) FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve UV-VIS yöntemleri ile homopolimer, kopolimer ve terpolimer yapı ve bileşimleri tespit edildi.

5) Elementel analiz yöntemi ile homopolimer, kopolimer ve terpolimerin azot içeriği belirlendi. Azot içeriği belirlenen kopolimerdeki MA'nın içeriği kütlece % 62,16 bulundu.

6) DTA, TGA ve DMA sonuçları sentezlenen polimer sistemleri için polimer bileşimi-termal davranış ilişkisini göstermektedir.

7) SEM mikrograflarından homopolimerin, kopolimerin ve terpolimerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinildi.

8) XRD eğrilerinden sentezlenen polimerlerin yansıma aları (2θ), tabakalar arası uzaklık (d) ve kristal oranları hakkında bilgi edinildi. X-ışınları sonuçlarından P4VP'nin kristal oranının en yüksek olduğu belirlendi.

9) Tüm analiz sonuçları değerlendirildiğinde spektroskopik ve elemental analiz yöntemleri ile elde edilen bulguların birbirleri ile uyum içinde olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

1. Pişkin, E., “Polimer Teknolojisine Giriş”, *İnkılap Kitapevi*, Ankara, 1-199 (1987).
2. Saçak, S., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitapevi*, Ankara, 1-525 (2002).
3. Beşergil, B., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitapevi*, Ankara, 1-468 (2003).
4. Mark, H. F., Bikales, M.N., “Encyclopedia of Polymer science and Engineering, 9th ed”, *Wiley interscience*, New York, 1-227 (1987).
5. Mark, H. F., Mcketta, J. J. , Othmer, D. S., “Encyclopedia of Chemical Technology 19th ed”, *Wiley interscience*, New York, 1-793 (1991).
6. Baruam, S. D., Narayan, C. L., “Styrene-Maleic Anhydride Copolymers: Synthesis, Characterization, and Thermal Poroperties”, *Journal of Applied Polymer Science*, 60: 649- 656 (1996).
7. Braun, D., Cherdon, H., Kern, W., “ Techniques of Polymer Syntheses and Characterization”, *Wiley Interscience*, New York, 1: 1-288 (1972).
8. Pekel, N., Şahiner, N., Güven, O., Rzaev, Z.M.O., “Synthesis and characterization of N-Vvinyimidazole–ethyl methacrylate copolymers and determination of monomer reactivity ratios”, *European Polymer Journal*, 37: 2443 (2001).
9. Rahimin, R., “Anhidrit Grubu içeren Polimerlerin Modifikasyonu”, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1-20 (1992).
10. Köseli, V., “Penisilin G Amidaz’ın Sıcaklık Dayanımını İyileştirmek İçin N-İzopropilakrilamid/Maleik Anhidrit Bazlı Uyarı-Cevap Kopolimerlerinin Sentezi ve Kullanımı” Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 67 (2002).
11. Deng, J.P., Yang, W.T., Ranby, B., “Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAc), maleic anhydride (MAH), and their charge transfer complex (CTC). III. VAc (3)”, *Journal of Applied Polymer Science*, 80: 1426-1433 (2001).
12. Araki, M., Kato, K., Koyanagi, T., Machida, S., “Spontaneous polymerization of maleic anhydride by imidazole derivatives. I”, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, A11 (5): 1039-1052 (1977).
13. Can, H.K., Doğan A.L., Rzaev, Z.M.O., Üner, A.H., Güner, A., “Synthesis, characterization, and antitumor activity of poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate-co-acrylic acid)”, *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 3425-3432 (2006).
14. Baysal, B., “Polimer Kimyası Polimerizasyon Reaksiyonları”, *ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Yayinevi*, Ankara, 1-366 (1981).

15. Talu, M., Uzluk, E., Yüksel, B., "Synthesis and characterization of antimicrobial copolymer and terpolymers", *Drugs of the Future*, 32 (Suppl. A): 99-100 (2007).
16. Deng, J.P., Yang, W.T., Ranby, B., "Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAc), maleic anhydride (MAH), and their charge transfer complex (CTC). III. VAc (3)", *Journal of Applied Polymer Science*, 80: 1426-1433 (2001).
17. X.M. Zenga, C.M. Chana, L.T. Wengb, L. L. "Surface characterization and quantitative study of poly(4-vinyl phenol) and poly(4-vinyl pyridine) blends by XPS and ToF-SIM", Kowloon, Hong Kong (2000)
18. Sixun Zhenga, B, Yongli M., "Miscibility and intermolecular specific interactions in blends of poly(hydroxyether of bisphenol A) and poly(4-vinyl pyridine)" Kowloon, Hong Kong, 2002
19. Shiao-Wei K., Chung-Hsi W., Feng-Chih, C. "Thermal Properties, Interactions, Morphologies, and Conductivity Behavior in Blends of Poly(vinylpyridine)s and Zinc Perchlorate "Hsin-Chu, Taiwan (2003)
20. Kesim, H., "Poli(N-İzopropilakrilamid/Maleik Anhidrit) / Polietilen Glikol / Polietilenimin Esaslı Suda Çözünür Polimerik Taşıyıcıların Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-6 (2002).
21. Meltzer, Y. L., "Water-Soluble Polymers: Developments Since 1978, 1th ed.", *Nayas Data Park Bridge*, New Jersey, 1-608 (1981).
22. Bütün, V., Billingham, N.C., Armes, S.P., "Synthesis of shell cross-linked micelles with tunable hydrophilic/hydrophobic cores", *Journal of American Chemical Society*, 120 (46): 12135-12136 (1998).
23. Shiyong L., Ming J., Haojun L., Chi W. "Intermacromolecular complexes due to specific interactions. 13. Formation of micelle-like structure from hydrogen-bonding graft-like complexes in selective solvents" China (2000)
24. Hu F.X., Neoh K.G., Cen L., Kang E.T. "Antibacterial and Antifungal Efficacy of Surface Functionalized Polymeric Beads in Repeated Applications" Singapore (2004)
25. Sivudu K.Samba, Maheedhar G., Rao V.Srinivasa, Kumar M.V.Syam, Shailaja D. "Synthesis and Amphiphilic 4-Vinyl Pyridine and n-Vinyl Pyrrolidone Copolymer Beads" India (2005)
26. Sivudu K.Samba, Shailaja D. "Preparation and Characterization of Ceria Nanoparticles Supported on Poly(4-vinyl pyridine-co-divinyl benzene)" India (2005)

27. Boztuğ, A., “Bazı Maleik Anhidrit Terpolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sivas, 1-70, (1995).
28. Solovskij, M., Panarin, E., “Polymer water-soluble derivatives of polypeptide antibiotic, gramicidin-s based on reactive copolymers of N(2-hydroxypropyl) methacrylamide”, **Journal of Controlled Release**, 58: 1-8 (1999).
29. Boztuğ, A., “Bazı maleik anhidrit terpolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sivas, 1-70 (1995).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇELİK, Sema
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.06.1984 Ankara
Cep telefonu : 0 555 496 75 30
e-mail : sema517@mynet.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümü	2007

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, İnternet, TV seyretmek, Seyahat etmek