



**AKRİLİK POLİMERLERİN İSLANABİLİRLİĞİNİN BAZI HİDROFİLİK
KOMONOMERLER KULLANARAK ARTIRILMASI**

YASEMİN DAMLIOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI
Prof. Dr. Cemil ALKAN
Şubat - 2018
Her hakkı saklıdır**

**T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AKRİLİK POLİMERLERİN İSLANABİLİRLİĞİNİN BAZI HİDROFİLİK
KOMONOMERLER KULLANARAK ARTIRILMASI**

Yasemin DAMLIOĞLU

**TOKAT
Şubat - 2018**

Her hakkı saklıdır



Bu tez çalışması;

Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı SAN-TEZ projesi ve Aksa Akrilik Kimya A.Ş tarafından 0019. STZ.2013-1 nolu proje ile desteklenmiştir.

Yasemin Damlıoğlu tarafından hazırlanan “**Akrilik Polimerlerin Islanabilirliğinin Bazı Hidrofilik Komonomerler Kullanarak Artırılması**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **30 Ocak 2018** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından oy birliği ile Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

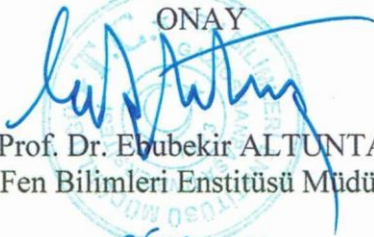
İmza

Danışman
Prof. Dr. Cemil ALKAN

Üye
Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ
Bartın Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Sinan EĞRİ
Gaziosmanpaşa Üniversitesi



ONAY

Prof. Dr. Ebubekir ALTUNTAŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
05/01/2018

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

YASEMİN DAMLIOĞLU

30 Ocak 2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKRİLİK POLİMERLERİN İSLANABİLİRLİĞİNİN BAZI HİDROFİLİK KOMONOMERLER KULLANARAK ARTIRILMASI

YASEMİN DAMLIOĞLU

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr. Cemil ALKAN

Poliakrilonitril (PAN) lifleri ucuzluk, doğal yün karakteri, yüksek kimyasal direnç, polar maddeler ile uyumluluk ve düşük gaz geçirgenliği gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak PAN polimerlerin kırılma, eriyik işlenebilirliğin zor olması, düşük oranda nem çekme, lif omurgasındaki makromoleküller arasındaki etkin çekim kuvvetleri ve lifler arasındaki zayıf elektrostatik etkileşimler nedeniyle düşük ıslanabilirlik, ıslanabilirlikle gelişen zayıf boya tutma kabiliyeti ve uzun süreli ışığa maruz kalması durumunda renk değiştirme gibi zayıflıkları nedeniyle geliştirilmesi gerekmektedir. Günümüzde akrilik lifler istenen özellikler için genellikle %5-15 oranında komonomer içerikle üretilmektedir. Bu çalışmada akrilonitril ile hidrofilik özelliğe sahip olan itakonik asit, poli(etilen glikol) metileter akrilat ve poli(etilen glikol) metileter metakrilat monomerler belirli oranlarda birlikte kopolimerleştirilmiştir. Üretilen kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu, molekül ağırlığı ve dağılımı, parçacık büyüklüğü, termal dayanımı, temas açıları, yüzey serbest enerjileri ve mekanik özellikleri PAN polimeri ile karşılaştırarak incelenmiştir. İslanabilirliğin sentezlenen polimerlerde hidrofilik komonomer bileşimine bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Dönel buharlaştırıcı sistem de üretilen polimerik filmler üzerinde çentme yöntemiyle yapılan testlerde mekanik özelliklerde önemli bir değişime rastlanılmamıştır. Isıl gravimetrik analiz yöntemiyle üretilen polimerlerin oldukça yüksek sıcaklıklara kadar kararlı oldukları belirlenmiştir. Sonuç olarak PAN polimerlerinin belirli oranlarda kullanılan komonomerler ile daha fazla ıslanabilirlik özelliğine sahip olarak üretilebileceği gösterilmiştir.

2018, 90 SAYFA

ANAHTAR KELİMELE: Poliakrilonitril polimer, poliakrilonitril, hidrofilite, ıslanabilirlik

ABSTRACT

MASTER THESIS

INCREASING WETTABILITY OF ACRYLIC POLYMERS USING SOME HYDROPHILIC COMONOMERS

YASEMIN DAMLIOĞLU

GAZIOSMANPASA UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

SUPERVISOR: Prof. Dr. Cemil ALKAN

Polyacrylonitrile (PAN) fibers are widely used in textile industry due to their properties like low cost, natural wool character, high chemical resistivity, compatibility with polar materials, and low gas resistance. However, PAN polymers need to be improved for brittleness, difficulty in melt processability, low moisture absorbance, low wettability caused by weak electrostatic interactions between fibers and effective attraction forces between macromolecules in the fiber backbone, low paint acceptance induced by wettability, and low color performance when subjected to light for long time periods. Acrylic fibers are generally produced with 5-15% acrylic comonomer contents nowadays for desired properties. In this study, some monomers with hydrophilic property like itaconic acid, poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate were copolymerised together with acrylonitrile at some definite ratios. Structural characterization of produced copolymers like molecular weight and its distribution, particle size, thermal stability, contact angles, surface free energy, and mechanical properties were investigated as compared with PAN polymer. Corresponding to the increase in the comonomer amounts in the synthesized polymers, wettability was increased. Mechanical properties measured by indentation method on polymeric films produced by using spin coating system were found not changing drastically. It was determined by thermal gravimetric analysis method that produced polymers were stable up to considerably high temperatures. As a result it was shown that PAN polymers could be produced with increased wettability by means of the used comonomers insertion at definite amounts.

2018, 90 PAGE

KEYWORDS: Polyacrylonitrile polymer, polyacrylonitrile, hydrophilicity, wettability

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılmasında ve tamamlanmasında büyük emeği bulunan, tezin yönlendirilmesi, araştırmaların yürütülmesi ile ilgili her türlü bilgi ve birikimini benimle paylaşan, her zaman desteğini hissettiğim tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Cemil Alkan'a (Gaziosmanpaşa Üniversitesi) teşekkürü bir borç bilirim.

Bu projenin diğer bursiyeri olarak her zaman her zaman yanımda bulunan ve tecrübesi ile beni destekleyen değerli hocam ve laboratuvar arkadaşım Dr. Derya Kahraman Döğüşcü'ye teşekkür ederim. Ayrıca projedeki çalışma arkadaşlarım Said Ateş'e ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Polimer araştırma Laboratuvarı'ndaki diğer çalışma arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

0019.STZ.2013-1 nolu "Akrilik Liflerin İslanabilirliğinin Artırılması" isimli SAN-TEZ projesinin bir kısmını oluşturması sebebi ile çalışmamı destekleyen Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı ve AKSA Akrilik Kimya AŞ'ne katkılarından ve burs desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarımda termogravimetrik analizleri yapmamda yardımcı olan Prof. Dr. Ahmet Karadağ ve Arş. Gör. Hüseyin Akbaş'a, nanoindentasyon analizlerimi yapan Doç. Dr. Osman Şahin'e (Mustafa Kemal Üniversitesi) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca yanımda bulunan sabır ve fedakarlıkları ile beni bu günlere getiren sevgili annem Fayman Damlıoğlu'na şükranlarımı sunarım.

YASEMİN DAMLIOĞLU

30 Ocak 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Tekstilin Ülkemizdeki Yeri ve Önemi	3
2.2 Tekstil Liflerinin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	3
2.3 Kimyasal Lif Üretim Yöntemleri.....	4
2.3.1 Yaş Lif Çekim Yöntemi.....	4
2.3.2 Kuru Lif Çekim Yöntemi.....	5
2.3.3 Eriyikten Lif Çekim Yöntemi	6
2.4 Tekstil Lifinin Temel Özellikleri.....	7
2.4.1 Uzunluk.....	8
2.4.2 İncelik	8
2.4.3 Mukavemet	9
2.4.4 Parlaklık	9
2.4.5 Eğirme Yeteneği	9
2.4.6 Uzama ve Esneklik	10
2.4.7 Yoğunluk	11
2.4.8 Nem Çekme Özelliği	11
2.4.9 Isıdan Etkilenme Özelliği	12
2.4.10 Işıktan Etkilenme Özelliği	13
2.4.11 Kimyasal Reaktiflerden Etkilenme Özelliği	13
2.4.12 Elektriksel Özellikler	13
2.5 Akrlonitril ve Poliakrlonitril.....	13
2.5.1 Akrlilik Lif Üretimi.....	16
2.5.2 PAN Liflerini Özellikleri	16
2.5.3 Akrlilik Liflerin Kullanım Alanları	17
3. MATERİYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1 Çalışmanın Amacı	19
3.2 Deneyisel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	19

3.2.1	Monomerler	20
3.2.2	Başlatıcılar	21
3.2.3	EDTA.....	21
3.3	Metot.....	22
3.4	Karakterizasyon	27
3.4.1	FT-IR Spektroskopisi Analizi	27
3.4.2	GPC Analizi	28
3.4.3	PSD Analizi	28
3.4.4	TGA Değerlendirmeleri	29
3.4.5	Film Haline Getirme	30
3.4.6	Temas Açısı.....	30
3.4.7	Yüzey Serbest Enerjisi	31
3.4.8	Nanoindentasyon	34
4.	BULGULAR	39
4.1	FT-IR Analizleri	39
4.1.1	PAN Homopolimerinin FT-IR Analizi	39
4.1.2	P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin FT-IR Analizleri	41
4.1.3	P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin FT-IR Analizleri	44
4.1.4	P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin FT-IR Analizleri ..	47
4.2	GPC Analizleri	50
4.2.1	PAN Polimerinin GPC Analizi	50
4.2.2	P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin GPC Analizi.....	51
4.2.3	P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin GPC Analizi	52
4.2.4	P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin GPC Analizi.....	53
4.3	PSD Analizleri	54
4.3.1	PAN polimerinin PSD Analizi.....	55
4.3.2	P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin PSD Analizi	56
4.3.3	P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin PSD Analizi.....	57
4.3.4	P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin PSD Analizi	58
4.4	TGA Değerlendirmeleri.....	60
4.4.1	PAN polimerinin TGA Değerlendirmeleri	60
4.4.2	P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin TGA Değerlendirmesi	61
4.4.3	P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin TGA Değerlendirmesi.....	62
4.4.4	P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin TGA Değerlendirmesi.....	63
4.5	Temas Açısı Ölçümleri.....	64
4.5.1	PAN polimerinin Temas Açısı Ölçümü.....	65
4.5.2	P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri.....	66
4.5.3	P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri.....	68
4.5.4	P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri.....	70
4.6	Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri.....	72

4.6.1	PAN'ın Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri	72
4.6.2	P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri	73
4.6.3	P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri	74
4.6.4	P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri	76
4.7	Mekanik Analiz	77
4.7.1	PAN'ın Mekanik Analizi	78
4.7.2	P(AN-ko-İA) Kopolimerinin Mekanik Analizi	78
4.7.3	P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerinin Mekanik Analizi	79
4.7.4	P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerinin Mekanik Analizi.....	80
5.	SONUÇLAR	82
	KAYNAKLAR	86
	ÖZGEÇMİŞ	89

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
γ_l, γ_s	Sıvı ile katının yüzey serbest enerjileri
γ_l^p, γ_s^p	Sıvı ve katının polar terimleri
γ_l^d, γ_s^d	Sıvı ve katının dağılım bileşenleri
$\gamma_l^p, \gamma_s^p, \gamma_l^{LW}, \gamma_s^{LW}$	Sıvı ve katının Lifshitz van der Waals terimleri
γ_l^+, γ_s^+	Sıvı ve katının elektron-alıcı terimleri
γ_l^-, γ_s^-	Sıvı ve katının elektron-verici terimleri
γ_{tot}	Toplam yüzey serbest enerjisi
γ_d	Dispersiv yüzey serbest enerjisi
γ_p	Polar yüzey serbest enerjisi
$\sqrt{\gamma^+}, \sqrt{\gamma^-}$	Karakök yüzey serbest enerji ($\sqrt{\gamma^+}, \sqrt{\gamma^-}$)
H	Sertlik
P	Uygulanan yük
A	Uç tarafından açılan yüzeyin alanı
E	Elastik modül
h_c	Yüklemeye altındaki kontak derinlik
h_s	Yüzeyin elastik yer değiştirmesi
h_{max}	Maksimum derinlik
h_{min}	Minimum derinlik
h_f	Elastik geri kazanımından sonra kalan izin derinliği
P_{maks}	Maksimum yük
S	Kontak katılık
ϵ	Geometrik faktörü

Kısaltmalar	Açıklama
AN	Akrilonitril
PAN	Poliakrilonitril
P(AN-ko-İA)	Poli(akrilonitril-ko-itakonik asit)
P(AN-ko-PEGMEA)	Poli(akrilonitril-ko-poli(etilen glikol) metileter akrilat)
P(AN-ko-PEGMEMA)	Poli(akrilonitril-ko-poli(etilen glikol) metileter metakrilat)
HEA	Hidroksietil akrilat
APS	Amonyum persülfat
MBS	Sodyum metabisülfat
DMAc	Dimetil asetamid
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
FT-IR	Kızıl ötesi infrared spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
PSD	Parçacık büyüklük analizörü
TGA	Termogravimetrik analizör
$\overline{M}_n$	Sayıca ortalama mol kütlesi
$\overline{M}_w$	Kütlece ortalama mol kütlesi
HI	Heterojenlik indisi değeri

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Yaş çekim yöntemi	5
Şekil 2.2. Kuru çekim yöntemi	6
Şekil 2.3. Eriyikten lif çekim yöntemi	7
Şekil 3.1. APS, MBS ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ redoks başlatıcıların serbest radikal oluşturma mekanizması.....	21
Şekil 3.2. EDTA'nın Fe^{3+} ile oluşturduğu kompleksin yapısı	22
Şekil 3.3. PAN'ın radikalik polimerizasyonla üretimi şeması.....	24
Şekil 3.4. Polimer sentezi için hazırlanan üretim düzeneği	25
Şekil 3.5. P(AN-ko-İA) kopolimerinin sentez basamakları.....	25
Şekil 3.6. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerinin sentez basamakları	26
Şekil 3.7. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerinin sentez basamakları	26
Şekil 3.8. Üç farklı sıvının aynı yüzeydeki ıslanabilirlik davranışları.....	31
Şekil 3.9. a) Çentme ucunun numune yüzeyinde oluşturduğu deformasyon b) Deformasyona bağlı olarak DDÇ testinden elde edilen tipik bir <i>P-h</i> eğrisi şeması.....	37
Şekil 4.1. AN monomeri ve PAN polimerine ait FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 4.2. AN ve İA monomerleri ile P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR spektrumları	42
Şekil 4.3. Farklı oranlarda sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 4.4. AN ve PEGMEA monomerleri ile P(AN-ko-PEGMEA) (%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR spektrumları	45
Şekil 4.5. Farklı oranlarda sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 4.6. AN ve PEGMEMA monomerleri ile P(AN-ko-PEGMEMA) (%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR spektrumları	48
Şekil 4.7. Farklı oranlarda sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.....	50
Şekil 4.8. PAN polimerine ait GPC grafiği	51
Şekil 4.9. P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait GPC grafiği	52
Şekil 4.10. P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait GPC grafiği	53
Şekil 4.11. P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait GPC grafiği	54
Şekil 4.12. PAN polimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi.....	55
Şekil 4.13. P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi.....	56
Şekil 4.14. P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi.....	58
Şekil 4.15. P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi.....	59
Şekil 4.16. PAN polimerinin termogram eğrisi	61
Şekil 4.17. P(AN-ko-İA)(%96.25-%3.75) kopolimerinin termogram eğrisi....	62

Şekil 4.18. P(AN-ko-PEGMEA)(%96.25-%3.75) kopolimerinin termogram eğrisi	63
Şekil 4.19. P(AN-ko-PEGMEMA)(%96.25-%3.75) kopolimerinin termogram eğrisi	64
Şekil 4.20. Döner kaplama cihazı ile elde edilen film	65
Şekil 4.21. PAN polimerinin temas açısı görüntüsü	65
Şekil 4.22. PAN polimerinin temas açısının zamana göre değişimi	66
Şekil 4.23. P(AN-ko-İA) kopolimerlerinin temas açısı görüntüleri	67
Şekil 4.24. P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin temas açısının zamana göre değişimi	68
Şekil 4.25. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinin temas açısı görüntüleri	69
Şekil 4.26. P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin temas açısının zamana göre değişimi	70
Şekil 4.27. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinin temas açısı görüntüleri ..	71
Şekil 4.28. P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin temas açısının zamana göre değişimi	72
Şekil 5.1. Temas açısının eklenen komonomer miktarına göre değişimi	84

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Bazı bitkisel liflerin gerilme mukavemeti ve kopmada uzaması..	10
Çizelge 2.2. Çeşitli elyaf ürünlerinin elastikiyeti	10
Çizelge 2.3. Farklı türdeki liflerin yoğunluk dereceleri.....	11
Çizelge 3.1. Kullanılan monomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	20
Çizelge 3.2. Kullanılan monomerler ve monomerlerin küttele yüzde bileşimi.....	27
Çizelge 3.3. Temas açısı kullanarak serbest yüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan ampirik eşitlikler.....	33
Çizelge 3.4. Su, etilen glikol, formamid ve diiyoda metana ait yüzey serbest enerjisi değerleri.....	33
Çizelge 4.1. AN monomeri ve PAN polimerine ait FT-IR analizi	41
Çizelge 4.2. AN ve İA monomeri ile P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR analizi.....	43
Çizelge 4.3. AN ve PEGMEA monomeri ile P(AN-ko-PEGMEA) (%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR analizi	46
Çizelge 4.4. AN ve PEGMEMA monomeri ile P(AN-ko-PEGMEMA) (%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR analizi	49
Çizelge 4.5. PAN polimerine ait molekül kütlesi dağılımı analizi	51
Çizelge 4.6. P(AN-ko-İA) kopolimerine ait molekül kütlesi dağılımı analizi..	52
Çizelge 4.7. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerine ait molekül kütlesi dağılımı analizi.....	53
Çizelge 4.8. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerine ait molekül kütlesi dağılımı analizi.....	54
Çizelge 4.9. PAN polimerine ait parçacık büyüklük dağılımı analizi	56
Çizelge 4.10. P(AN-ko-İA) kopolimerlerine ait parçacık büyüklük dağılımı analizi.....	57
Çizelge 4.11. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerine ait parçacık büyüklük dağılımı analizi.....	58
Çizelge 4.12. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerine ait parçacık büyüklük dağılımı analizi.....	59
Çizelge 4.13. PAN polimerlerinin termogravimertik analiz sonuçları	61
Çizelge 4.14. P(AN-ko-İA)(%96.25-%3.75) kopolimerlerinin termogravimetrik analiz sonuçları	62
Çizelge 4.15. P(AN-ko-PEGMEA)(%96.25-%3.75) kopolimerlerinin termogravimetrik analiz sonuçları	63
Çizelge 4.16. P(AN-ko-PEGMEMA)(%96.25-%3.75) kopolimerlerinin termogravimetrik analiz sonuçları	64
Çizelge 4.17. PAN polimerinin temas açıları	66
Çizelge 4.18. P(AN-ko-İA) kopolimerlerinin temas açıları	67
Çizelge 4.19. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinin temas açıları	69
Çizelge 4.20. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinin temas açıları.....	71
Çizelge 4.21. PAN polimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri.....	73
Çizelge 4.22. P(AN-ko-İA) kopolimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri	74

Çizelge 4.23. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri	75
Çizelge 4.24. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri	77
Çizelge 4.25. PAN polimerinin derinlik duyarlı nanoçentme analizi sonuçları	78
Çizelge 4.26. P(AN-ko-İA) kopolimerinin derinlik duyarlı nanoçentme analizi sonuçları	79
Çizelge 4.27. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerinin derinlik duyarlı nanoçentme analizi sonuçları	80
Çizelge 4.28. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerinin derinlik duyarlı nanoçentme analizi sonuçları	81



1. GİRİŞ

Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı SAN-TEZ projesi kapsamında desteklenen “Akrilik Liflerin İslanabilirliğinin Artırılması” isimli projenin B planınının bir kısmını oluşturan bu çalışmada AKSA Akrilik Kimya San. A.Ş’nin hâlihazırda üretmekte olduğu akrilik elyafın ıslanabilirliğini arttırmak için İA, PEGMEA ve PEGMEMA monomerler kullanılarak tek basamaklı reaktör sisteminde ıslanabilirliği artırılmış akrilik polimer sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Akrilik elyafın kendine has bir takım özellikleri bulunmaktadır. Bu özellikleri ile yapay olmasına rağmen yün yerine kullanılmaktadır. Uluslararası Standartlar Organizasyonu ve Uluslararası Sentetik Elyaf Standardizasyon Bürosu kimyasal yapısında en az % 85 oranında akrilonitril içeren elyafları akrilik elyaf olarak isimlendirilmiştir. Akrilik elyaflar akrilonitril temel monomerinin yanında polimerin bazı özelliklerinin geliştirilmesi için farklı komonomerler birlikte değerlendirilmektedir. Zira % 100 akrilonitrilden üretilen elyaf kırılgan, sert ve hidrofilitesi oldukça düşük bir malzemedir. Bu sebeple düşük hidrofilite, nem konforu ve boyanabilirliğin artırılabilmesi için literatürde birçok uygulama ile karşılaşmıştır (Anonim, 2018a). Akrilik lif ilk defa 1944 yılında Dupont firması tarafından Orlon ticari ismi altında üretilmiş ve uzunca bir süre üç sentetik lif grubundan biri olarak tanınmıştır. Son yıllarda polipropileninde sentetik lif olarak yoğun biçimde kullanımı nedeniyle akrilik lif dördüncü yapay lif durumuna gelmiştir (Anonim, 2018b).

Akrilik lifler yüksek oranda kristaliniteye sahiptirler. Bu nedenle nem çekme özellikleri zayıftır. İslanabilirlik önemli bir lif özelliğidir. Yüzey alanı geniş veya hidrofilik grupları içeren polimerlerde ıslanabilirlik özelliği daha fazladır. Kristal yapı lifin mekanik özelliklerine katkıda bulunurken ıslanabilirliği artıran etkenlerde tam tersi etki göstermektedir. Bu durumda ıslanabilirliğin kontrollü olarak artırılması gerekir. Bu çalışmada hidrofilik özelliğe sahip olan üç farklı komonomer (itakonik asit (İA), poli(etilen glikol) metileter akrilat (PEGMEA) ve poli(etilen glikol) metileter metakrilat (PEGMEMA)) akrilonitril (AN) monomeri ile birlikte kopolimerleştirilmiştir. Kullanılan hidrofilik monomerlerin tek bir monomer ile sıkca kullanılan HEA gibi monomerlere (Kahraman Döğüşçü, 2016) nazaran daha fazla hidrifilite özelliği

bulunması nedeniyle daha az kopolimer oranı ile akrilik polimere daha fazla hidrofilite kazandırabilme potansiyeli bulunmaktadır.

Üç farklı oranda komonomer içerecek şekilde sentezlenen poli(akrilonitril-ko-itakonik asit) (P(AN-ko-İA)), poli(akrilonitril-ko-poli(etilen glikol) metileter akrilat) (P(AN-ko-PEGMEA)) ve poli(akrilonitril-ko-poli(etilen glikol) metileter metakrilat) (P(AN-ko-PEGMEMA)) kopolimerlerinin yapısal karakterizasyonu, molekül ağırlığı dağılımı, parçacık büyüklüğü, termal (ısı) dayanımı, film haline getirildikten sonraki temas açıları, yüzey serbest enerjileri ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca üretilen komonomerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kıyaslanabilmesi için PAN polimeri de üretilerek test edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Tekstilin Ülkemizdeki Yeri ve Önemi

Türkiye'de halı, kilim ve keçe yapımı biçimindeki tekstil ürünleri ve el sanatlarının ülkemizde köklü bir geleneği vardır. Tekstil sanayisi ise Defterdar ve Hereke Yünlü Fabrikaları ile Bakırköy Pamuklu Fabrikası'nın kuruluşu ile başlamış Osmanlı İmparatorluğu'nun son dönemlerinde ise daha ileri seviyelere ulaşmıştır. 1933 yılında Sümerbank'ın kuruluşuyla birlikte tekstil sanayi ülkemizde hızla gelişmiştir. Bu gelişme özel sektör yatırımları ile daha da önemli bir konuma gelmiştir. Ülkemiz için istihdam açısından da büyük önemi bulunan sektör ihtiyacı karşılama yanında ihracat olanakları ile önemli bir gelir kapısı olmuştur. Ülkemizdeki tekstil ürünlerinin üretim maliyetlerinin düşük, ürün kalitesinin yüksek olması uluslararası pazarlarda Türk tekstil ürünlerinin rekabet şansını arttırmıştır.

Son yıllarda ülkemizde suni ve sentetik lif sanayi alanlarında faaliyet gösteren özel sektör genelde Bursa, Adana ve İstanbul'da yoğunlaşmıştır. Seksenli yıllardan sonra ekonomi alanındaki gelişmeler üreticiyi yurt dışına açılmaya yöneltmiş ve konfeksiyon sanayinde pamuk üretiminin çok iyi değerlendirilmesi, işçi gücünün fazla olması, konfeksiyon sektöründe çok yüksek sermayeye gerek duyulmaması, ülkemizin alıcı piyasalara coğrafi bakımdan uygun olması ve Avrupa Birliği (AB) ile olan iyi ticari ilişkiler konfeksiyon sektöründe önemli bir ihracat patlamasına sebep olmuştur.

2.2 Tekstil Liflerinin Tanımı ve Sınıflandırılması

Tekstil, elyafın elde edilmesinden tüketicinin istediği özelliklere sahip bir materyal haline gelinceye kadar geçirdiği aşamalarla ilgili bir terimdir.

Tekstil endüstrisinde, belirli uzunluk, mukavemet ve inceliği olan yumuşak, eğrilmeye, sarılmaya ve bükülmeye uygun maddelere lif denir. Tekstil sanayinde kullanılan ham maddeye elyaf adı verilir. Elyaf; lif kelimesinin çoğulu olup, kopma mukavemeti ve gerilebilme ile bükülebilme (eğrilebilme), birbiri üzerine yapışabilme yeteneği olan ve

boyu enine göre çok uzun olan renksiz veya renkli lif topluluğuna denir (Anonim, 2011).

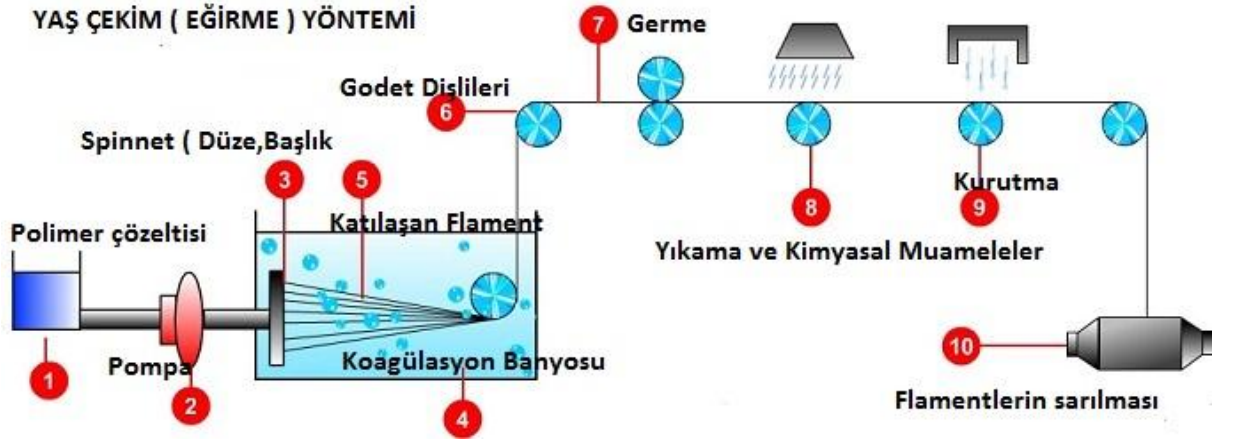
Tekstil lifleri doğal lifler ve yapay (kimyasal) lifler olarak ikiye ayrılmaktadır. Doğal lifler kendi içerisinde bitkisel lifler, hayvansal lifler ve madensel lifler olarak üç gruba ayrılmaktadır. Kimyasal lifler, hammaddesi doğal olanlar suni (rejenere) lifler ve hammaddesi yapay olanlar sentetik lifler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

2.3 Kimyasal Lif Üretim Yöntemleri

Kimyasal lif elde edilmesinde pek çok yöntem kullanılmakla birlikte sanayide en çok; yaş çekim, kuru çekim, eriyikten çekim yöntemleri kullanılmaktadır.

2.3.1 Yaş Lif Çekim Yöntemi

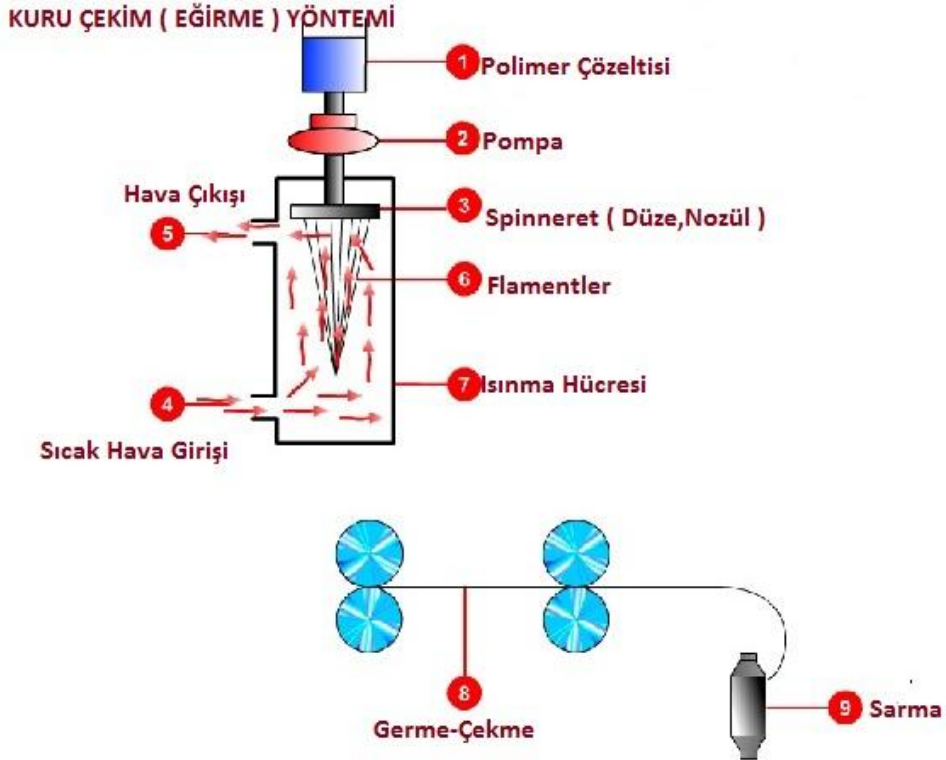
Bu yöntem ile lif çekimi yapabilmek için ilk olarak polimerin uygun bir çözücüde çözeltisi hazırlanarak başlanılır. Hazırlanan polimer çözeltisi şekil 2.1’de görüldüğü gibi koagülasyon (katılaştırma) banyosu içinde bulunan düze denilen delikli püskürtme başlığına sabit basınç altında bir pompa yardımıyla gönderilir. Polimerin bu banyo içinde pıhtılaşması yani koagüle olması sebebiyle bu banyoya koagülasyon banyosu denilmektedir. Koagülasyon banyosunun içeriği, polimeri çözelti halinden katı hale getirecek şekilde hazırlanır. Örneğin bazik çözeltilerde çözünüp asitlerde çözünmeyen bir polimer için bazik içerikli çözelti hazırlanır. Koagülasyon düzeden filament şeklinde çıktığından bu biçimde pıhtılaşır ve çöker. Viskoz, modal ve akrilik lifleri yaş çekim yöntemiyle elde edilebilir (Keser, 2016).



Şekil 2.1. Yaş çekim yöntemi

2.3.2 Kuru Lif Çekim Yöntemi

Bu yöntemde, polimer çözeltisini hazırlamak için kullanılacak çözücünün kaynama noktası düşük, uçuculuğu yüksek olan maddelerden seçilmesi gerekir. Böyle bir çözelti; şekil 2.2’de görüldüğü gibi içerisinde sıcak hava akımı olan odalara sabit basınç altında düzelerden püskürtülür ve çözücü ortamdan kolayca uzaklaşır, geriye filament şeklinde biçimlenmiş polimerik madde kalır. Asetat lifleri ve bazı poliakrilonitril lifleri elde edilmesinde için genellikle kuru lif çekimi (eğirme) yöntemi kullanılmaktadır (Keser, 2016).



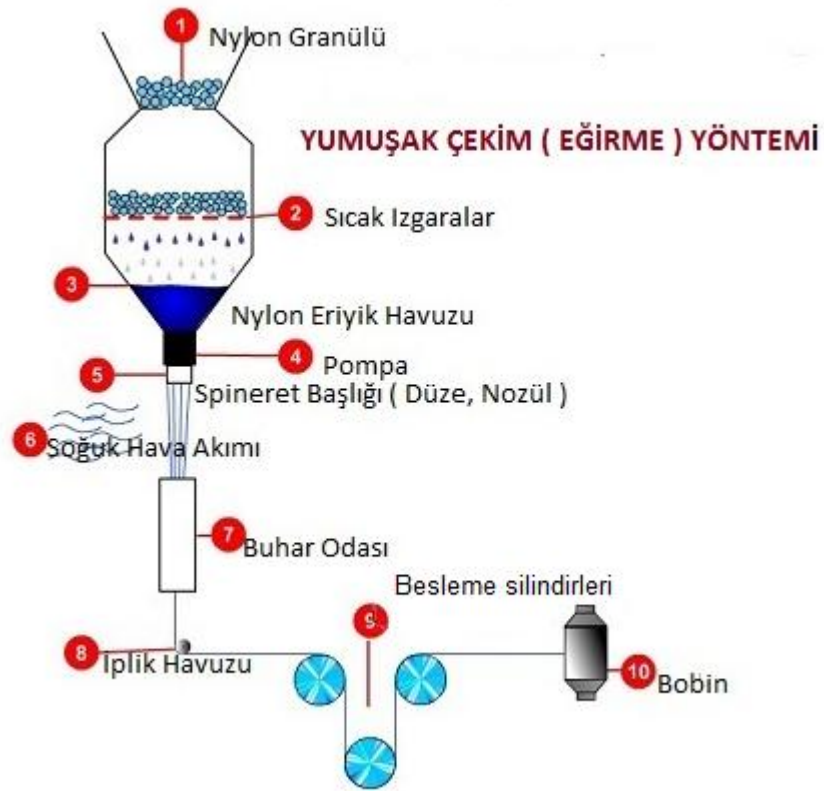
Şekil 2.2. Kuru çekim yöntemi

2.3.3 Eriyikten Lif Çekim Yöntemi

Bu yöntem çözünürlüğü düşük ve uygun bir çözücüsü bulunmayan termoplastik (ısı ile şekil değiştirebilen) özelliğe sahip polimerlerin filament hâline getirilebilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde; erime noktası üzerindeki sıcaklıkta cips hâlindeki polimer, şekil 2.3’de görüldüğü gibi eriyik hale getirilir. Eritilen polimer sabit basınç altında düzeler basılarak filament telleri halinde düze deliklerinden fırlatılır. Filamentler düzeden ayrıldığında soğuk hava ile karşılaşırlar. Soğuk hava filamentlerin birbirine yapışmasını önlemek için uygulanmaktadır. Soğuk hava odasından çıkan filamentler kalınca demetler halide sarılırlar.

Filamentlerin sayısı düzelerin meme sayısına ve meme deliklerinin çap genişliklerine göre değişmektedir. Tek delikli düze başlığından elde edilen filamente “monofilament”, çok delikli düze başlığından elde edilen filamente de “multifilament” denir. İstenilen ölçülerde ve aynı büyüklükte filamant elde etmek için düzede her meme deliğinin düzgün bir hızla beslenmesi, meme çapların eşit olması, düzeden çıkan filamentlerin

aynı soğutma koşulu altında sertleşmesi sağlanmalı ve memeden yumuşak halde çıkan filamentlerin katılaşması bir metre sonunda tamamlanmalı sonrasında demet halinde bir sarma mekanizması yardımı ile toplanmalıdır. Filamentlerin soğutulması ve katılaştırılması çok kısa bir zaman içinde gerçekleştirildiğinden liflerde yeteri kadar kristallenememiş ve hatta uzamamış olmaları sebebiyle liflerin mukavemetleri yeteri kadar iyi değildir. Liflerin uygun mukavemete getirilmesi için soğuk oda sonrasında lifin oluşmasında rol alan makro-molekül zincirleri kendi aralarında sıralanmaya ve lif eksenine göre paralel bir duruma geçecek değişikliğe zorlayan germe çekme işlemine tabi tutulmaları gereklidir. Bu yöntem ile poliester, polipropilen, polietilen poliamid gibi lifler üretilmektedir (Keser, 2016; Kara, 2011; Anonim, 2018c).



Şekil 2.3. Eriyikten lif çekim yöntemi

2.4 Tekstil Lifinin Temel Özellikleri

Bir tekstil lifinin değeri, lifin sahip olduğu uzunluk, incelik, mukavemet, parlaklık, eğrilme yeteneği, uzama ve esneklik, yoğunluk, nem çekme, ısıdan etkilenme, ışıktan

etkilenme, kimyasal reaktiflerden etkilenme, elektriksel özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Lifin kullanılacağı alana göre bu özelliklerden biri ya da birkaçının aynı anda üründe olması ya da olamaması istenebilir.

2.4.1 Uzunluk

Tekstil liflerinde uzunluk; kesikli elyaf ve kesiksiz elyaf lifler olarak iki şekilde tanımlanır.

Kesikli Elyaf: Pamuk, yün gibi kısa liflerden oluşan "stapel lif" de denilen bu lifler uzunlukları türlerine göre değişmekle birlikte genellikle 10 mm'den 50 cm arasındadır. Yapay elyafa pamuk ve yün gibi özelliklerin yazandırılması için isteğe göre şekillendirip belli boyda kesilmesiyle elde edilen elyafa yapay kesikli elyaf denir. Kesikli liflerde uzunluk yapılacak mamulün kalitesini belirlediği için çok önemlidir.

Kesiksiz elyaf: Kontinü elyaf da denilen liflerin boyunun sonsuz uzunlukta olduğu liflere denilmektedir. Bu liflere "filament" adı verilir. Doğal ipek ve yapay lifler, filament yani sonsuz haldedir. Yapay liflerin uzunluğu ise üretim metoduna ve kullanılacağı alana göre belirlenir (Anonim, 2018d).

2.4.2 İncelik

Elyafın bir diğer özelliği de enine kesitinin (çapı) büyüklüğü ve biçimidir. Bu büyüklük, elyafın inceliği olarak da belirtilir. Lifin enine kesitinin boyutunun çok az lifin enine kesiti yuvarlak olması ve standart bir çapa sahip olmaması sebebiyle doğrudan ölçülemez ve dolaylı olarak verilir. Bir ipliğin çapı, yan yana gelen liflerden meydana gelir dolayısıyla ince liflerden ince iplik elde edilebilir. İplik numarası değişmediği halde çaptaki lif sayısı arttıkça sağlam ve kaliteli iplik yapılır. Lifin veya filamentin 10 (μm) ince olanları ile 50 (μm)'den fazla olanları iplik yapımı için uygun değildir, ince olanlar çok çabuk kopabilir. Kalınlar ise çok kaba iplikler meydana getirir (Anonim, 2018d).

2.4.3 Mukavemet

Elyafın, iplik veya kumaş haline gelinceye kadar uğradığı gerilimlere karşı, kopmadan durmasına dayanıklılık denir. Tekstil lifleri, yeterli mukavemete yani dayanıklılığa sahip olmalıdır. Tekstil liflerinin mukavemeti, ölçme yapılan yerin atmosfer neminden etkilenir. Genellikle doğal bitkisel lifler ıslandıklarında veya nemli halde daha sağlam olurlar. Bunun dışındakilerin ise dayanıklılığı azalır. En sağlam lif cam lifidir. Bundan sonra sırasıyla poliamid, poliester, ipek, keten, pamuk, akrilik, rayonlar ve yün gelir (Anonim, 2018d).

2.4.4 Parlaklık

Parlaklık düzgün bir yüzeyden ışığın yansıması ile oluşur. Bir lifin parlaklığı, üzerine düşen ışığı yansıtmasına bağlıdır. Az parlak ve ya donuk lifler gelen ışığı, doğrusal düzgün olarak yansıtmayıp dağıtaratan liflerdir; pamuk ve yün gibi lifler üzerine düşen bu sınıfa girmektedir. Keten, merserize, pamuk ve ipek gibi lifler ise ışığı düzgün yansıtıklarından dolayı parlak görünümlüdürler. Lifler elde edilme yöntemleri, cins ve türü, yetiştirildiği doğal çevre farklı yapıda olacağından parlaklığı da farklı olacaktır. Tekstilde genellikle parlak lifler tercih edilmektedir (Anonim, 2018d).

2.4.5 Eğirme Yeteneği

Bir lifin iplik haline gelebilmesi için eğirme yeteneğine sahip olması gerekir. Bu özellik, liflerin birbirine biraz yapışıcı olması yanında kütle halinde iken birleşik halde bulunmasından ileri gelir. Bir elyaf demetindeki lifler arasında gizli temas uçları, sayesinde liflerin birbirine yapışmasına (tutunmasına) sebep olur. Lif inceliği, lif yüzeyinin yapısı, uygulanan basınç ve lif uzunluğu, bu özelliğe etki eden faktörlerdir (Anonim, 2018d).

2.4.6 Uzama ve Esneklik

Bir lifin iki ucundan çekilerek uygulanan kuvvetle lif kopmadan esneyebilir. Uygulanan kuvvet kaldırıldığında lif eski haline dönerse bu tür liflere esnek lifler denilir. Uygulanan kuvvete göre lif eski haline dönmeden bir miktar uzayabilir ya da kuvvet artarsa kopabilir. Çizelge 2.1'de bazı liflerin sahip olduğu mukavemet ve uzama değerleri verilmiştir (Anonim, 2018d).

Çizelge 2.1. Bazı bitkisel liflerin gerilme mukavemeti ve kopmada uzaması

Elyaf Cinsi	Gerilme Mukavemeti (g/tex)	Kopmada Uzama %
Pamuk	46	6.8
Keten	55	3.0
Jut	32	1.8
Kenevir	48	2.2

*g/tex: 1000 m ipliğin g cincinden değeri, ipliğin numarası.

Gerildiğinde çok fazla miktarda uzayabilen ve kuvvet kaldırıldığında eski boyutlarını yeniden alabilen liflere, “elastomer lif” denir. Çizelge 2.2'de ise bazı liflerin esneklik değerleri verilmiştir (Anonim 2011).

Çizelge 2.2. Çeşitli elyaf ürünlerinin elastikiyeti

Elyaf Türü	% 1'lik uzamada	% 5'lik uzamada
Pamuk	91	52
Viskoz ipeği	67	60
Asetat ipeği	96	46
Yün	99	69
İpek	84	52
Nylon	90	89
Dacron	98	65
Orlon	92	50

2.4.7 Yoğunluk

Tekstil liflerinde yoğunluk; hacimsel yoğunluk ve lineer yoğunluk olarak iki şekilde tanımlanır. Bir cismin kütlesinin, aynı hacimdeki suyun kütlesine oranı hacimsel yoğunluk olarak ifade edilir. Tekstil liflerinin hacimsel yoğunlukları genellikle 1'den büyüktür. Lifin birim uzunluğunun ağırlığı ise lineer yoğunluk olarak tanımlanır. Tekstil liflerinde ve ipliklerinde birim uzunluğun ağırlığı, numaralandırma sistemi ile verilir. Çizelge 2.3'de bazı liflerin yoğunluk değerleri verilmiştir (Anonim, 2018d).

Çizelge 2.3. Farklı türdeki liflerin yoğunluk dereceleri

Lifin Cinsi	Yoğunluğu (g/cm ³)
Pamuk	1.55
Yün	1.30
Viskoz ipeği	1.52
İpek	1.34
Cam elyafı	2.50
Terilen	1.39
Asetat ipeği	1.31
Nylon	1.14
Orlon	1.19

2.4.8 Nem Çekme Özelliği

Tekstil liflerinin belli rutubet ve sıcaklıkta; su buharlarını içine çekme kabiliyeti nem çekme özelliği olarak tanımlanır. Ortamın rutubeti ve elyafın türü emilen sıvı miktarının değişmesine neden olur. İplik, dokuma, ağartma ve boyama işlemlerinde liflerin nem kapasitesi önemli rol oynamaktadır. Rutubetli ortamadaki kumaş, üzerine su toplar; buna karşılık nemli veya ıslak bir kumaş kuru havada üzerinde bulunan suyu kaybeder (deserpsiyon), su absorpsiyonu ve deserpsiyon, bir denge kuruluncaya kadar devam eder. Bir elyaf ne kadar çabuk su absorpluyorsa o kadar çabuk kurur.

Aynı bağıl rutubete sahip bir ortama konulan lifler içinde sırasıyla yün, ipek, rayonlar, keten, pamuk, asetat ipeği, poliamid ve diğer sentetik elyaf gelir. Cam elyaf ise sıfır nem çekme özelliğine sahiptir. Doğal liflerin yüksek nem çekme kapasiteleri vardır. Bu nedenle ticarete lif üzerinde bulunabilecek nem miktarı sınırlandırılmıştır. Tekstil materyalindeki nem miktarı, % nem ve mutlak nem olmak üzere iki şekilde belirlenir (Anonim, 2018d).

% Nem: Tekstil materyalinin absorpladığı su miktarının, nemli materyal ağırlığına oranıdır. Lif üzerindeki nem yüzdesi higrometre cihazı ile ölçülür.

Mutlak Nem: Tekstil materyalindeki su miktarının, kuru materyal ağırlığına oranıdır.

2.4.9 Isıdan Etkilenme Özelliği

Bir organik maddeye uygulanan ısı enerjisi karşısında maddede meydana gelen değişim belli bir değere kadar fizikseldir ve belli bir sıcaklık değerinden sonra maddede kimyasal değişim meydana getirir. Isının organik bileşiği kimyasal olarak etkilemesi olayına yanma denir. Liflerin yanma olayından önce ısı enerjisine karşı gösterdiği iki şekilde tepki verir;

Sıcaklığın belli bir miktarda yükselmesi ile biçim değiştiren lifler termoplastik lifler, olarak adlandırılır. Bu liflerde önce yumuşama, yüksek ısılarda ise erime gözlenir. Belirli bir sıcaklığa erişildiğinde, bozulma ve yanma olayı başlar. Sentetik lifler ve yapay lifler bu yapıdadır.

Sıcaklık yükselmesi sırasında yanma noktasına kadar herhangi bir biçim değişikliği görülmediği liflere ise non-termoplastik lifler denir. Tüm doğal lifler ve yapay lifler, non-termoplastik yapıdadır. Bu lifler, yanma noktası sıcaklığına erişildiğinde, yanarlar ve geriye bir miktar kül bırakırlar.

2.4.10 Işıktan Etkilenme Özelliği

Uzun süre ışığa maruz bırakılan organik bir bileşik olan lifler, zaman içinde ışığa maruz kalma süresine ve lifin türüne göre ışık enerjisinden olumsuz olarak etkilenir bunun sonucu olarak elyaf hava oksijeni ve diğer bazı etkenlerle reaksiyona girer. Bu da lifin polimerleşme derecesinin düşmesine ve dolayısıyla lifin dayanıklılığın düşmesine sebep olur.

2.4.11 Kimyasal Reaktiflerden Etkilenme Özelliği

Lif, kendisini oluşturan polimerin yapısına bağlı olarak her lif türü için farklı olacak şekilde baz, asit, yükseltgen maddeler gibi kimyasal reaktiflerden etkilenir.

2.4.12 Elektriksel Özellikler

Tekstil liflerinde, iplik, kumaş yapımı ve diğer işlemlerde sürtünmeden dolayı meydana gelen statik elektriklenme elyafın işlenmesini zorlaştırır ve makinelerde arızalar meydana getirir. Elektriklenmeyi azaltmak için lif nemlendirilir. Nemli materyal, elektrik oluşurken iletir ve böylece statik elektrik, lif üzerinde birikmez.

2.5 Akrilonitril ve Poliakrilonitril

1893 yılında Almanya'da elde edilen poliakrilonitril liflerinin temel maddesi olan akrilonitril 1930 yılına kadar sadece laboratuvar çalışmalarında incelenmiştir. II. Dünya Savaşı sırasında sentetik kauçuk elde etme amacıyla akrilonitril üretimi genişlemiştir. Sonrasında ise akrilonitril üretimi sentetik kauçuktan başka plastik ve sentetik lif üretiminde de önemli hale gelmiştir. Addisyon polimerizasyonuna yatkın akrilonitrilden lif üretimi kolaylıkla gerçekleştirilmiştir. Savaş boyunca Almanya ve Amerika'da üretilen poliakrilonitril lif denemeleri orduların gereksinimlerini karşılamıştır. İlk ticari poliakrilonitril lifi 1945 yılında Du pont firması tarafından Fiber A adıyla piyasaya sürülmüştür. 1950 yılında ise filament şeklinde orlon adıyla üretilmiştir. Vinil siyanür

olarak da isimlendirilen akrilonitril, doymamış bir karboksili asit olan akrilik asidin nitrilidir.

Bugün orlon 41, orlon 81, PAN adlarıyla bilinen ilk orlon tipleri, monomer olarak sadece akrilonitril içeren polimerlerdir. Ancak bu liflerin hidrojen köprüsü ve kimyasal bağ oluşturan bağ içermemesi nedeniyle boyanması çok zor olduğu için homopolimer şekilleri tekstil alanında önemini kaybederek daha kolay boyanabilen vinil siyanür maddesinin yanında ortama başka bir monomerin ilave edildiği kopolimerleri piyasaya çıkmıştır. Akrilik liflerin özellikleri ilave edilen modifiye edici komonomer tipine ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bu monomerlere örnek olarak vinil pirazin, vinil klorür, vinil asetat, metil akrilat, vinil pridin gibi vinil bileşikleri ve metakril asit ile stiren-sülfonik asit gösterilebilir. Bu tez çalışmasında akrilik lifin hidrofilite özelliklerinin değiştirilmesi için farklı hidrofilik grup içeren 3 farklı monomer kullanarak bir seri akrilik lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Poliakrilonitril lifleri iki farklı şekilde tanımlanmaktadır (Anonim, 2018e).

1. Akrilik lifler; Orlon, acrilon, creslan, zefran gibi lifdeki akrilonitril yüzdesi %85 veya daha fazla ise bu liflere akrilik lifler denir.

2. Modakrilik lifleri; Verel modakrilik, sef modakrilik; dynel modakrilik gibi lifdeki akrilonitril yüzdesi %85-%35 arasında ise bu liflere modakrilik lifleri denir.

PAN polimeri yüksek kimyasal direnç, polar maddeler ile uyumluluğu ve sertliği gibi özelliklerinden dolayı ticari açıdan oldukça önemli bir polimer olmasının yanında (Peng, 1995) kırılabilirliğinin yüksek olması, eriyik işlenebilirliğinin zor olması, zayıf elektrostatik kuvvetler ve makro moleküller arasındaki etkin çekim kuvvetleri nedeniyle zayıf ıslanabilirlik ve zayıf boyanabilme yeteneği ve işlenebilme zorluğu gibi dezavantajları sebebiyle, tüketicinin isteğine göre şekillendirilebilen %5-15 arasında bir veya daha fazla komonomer içeren türleri şeklinde üretilmektedir (Ravve, 1995; BISFA, 2006; Hutchinson vd., 2008; Tiye ve Bozdoğan, 2008).

Poliakrilonitril 250 °C üzerindeki sıcaklıklarda renk kaybı yaşamakta ve kararmaktadır. Sahip olduğu yüksek camsı geçiş sıcaklığı sebebiyle oda koşullarındaki plastik özellikleri zayıftır. Ayrıca polimerin yüksek erime noktası (317 °C) ve zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetli çekim kuvveti polimerin çözünürlüğünü oldukça kısıtlamaktadır. Polimer zincirindeki $C\equiv N$ grupları arasındaki dipol kuvvetlerinin oluşturduğu yüksek elektrostatik etkileşimler bağ dönmelerini zorlaştırması (Bai ve ark., 2006) ve camsı geçiş (T_g) sıcaklığı ile erime noktası arasındaki yüksek fark polimerin endüstriyel uygulamalarını da kısıtlamaması poliakrilonitril liflerin diğer handikapları arasında sayılabilir (Yu ve ark., 2012). Dolayısıyla akrilik fiberler, asıl olarak işlenebilirliği ve aynı zamanda da fiberin boyanabilirliğini arttıran bir veya daha fazla komonomer içeren akrilonitrilin kopolimerleri şeklinde üretilmektedir.

Akrilik fiberler üretiminde kullanılan komonomerler ya nötr ya da iyonik olabilir. Metil akrilat, metil metakrilat ve vinil asetat gibi nötr komonomerler, poliakrilonitrilin liflerin kompaktlığını azaltarak boyaların life difüzyonunu arttırmaları. Ketonlar, eterler ve alkoller gibi polarize noniyonize komonomerler ise boyalarla iyonik olmayan etkileşimleri arttırarak boya adsorpsiyonunu arttırır. Diğer taraftan, sülfonik, fosforik veya karboksilik asit gruplarını içeren iyonik asitli komonomerlerin kullanımı hem difüzyon hızını ve hem de katyonik boyaların alınmasını arttırır. 2-vinil piridin gibi bazik komonomerlerin kullanılması, anyonik boyalar için lifin boyanabilirliğini arttırır (Burkinshaw, 1995; Bajaj ve Padmanaban, 1985).

Akrilik elyafların hidrofilisitesi, polimerizasyon sırasında ortama ilave edilen hidrofilik komonomerler ile ya da akrilik lifin çekiminden önce ilave edilen katkı maddeleri ile sağlanabilir. Hidroksil, ester, karboksil, amid ve ilave edilmiş amitler gibi fonksiyonel gruplar içeren vinil monomerler ile akrilonitrilin kopolimerleştirilmesiyle hidrofilik akrilik fiberler üretmek için birçok girişim yapılmıştır. Akrilik lifin boyanabilme özelliğinin geliştirilmesi için üretilen %1.0-4.8 mol oranında 2-hidroksipropil metakrilat ve 2-hidroksietil metakrilat içeren akrilonitril kopolimerlerin üretilmesi literatürde karşılaşılan çalışmalardan biridir (Bajaj ve ark., 1980).

2.5.1 Akrilik Lif Üretimi

Endüstriyel olarak üretilen akrilik lifler AN monomerinin serbest radikalik zincir polimerizasyonu ile emülsiyon polimerleşmesi yöntemi ile sentezlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda akrilik polimerlerde meydana gelen bozulmalar nedeniyle akrilik liflerin üretiminde eriyikten çekim prosesi yerine yaş çekim kullanılmaktadır. Yaş çekim işlemlerinde çözücü olarak en çok dimetil asetamid (DMAc) ve dimetil formamid (DMF) içerisinde dop haline getirilmektedir. Kullanılan çözücü akrilik lifin fiziksel özelliklerine etki etmektedir, bu sebeple kullanılacağı alana göre çözücü seçimi yapılmaktadır. Akrilik lifin üretimi eriyikten çekim işlemi uygun olmasada hem yaş çekim hem de kuru çekim ile üretilebilmesi mümkündür. Ancak dünya akrilik üretimin % 85'i yaş çekim ile üretimi tercih etmektedir (Capone, 1995). Akrilik life hem yaş çekim hem kuru çekim sırasında uygulanan işlemler genel olarak benzerdir. Ancak yapılan bu işlemlerin sırası ve uygulama zamanı lif özelliğini ciddi derecede etkilemektedir (Frushor ve Knorr 1985; Tiye ve Bozdoğan, 2006). Ayrıca yaş çekimde kullanılan koagülasyon banyosu parametreleri de liflerin fiziksel özellikleri üzerinde belirleyici rol oynamaktadır (Tiye ve Bozdoğan, 2008).

2.5.2 PAN Liflerini Özellikleri

Akrilik liflerin özelliklerini genel olarak aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Akrilik lifler düzgün yüzeyli ve uzunluk olarak genellikle kesikli elyaf olarak üretilirler. %100'e yakın poliakrilonitrilden oluşan liflerde kristalin bölge oranı %70-80 arasındadır. Bu filamentin dayanıklılığı yapısında %15 varan oranla monomer eklenmiş akrilik liflerden daha fazladır. Bunun sebebi polimer zincirine farklı monomer molekülü girdiğinde kristalin bölge oranının azalmasıdır.
- Akrilik lifler kullanılacağı alana göre incelik değerleri 0.8-17 dtex arasında değişen, rengi beyaz ya da beyaza yakın, parlak, iyi derecede mukavim ve elastik, buruşmaya karşı dirençli malzemelerdir.

- Akrilik lifler düşük nem çekme özelliğine sahiptirler. Yapısındaki komonomer miktarına ve çeşidine göre 20 °C’de % 65 nispi nem ortamında % 1.2-2.6 oranında nem çekebilirler.
- Elektriklenme özelliği fazladır ve bundan dolayı kolayca kirlenebilirler ancak leke tutmazlar ve kolayca temizlenebilirler. Belirli bir erime sıcaklığı yoktur ama genellikle 250 °C’nin üstündeki sıcaklıkta yumuşama ve yapışma göstererek bozunurlar (Anonim, 2018e)
- Mukavemet stapel ve tow liflerde kuru halde 17.6-3.17 cn/tex yaş halde 14-23.7 cn/tex arasındadır. Islandıklarında dayanıklılığı bir miktar azalır. Filament haldeki liflerde ise kuru halde 34 cn/tex, yaş halde ise 32-34 cn/tex arasındadır.
- Akrilik liflerinin uzama özelliği oldukça yüksektir. Filament telleri kuru halde %23-30 oranında yaş halde %23-30 oranındadır. Akrilik liflerinin başlangıç modülleri yüksektir. Normal koşullarda %1-3 oranında rutubet absorbe ederler. Standart nem içerikleri %1-2.5 arasındadır.
- PAN liflerinin tutumları yumuşak, bakımı kolaydır. Kesikli halde iken yüne benzer özellik gösterirler.

2.5.3 Akrilik Liflerin Kullanım Alanları

Akrilik lifler yüne benzer yapısı ve fiziksel-kimyasal etki ile oldukça yüksek dayanım göstermeleri sebebiyle tekstilin hemen hemen her alanında kullanım şansı bulunmaktadır. Yüne benzerliği sebebiyle battaniye, halı ve kilim yapımında; iklim şartlarına ve yüksek ışığa gösterdiği dayanım sebebi ile perdelerde ve güneş tentesi olarak tüm dokuma ve örme kumaşlarda kullanılmaktadır. Ayrıca spor kıyafetler, döşemelik kumaşlar, otomobil döşemelerinde, yün ve viskon ile karıştırarak pelüş, taklit kürk, erkek-kadın giyim ürünlerinde ve dokumasız materyallerin yapımında kullanılmaktadır. Bunların dışında son yıllarda üretilen karbon liflerinin büyük bir kısmı karbon verimi yüksek olması ve yüksek mekanik özellikleri sebebiyle akrilik lif formundaki poliakrilonitril öncül maddesinden yararlanılmaktadır. Poliakrilonitril polimerler zincirlerinde, karbon atomları arasındaki sıkı bağ ve bozunma sıcaklığının yüksek olması sebebiyle poliakrilonitril esaslı karbon lifleri zift, rayon vb. lifler ile

kıyaslandığında yüksek performanslı karbon lifi üretimine en uygun polimer olduğunu göstermektedir (Cato ve Edie, 2003; Wangxi ve ark., 2003; Rahaman ve ark., 2007).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, akrilik polimerin ıslanabilirlik özelliğinin mekanik özelliklerinden önemli bir kayıp yaşamadan düşük oranda komonomer kullanılarak kontrol edilmesi üzerinde durulmuştur. Bu maksatla tercih edilen monomerler düşük monomer yüzdesi ile kaydadeğer miktarda hidrofilite özelliği sağlayabilen birden fazla fonksiyonel (ıslanabilirlik artırabilen) gurupları bulunan İA, PEGMEA ve PEGMEMA monomerleri seçilmiştir.

Tez çalışması Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı tarafından desteklenen bir SAN-TEZ projesi kapsamında gerçekleştiğinden çalışma dolayısı ile hak sahipliği AKSA Akrilik Kimya San. A.Ş ve Gaziosmanpaşa Üniversitesine aittir. Bu nedenle, ticari önemini muhafaza etmek bakımından üretilen akrilik polimerlerin lif yapılabilir durumunun muhafaza edilmesi gerekmektedir.

Islanabilirliği artırılmış akrilik polimer akrilonitril monomeri, klasik poliakrilonitril (PAN) polimerinin özelliklerini değiştirmeyecek oranlarda hidrofilik yapıdaki İA, PEGMEA ve PEGMEMA monomerleri ile serbest radikalik kopolimerizasyon yöntemiyle polimerleştirilerek üretilmiştir. Islanabilirlik özelliği ise üretilen polimerlerin film haline getirilerek farklı sıvılarla temas açılarının ölçülmesi ile mümkün olacaktır. Önerilen çalışmanın beklenen bazı handikapları da mevcuttur. Bunlardan başlıcaları, önerilen komonomerin akrilik monomer fazı yerine büyük oranda su fazında çözünmesi, ortaya çıkan polimerin kristal özelliğinin ciddi oranda değişmesi ve polimer molekül ağırlığı değerlerinin beklenmedik biçimde düşük kalmasıdır.

3.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

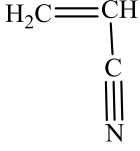
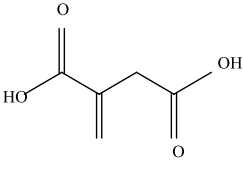
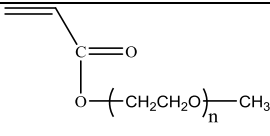
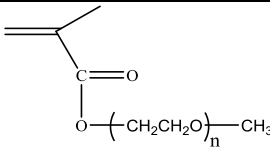
Bu çalışmada AN (Aksa Akrilik Kimya), İA (Aldrich), PEGMEA (Aldrich), PEGMEMA (Aldrich), sodyum metabisülfat (MBS) (Aksa Akrilik Kimya), amonyum persülfat (APS) (Riedel-de Haen), demir sülfat hepta hidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Riedel-de

Haen) ve etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) (Aksa Akrilik Kimya) kimyasalları kullanılmıştır. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyon işlemlerinde kullanılabilmesi için çözücü olarak dimetil asetamid (DMAc) (Aksa Akrilik Kimya); yüzey serbest enerjisi hesaplamalarında kullanılmak üzere ise etilen glikol (Merck), formamid (Sigma), diiyoda metan (Sigma-Aldrich) kimyasalları değerlendirilmiştir.

3.2.1 Monomerler

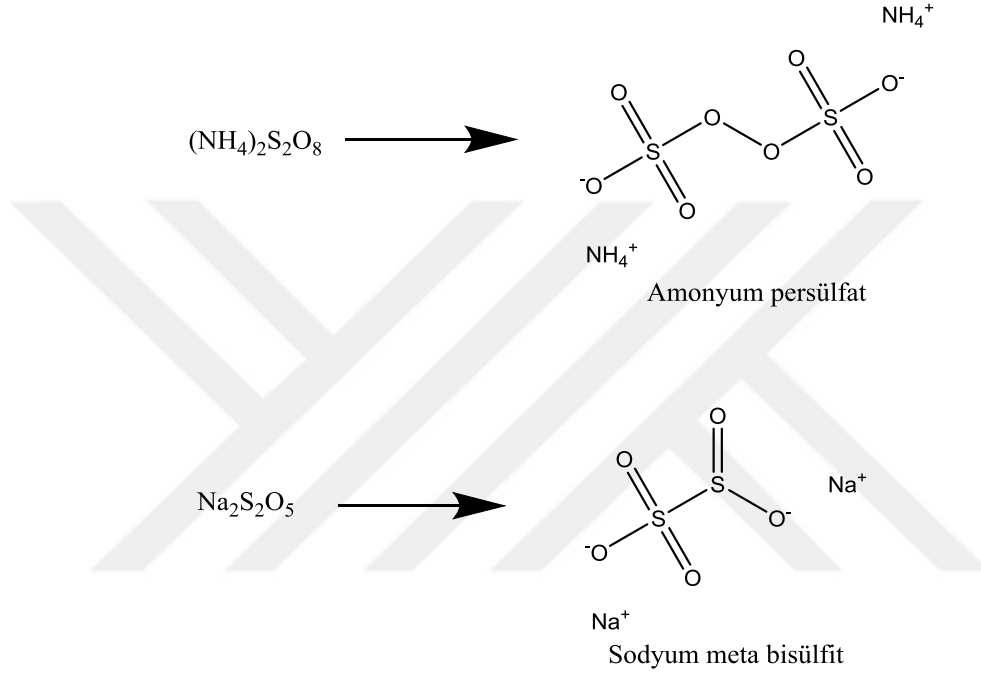
Bu çalışmada AN monomerine 3 farklı oranda (1.25, 2.5, 3.75) İA, PEGMEA ve PEGMEMA, akrilik monomerleri ilave edilerek bir seri kopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1’de kullanılan monomerlere ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan monomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Monomerler	Molekül Formülü	Molekül yapıları	Molar Kütle (g/mol)	Yoğunluk (g/mL) (25°C)
Akilonitril (AN)	C ₃ H ₃ N		53.06	0.81
İtakonik asit (İA)	C ₅ H ₆ O ₄		130.10	1.57
Poli(etilen glikol) metileter akrilat (PEGMEA)	C ₆ H ₁₀ O ₃		480	1.09
Poli(etilen glikol) metileter metakrilat (PEGMEMA)	C ₇ H ₁₂ O ₃		500	1.08

3.2.2 Başlatıcılar

Şekil 3.1'de serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak üretilen kopolimerlerin sentezinde kullanılan APS, MBS ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ redoks başlatıcılarının radikalik bozunma mekanizması basamaklar halinde gösterilmiştir.

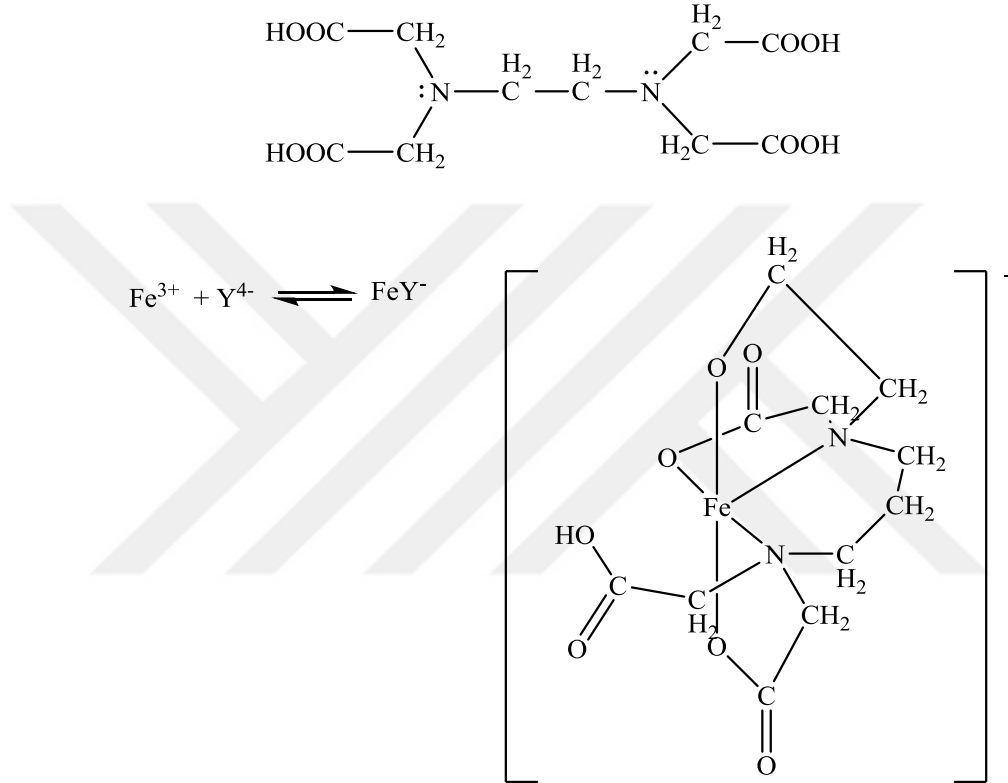


Şekil 3.1. APS, MBS ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ redoks başlatıcıların serbest radikal oluşturma mekanizması

3.2.3 EDTA

Bileşik kompleksleşme titrasyonlarında oldukça yaygın olarak kullanılan, reaksiyon ortamına elektron çifti sunarak bir metal iyonu bağlayabilecek dört karboksil ve iki amino grubu olmak üzere altı gruba sahip olan etilen diamin tetra asetik asit

[(etilendinitrilo) tetra asetik asit] (EDTA) molekülü polimerleşme reaksiyonunda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ başlatıcısından gelen Fe^{3+} kationunu ortamdan uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Katyonun yükü ne olursa olsun EDTA; metal iyonları ile 1:1 oranında kompleks oluşturur. EDTA'nın yapısı (H_4Y) ve Fe^{3+} ile oluşturduğu kompleksin yapısı Şekil 3.2'de açık bir şekilde verilmiştir.



Şekil 3.2. EDTA'nın Fe^{3+} ile oluşturduğu kompleksin yapısı

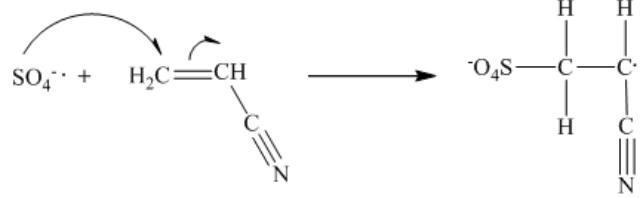
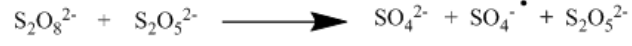
3.3 Metot

Bu çalışmada; akrilik liflerin temel yapıtaşı olan akrilonitril monomeri klasik PAN polimerinin özelliğini değiştirmeyecek üç farklı oranda hidrofilik yapıdaki İA, PEGMEA ve PEGMEMA monomerleri ile serbest radikalik kopolimerizasyon yöntemiyle sentezi gerçekleştirilmiştir.

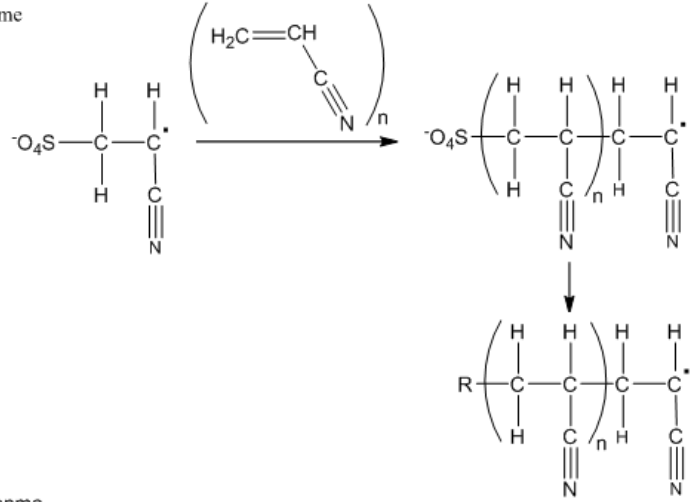
Çalışmada üretilen kopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir referans ile karşılaştırılması için PAN polimeri de üretilmiştir. Polimerizasyon deiyonize su

içerisinde ceketli cam reaktörde 63°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deiyonize su içerisine eklenen eser miktardaki $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine pH (2.1-2.3)'e aralığına gelinceye kadar %1'lik (w/w) H_2SO_4 eklendi. Daha sonra çözelti ortamına AN monomeri de ilave edildi. Taze hazırlanan APS ve MBS redoks başlatıcıları hazırlanarak polimerizasyon ortamına ilave edildi ve polimerizasyon başlatıldı. Ceketli reaktör mekanik karıştırıcı ile 350 rpm karıştırma hızı ile polimerizasyon süresi boyunca yaklaşık 3 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda sıcaklık kapatılarak reaktöre EDTA çözeltisi eklendi ve 30 dakika boyunca EDTA ile karışması sağlanıp mekanik karıştırma da sonlandırıldı. Üretilen PAN polimeri vakum altında bol miktarda deiyonize su ile yıkanarak süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Şekil 3.3'de radikalik polimerizasyon yöntemi ile üretilen PAN polimerinin sentezlenme basamakları gösterilmiştir.

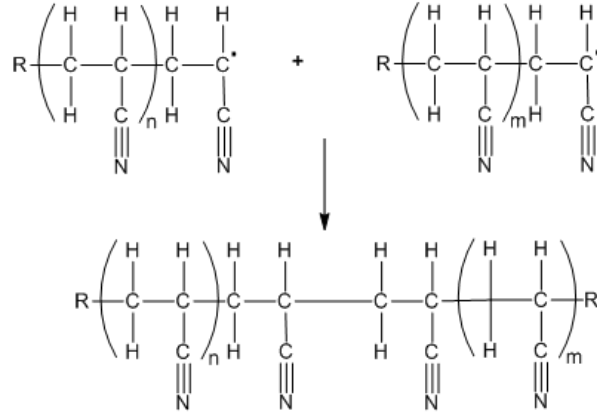
Başlama



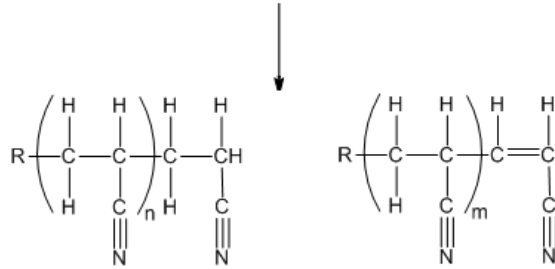
Büyüme



Sonlanma



birleşerek sonlanma



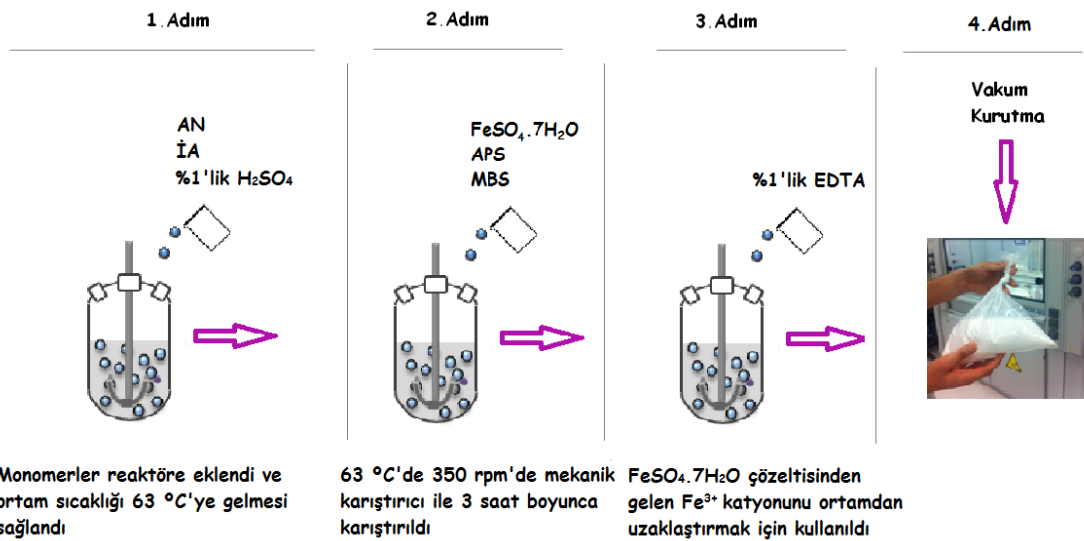
ayrı-ayrı sonlanma

Şekil 3.3. PAN'ın radikalik polimerizasyonla üretimi şeması

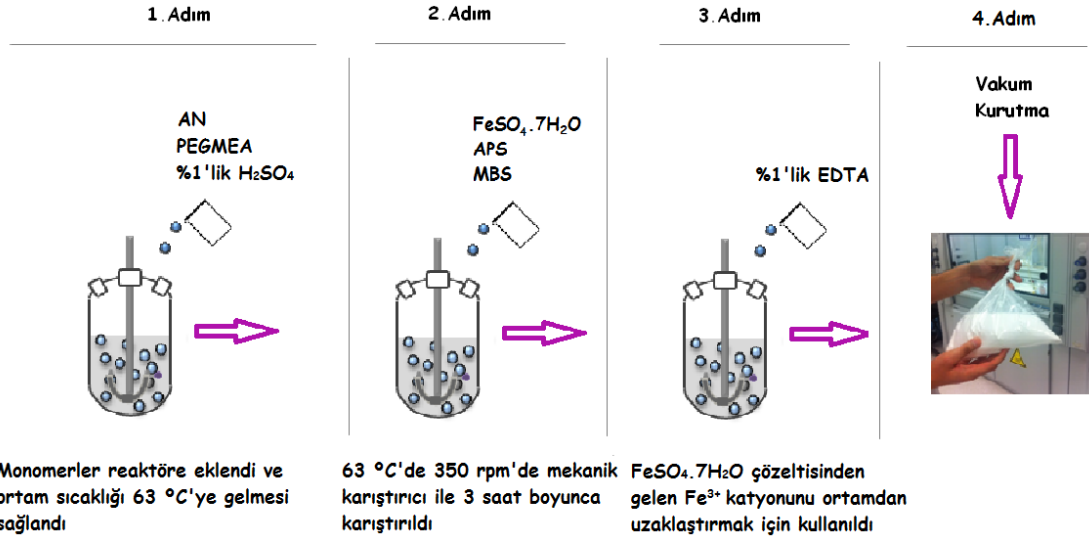
Çalışmanın devamında PAN polimerinin İA, PEGMEA ve PEGMEMA monomerleri ile her birinden 3 farklı komonomer bileşiminde 9 farklı kopolimeri üretilmiştir. Kopolimerizasyon için PAN polimerinde uygulanan yöntem tekrar edilmiştir. Şekil 3.4’de polimer sentezi için kullanılan üretim düzeneği verilmiştir. Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7’de ise sentezlenen kopolimerin sentez basamakları şema halinde verilmiştir.



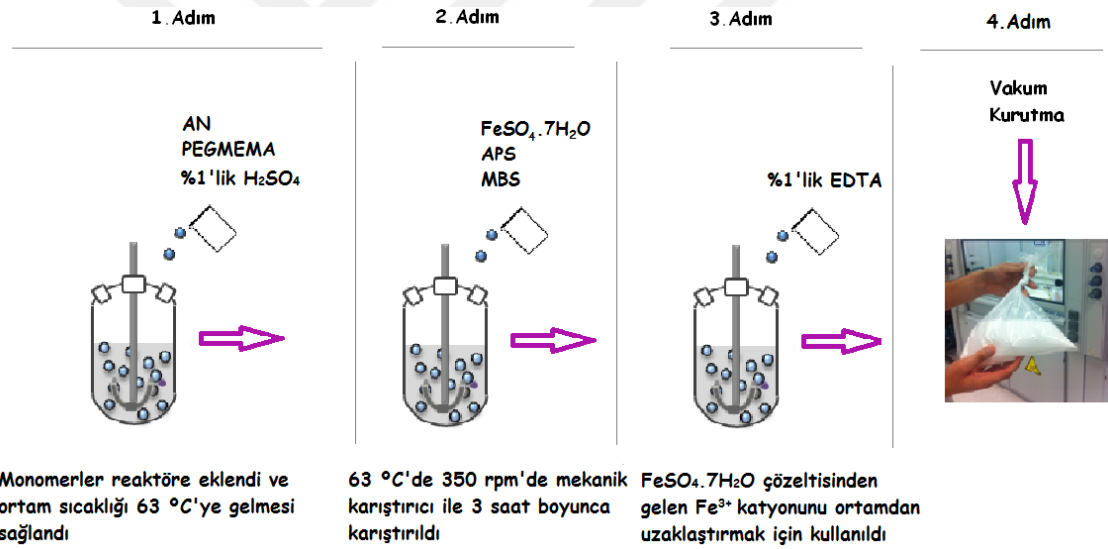
Şekil 3.4. Polimer sentezi için hazırlanan üretim düzeneği



Şekil 3.5. P(AN-ko-İA) kopolimerinin sentez basamakları



Şekil 3.6. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerinin sentez basamakları



Şekil 3.7. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerinin sentez basamakları

Kullanılan monomerler ve monomerlerin kütlece yüzde bileşimi Çizelge 3.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan monomerler ve monomerlerin kütlece yüzde bileşimi

Polimer	AN (g)	AN (%)	Komonomer (g)	Komonomer (%)
PAN	50	100	-	-
Kopolimerler				
P(AN-ko-İA)	49.38	98.75	0.63	1.25 İA
	48.75	97.50	1.25	2.50 İA
	48.13	96.25	1.88	3.75 İA
P(AN-ko-PEGMEA)	49.38	98.75	0.63	1.25 PEGMEA
	48.75	97.50	1.25	2.50 PEGMEA
	48.13	96.25	1.88	3.75 PEGMEA
P(AN-ko-PEGMEME)	49.38	98.75	0.63	1.25 PEGMEME
	48.75	97.50	1.25	2.50 PEGMEME
	48.13	96.25	1.88	3.75 PEGMEME

3.4 Karakterizasyon

Sentezlenen polimerlerin yapısal olarak tanımlanabilmesi için kızıl ötesi infrared (FT-IR) spektroskopisi kullanılmıştır. Sentezlenen homo ve kopolimerlerin molekül kütlesi ve heterojenlik indeksi jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile parçacık büyüklüğü ve parçacık büyüklük dağılımının belirlenmesinde parçacık büyüklük analizörü (PSD) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca polimerler ısıl yönden de termogravimetrik analizör (TGA) yardımı ile karakterize edilmiştir. Polimerlerde ıslanabilirlik ve mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için polimerlerin öncelikle döner kaplama cihazı ile film haline getirilebilmiştir. Daha sonra polimerlerin temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak temas açıları ve yüzey serbest enerjileri hesaplanmıştır. Islanabilirlik testleri için film haline getirilen polimerleri literatürde bu yönde daha önce kullanılmayan bir analizle nanindentasyon ölçümleri ile mekanik özelliklerinin incelenmiştir.

3.4.1 FT-IR Spektroskopisi Analizi

Sentezlenen polimerik yapıların yapısal karakterizasyonu, JASCO-430 model FT-IR spektroskopisi cihazı kullanılarak belirlendi. Sıvı numuner katı potasyum bromür (KBr) disk üzerine damlatılarak, kopolimerler katı potasyum bromür (KBr) ile birlikte öğütülerek hazırlandı pelet haline getirilmiştir. FT-IR analizi 400-4000 cm^{-1} aralığında incelenmiştir. Monomerler ve sentezlenen polimerlerden elde edilen FT-IR spektrumları

arasında gözlenen belli frekans kaymaları ve karakteristik piklerin kaybolmasına bakılarak polimerlerin sentezlenip sentezlenemedikleri konusunda yorum getirilmiştir.

3.4.2 GPC Analizi

Polimerlerin molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı tayininde kesin ve hızlı sonuç almak için kullanılan büyüklükçe ayırma kromatografisi olarak da bilinen GPC analizi, molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırıştıran bir kromatografi yöntemidir. Kolonları gözenekli jel dolgu malzemeleri ile doludur. Polimer çözeltisini bu kolondan geçirilir ve küçük molekül ağırlıklı bileşenler gözenekli jel dolgu malzemelerinin arasındaki boşluklara girdiği için kolondan geç çıkarken, büyük molekül ağırlıklı bileşenler dolgu malzemesine takılmadan kolayca kolondan ayrılırlar. GPC cihazı 30° ile 220°C aralığında tüm polimer türleri için, uygun çözücü ve sıcaklık kombinasyonlarında kullanılabilir. Polimerlerin molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı Malvern Viscotek GPCmax kullanılarak belirlenmiştir. Cihaz kolon fırını; 30 cm'lik iki GPC kolonu, refraktif indeks (Ve 3580 Malvern Dedektör) ve ışık saçılma dedektörü (270 Dual Malvern Dedektör) içermektedir. Sentezlenen polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_n$), kütlece ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_w$) ve heterojenlik indisi değeri (HI) DMAc sürükleyici fazı kullanılarak 50 °C'de ölçülmüştür. Heterojenlik indisi ($HI = \overline{M}_w/\overline{M}_n$) olarak bilinen bu oran, polimer zinciri büyüklükleri birbirine yaklaştıkça 1 değerini alır (ideal hal). Bu koşulda $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ eşitliği sağlanır.

3.4.3 PSD Analizi

Çalışmada Malvern Marka MS2000E model parçacık büyüklük dağılım analizörü kullanılarak üretilen polimerlerin parçacık boyut aralığı ve parçacık boyut dağılımı belirlenmiştir. 0.1-1000 µm arasında geniş bir ölçüm aralığına sahip olan bu cihaz ile kuru toz, süspansiyon ve emülsiyon taneciklerin parçacık büyüklük dağılım analizi yapılabilmektedir. Parçacık büyüklük analizi yapmadan önce tanecikler deiyonize su içerisine karıştırılıp homojenizatör ile 10.000 devir/dakika hızda 30 dakika karıştırılarak birbirine yapışan ve kümeleşen taneciklerin ayrılması sağlanmıştır. Deiyonize su içerisinde dağıtılan tanecikler 10 dk boyunca 2000 döngü sn^{-1} 'de cihazın ultrasonik

karıştırıcısında, 10 dk boyunca 2000 rpm mekanik karıştırıcıda karıştırılarak polimerlerin parçacık boyut aralığı ve parçacık boyut dağılım diyagramları elde edilmiştir.

Ultrasonik homojenizasyon işlemi topaklanan ve kümeleşen taneciklerin ayrılmasında etkili kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Bu yöntemde güçlü ses dalgalarına maruz bırakılan sıvılarda yüksek ve alçak basınç dalgaları oluşur. Alçak basınç dalgası sıvıda yüksek yoğunluklu küçük hava kabarcıkları oluştururken yüksek basınç dalgaları bu kabarcıkların bölünmesine sebep olurlar. Bu bölünme sırasında çok yüksek basınçta ve yüksek hızda sıvı jetleri oluşur. Ortaya çıkan bu türbülans ve akım kümeleşen tanecikleri parçalar ve bireysel parçacıklar arasında şiddetli çarpışmalara yol açar (Anonim, 2018f).

3.4.4 TGA Değerlendirmeleri

TGA sırasında genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılan ya da sabit bir sıcaklıkta tutulan numunedeki kütleli değişim incelenir. Uygulanan sıcaklık programı numuneye özgü olarak belirlenir. TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılan ve DTG eğrileri olarak adlandırılan eğriler numunedeki kütle değişimini gösterir. Bu değişim TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ilerlerken DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde görülür. Bozunma numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. TGA analizinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir.

Alüminyum oksit (Al_2O_3) ile kalibre edilmiş Perkin - Elmer Diamond TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak sentezlenen polimerlerin ısıl bozunma analizleri 10 °C/dak ısıtma hızında azot atmosferinde alüminyum krozede ve 200 ml/dak gaz akış hızına ayarlanmış sistemde gerçekleştirilmiştir.

3.4.5 Film Haline Getirme

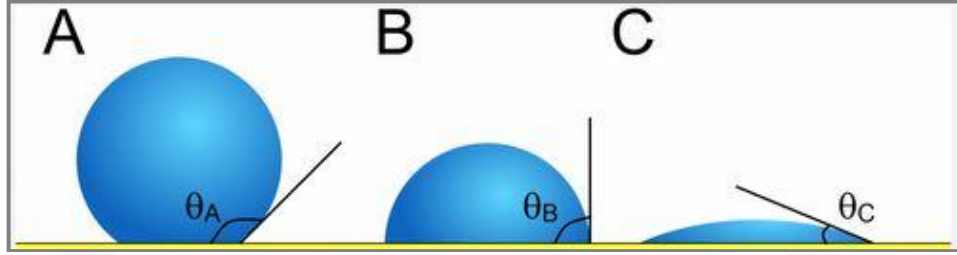
Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin ıslanabilirlik değerlerinin belirlenebilmesi için polimerler cam bir yüzey üzerine Laurell Spin Coater (Model: WS-650MZ-23NPP) marka dönel kaplama cihazı kullanılarak ince film haline getirilmiştir. Polimerler DMAc çözücüsünde çözülerek derişik çözeltileri hazırlanmıştır. Bu cihaz güçlü bir motora sahiptir ve belirlenen hızlarda sabit bir ivme ile dönme hareketiyle yüzeyler üzerine çözelti haline getirilmiş olan maddeleri kaplamada kullanılır. Spin Coater cihaz programlanabilen, her programa farklı hızlarda ve sürelerde adımlar getirebilme özelliğine sahip bir cihazdır. Polimerlerin cam yüzey üzerine kaplayabilmek için 5 basamaktan oluşan bir program oluşturulmuştur. Çözelti haline getirilen polimerler; programda sırasıyla 1 dakika boyunca 300 rpm’de, 4 dakika boyunca 400 rpm’de, 5 dakika boyunca 600 rpm’de, 5 dakika boyunca 1000 rpm’de ve 5 dakika boyunca 1500 rpm’de sabit ivme, azot atmosferinde ve vakum altında Spin Coater cihazında cam yüzey üzerine film halinde kaplanmıştır.

3.4.6 Temas Açısı

Sıvı damlaları bir katı yüzey üzerine bırakıldığında ya yarım yuvarlak ya da kubbemsi bir şekil alır. Kubbe yüzeyin katı yüzeyine temas ettiği sınırdaki, katının yüzeyin yatay düzlemi ile sıvı kubbesinin temas sınırındaki teğet arasında oluşan açıya temas açısı denir. Sıvı ve katı yüzey arasında oluşan bu açı sıvının katının yüzeyi ne kadar ıslatılabildiğini gösterir (Mcguire ve Kirtley, 1988; Sipahi, 2001; Tusek ve ark., 2001; Extrand, 2002; Ganncarz ve ark., 2002; Kaminska ve ark., 2002). Temas açısının ne kadar büyük olursa ıslanabilirlik düzeyi de o oranda küçülmektedir. Bu durumda temas açısı azaldıkça ıslanabilirlik artar, tam tersi durumda ise temas açısı arttıkça ıslanabilirlik azalır (Decker ve ark., 1999).

Katı yüzey üzerinde damlatılan bir sıvının yüzeyde yayılmasına ve yüzeyi belli oranda kaplamasına ıslatma, herhangi bir sıvı tarafından yüzeyin belli oranda kaplamasına ıslanma, bu olayın gerçekleşme boyutuna ise ıslanabilirlik ya da ıslatılabilirlik denir. Genellikle su ile yaptığı temas açısı 90°’den büyük olan materyallere hidrofobik,

90°'den küçük olan materyallere ise hidrofilik materyal denir (Özden ve ark., 1995; Sipahi, 2001). Şekil 3.8'de aynı polimer yüzeye damlatılan üç farklı sıvının farklı ıslanabilme davranışları görülmektedir. Şekil 3.8'e göre B sıvısı A sıvısından, C sıvısı ise her ikisinden de daha fazla ıslanabilirlik derecesine sahiptir.



Şekil 3.8. Üç farklı sıvının aynı yüzeydeki ıslanabilirlik davranışları

Sentezlenen polimerlerin temas açıları ölçümleri Attension Theta Lite (TL101) marka temas açısı ölçüm cihazı ile yüzeye (0.75 µl) deiyonize su damlatılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4.7 Yüzey Serbest Enerjisi

Malzemelerin uygulama alanları belirlenirken malzemenin sahip olduğu hidrofilite, hidrofobite ve yüzey serbest enerjisi gibi fiziksel ve kimyasal yüzey özellikler parametrelerdendir. Çünkü bir katının sahip olduğu yüzey özellikleri endüstriyel uygulamalar ve biyolojik süreçlerdeki birçok uygulama özelliğine yön vermektedir. Yüzey serbest enerjisini etkileyen kuvvetlerin başında ıslanma, adsorpsiyon ve adhezyon gibi kuvvetler gelmektedir (Marmur, 1998). Temas açısı ölçümü; kolay, kullanışlı duyarlı ayrıca yüzey ıslanabilirliği ve yüzey serbest enerjisi hakkında bilgi veren bir yöntemdir (Dhadwar ve ark., 2003). Bir yüzeyin yüzey serbest enerjisi hesaplamalarında özellikleri bilinen standart sıvılar kullanılmaktadır. Bu çalışmada yüzey serbest enerjisi hesaplamalarında referans maddeler olarak su, diiyoda metan, etilen glikol ve formamid sıvılarının sentezlenen polimerik yüzeylerle oluşturduğu temas açısı ölçümleri kullanılmıştır.

Genel olarak, ara yüzey katılar ve/veya sıvılar arasındaki sınır olarak tanımlanmaktadır. Bu fazlardan birinin gaz olması durumunda ise bu sınır yüzey olarak tanımlanmaktadır. Sıvı-gaz, sıvı-sıvı, sıvı-katı ve katı-gaz olmak üzere dört çeşit ara yüzeyden bahsetmek mümkündür. Ara yüzeyde bulunan sınırdaki moleküller bulundukları konum itibarıyla serbest enerji fazlarına sahip olduklarından bir ara yüzey meydana gelmesiyle birlikte maddede serbest enerji değişimi olur (Beckett, 1995). Bu enerji yüzey serbest enerjisi olarak ifade edilir ve birim alan başına düşen iş olarak da tanımlanır birimi mJ/m^2 ve dyne/cm 'dir. Eğer yüzey enerjisi= Kuvvet/Yol olarak ifade edilirse de birimi mNm^{-1} 'dir. (Ferreiros ve ark., 1989; Ratner ve ark., 1996; Oh ve Luner, 1999; Chen ve ark., 2001; Kaminska ve ark., 2002).

Yüzey enerjisi hidrojen bağı, asit-baz etkileşimleri, dağılım enerjisi, indüktif enerji ve dipol-dipol enerjisi gibi moleküler kuvvetlerin toplamıdır (Oh ve Luner, 1999; Sipahi ve ark., 2001). Dağılım kuvvetleri tüm moleküller arasında mevcutken; hidrojen bağı, dipol-dipol enerjisi, indüktif enerji ve asit-baz etkileşimleri sadece polar gruplar varlığında görülür.

Yüzey enerjisi genellikle polar bileşeni ve dağılım bileşeni ile açıklanmaktadır (Dilsiz ve Wightman, 1999; Oh ve Luner, 1999; Roudman ve Digiano, 2000; Kaminska ve ark., 2002). Yüzey enerjisinin hesaplanmasında çeşitli eşitlikler kullanılmaktadır ve bu eşitliklerde yüzey serbest enerjisi temas açısı kullanılarak hesaplanmaktadır. Çizelge 3.3'de kullanılan bazı eşitlikler verilmiştir (Sharma ve ark., 2001).

Çizelge 3.3. Temas açısı kullanarak serbest yüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan ampirik eşitlikler

Yaklaşım	Ampirik eşitlik
Hal eşitliği (Neumann)	$\cos \theta = \frac{(0.015\gamma_s - 2)(\gamma_s\gamma_l)^{1/2} + \gamma_l}{\gamma_l [0.015(\gamma_s\gamma_l)^{1/2} - 1]}$
Wu (Owens-Wendt Kaelble)	$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2 [(\gamma_s\gamma_l)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s\gamma_l)^{1/2}]$
Wu (harmonik ortalama eşitliği)	$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 4 \frac{\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + 4 \frac{\gamma_l^p \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p}$
OWRK/Fowkes	$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2}$
Asit-Baz (Van Oss, Good Chaudhury)	$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2[(\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+ \gamma_l^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^- \gamma_l^+)^{1/2}]$
Geometrik ortalama eşitliği	$(1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} \right) + 2 \left(\frac{\sqrt{\gamma_s^p}}{\gamma_l} \right) \sqrt{\gamma_l^p}$

$(\gamma_l, \gamma_s$: sıvı ile katının yüzey serbest enerjileri;

γ_l^p, γ_s^p : sıvı ve katının polar terimleri;

γ_l^d, γ_s^d : sıvı ve katının dağılım bileşenleri;

$\gamma_l^p, \gamma_s^p, \gamma_l^{LW}, \gamma_s^{LW}$: sıvı ve katının Lifshitz van der Waals terimleri;

γ_l^+, γ_s^+ : sıvı ve katının elektron-alıcı terimleri

γ_l^-, γ_s^- : sıvı ve katının elektron-verici terimleri)

Yüzey enerjisinin belirlenmesi için kullanılan referans sıvılara ait yüzey serbest enerjisi değerleri Çizelge 3.4’de ayrıntılı olarak sırayla verilmiştir.

Çizelge 3.4. Su, etilen glikol, formamid ve diiyoda metana ait yüzey serbest enerjisi değerleri

Ağır faz	γ^{tot} [mN/m]	γ^d [mN/m]	γ^+ [mN/m]	γ^- [mN/m]	Hafif faz
Su	72.80	21.80	25.50	25.50	Hava
Formamid	58.00	39.00	2.28	39.60	Hava
Etilen glikol	48.00	29.00	3.00	30.10	Hava
Di-iodo metan	50.80	50.80	0.00	0.00	Hava

3.4.8 Nanoindentasyon

Bir malzemenin mekanik davranışı malzemenin uygulanan kuvvete karşı gösterdiği tepki olarak tanımlanır. Malzemeye uygulanan farklı zorlamalar sonucunda oluşan gerilme ve şekil değişimleri ölçülerek mekanik davranış saptanabilir. Eğer malzemeye uygulanan kuvvet değeri düşük ise malzeme elastik (tersinir) olarak şekil değiştirirler, uygulanan kuvvet değeri daha da arttırılırsa malzeme önce şekil değiştirir bir süre sonra da dayanımını yitirerek kırılır. Uygulanan gerilme kuvveti elastik sınırı aşarsa malzemede kalıcı, plastik şekil değiştirme meydana gelir. Malzemenin elastisite modülü sertlik ya da elastik şekil değiştirmeye karşı oluşan direnç ölçülerek bulunur. Bir malzemenin iç yapısında kalıcı değişim veya kırılma sonucu oluşturan herhangi bir gerilme sınırı malzemenin mukavemeti olarak tanımlanır. Malzemenin elastisite modülü atomlar arası bağ kuvvetlerinin hesaplanması ile belirlenir ve deney koşullarına bağlı değildir. Mukavemet, süneklik ve sertlik gibi diğer özellikler ise malzemenin dayanımını ve plastik şekil değiştirme yeteneğini temsil eden iç yapıya ve deney koşullarına büyük ölçüde bağlıdır.

Bir malzemenin mekanik özellikleri iki basamakta incelenebilir. Bunlardan ilki; malzemeye uygulanan sürekli bir kuvvetin var olduğu kabul edilir ve bu kuvvet altında atomların nasıl davrandıkları, içyapıda ne gibi değişiklikler olduğu göz önüne alınmaksızın cismin dış kuvvete karşı tepkisi deneysel olarak şekil değiştirmeler belirlenerek saptanır. İkinci basamakta ise kırılma süreçlerinde şekil değiştirme, atomların nasıl davrandığı, iç yapıda mikro düzeyde ne tür değişikliklerin olduğu, iç yapı ile mekanik özellikler arasında nasıl bir ilişki bulunduğu, diğer bir deyişle şekil değiştirme ve kırılmanın mekanizmaları ele alınır (Onaran, 2000).

Sertlik

Bir malzemenin dislokasyon hareketine veya plastik deformasyona karşı gösterdiği dirence daha açık bir ifade ile malzemenin kesilmeye, aşınmaya, çizilmeye ve delinmeye karşı gösterdiği dirence sertlik denir. Sertlik, kalite kontrollerinde

malzemenin performans parametrelerinin belirlenmesinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir özelliktir.

Malzemenin sertliği malzemenin yüzeyine batırılan kesici takıma veya bir uca karşı gösterdiği direnç ölçülerek hesaplanır. Batıcı uçlar piramit, bilye veya koni biçiminde olup, genellikle çelik veya elmas, sertleştirilmiş sinterlenmiş tungsten karbür gibi sertliği mekanik özelliği belirlenecek malzemeden çok daha yüksek olan malzemelerden seçilir. Sertlik deneylerinde çoğunlukla yük, batıcı ucu malzeme yüzeyine dik doğrultuda ve belirli bir hızda bastırarak şekilde uygulanır (Şahin, 2006).

Sertlik ölçümünde örneklerinin ölçme ve oturma yüzeylerinin birbirine tam olarak paralel ve düzgün olması, sertlik örneğinin kalınlığının iz derinliğinin en az on katı büyüklüğünü sağlaması, batıcı uçun örnek kenarlarına yakın bölgede uygulanmaması ve izler arasında iz çapının veya ortalama köşegen uzunluğunun en az 3 katı kadar bir uzaklık bulunması gibi dikkat edilmesi gereken parametreler vardır. Sertlik, uygulanan yüke bağlı olarak; örnek yüzeyinde oluşan izin yüzey alanına göre veya batıcı ucun batma derinliğine göre belirlenir. Genelde malzemenin sertliği; uygulanan yükün malzemede bıraktığı kalıcı izin yüzey alanına bölünmesiyle bulunur (Savaşkan, 1999).

Sertlik ölçümler hangi sertlik tipinin hesaplandığına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu sebeple Vickers, Brinell, Rockwell, Knoop gibi birçok sertlik değeri hesaplanabilmektedir. Sertlik değerleri hesaplamaları uygulanan deney koşullarına bağlı olması sebebiyle malzemelerin sertlik değerleri karşılaştırılacaksa ancak aynı deneysel koşullar altındaki hesaplamalar kıyaslanabilir (Şahin, 2006).

Çentik Testi ile Mekanik Karakterizasyon

Sertlik ölçümlerinde kullanılan standart metotların başında çentik testleri gelmektedir. Bu test malzemeye çentici katı bir uç ile uygulanan kuvvetin malzemede oluşturduğu plastik deformasyonun yük kaldırıldıktan sonra oluşan izinden numunenin sertlik tayini yapılarak mekanik karakterizasyon yapılır (Tabor, 1951; Bhushan, 1998). Sertlik (H) genel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$H = \frac{P}{A} \quad (1)$$

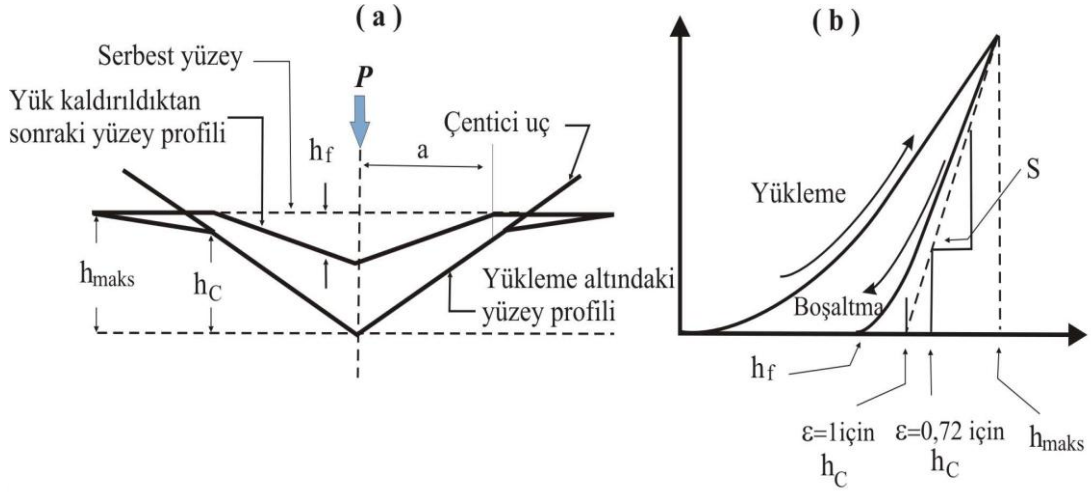
P ; uygulanan yük, A ; uç tarafından açılan yüzeyin alanıdır. Burada A 'nın kullanılan ucun geometrisine bağlı olarak değiştiğinden ve yükleme hızına bağlı olarak malzeme yüzeyinde farklı miktarda deformasyon meydana getirmesi sebebiyle be testten elde edilen sonuçlar bir malzeme sabiti olarak kullanılmaz ancak bu test malzemelerin mekanik özelliklerini karşılaştırma olanağı vermesi nedeniyle, sadece akademik araştırmalarda değil endüstriyel alanda da oldukça yoğun kullanılmaktadır.

Çentik testleri; derinlik duyarlı (dinamik/nanoçentme) çentik (DDÇ) testleri ve geleneksel (statik) çentik testleri olmak üzere iki başlık altında incelenebilir. Bu çalışmada derinlik duyarlı çentik (DDÇ) testleri Oliver-Pharr Yaklaşımı ile gerçekleştirerek üretilen polimerik malzemelerin mekanik karakterizasyonunu gerçekleştirilmiştir.

Derinlik Duyarlı Çentik (DDÇ) Testi

Bu test, çok küçük boyutlu malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemesi sebebiyle hergeçen gün daha fazla tercih edilmeye başlanmıştır. DDÇ testinde, numune ve çentici arasındaki kontak derinliğinin (h_c), test esnasında kaydedilen yük-yerdeğiştirme ($P-h$) eğrisinden doğrudan hesaplanabilmesi geleneksel çentik testiyle arasındaki en önemli farktır (Oliver ve Pharr, 2004; Li ve Bhushan, 2002). DDÇ tekniği kullanılarak sertlik (H), elastik modülü (E), sürünme (*creep*), viskoelastiklik, zorlanma hızı duyarlılığı (*strain rate sensitivity*), kırılma tokluğu (*fracture toughness*) ve film-altlık yapışma kuvveti (*film-substrate adhesion*) gibi pek çok farklı tipte mekanik özelliği belirlemek mümkündür.

Şekil 3.9'da, DDÇ testinden elde edilmiş tipik bir yük-yerdeğiştirme eğrisi verilmektedir. Yukarda bahsi geçen mekanik özelliklerinin tayini bu eğrinin analizliyle mümkündür. Literatürde, $P-h$ eğrisinin analiziyle ilgili çeşitli yaklaşımlar vardır. Bunlar arasında, Dorner-Nix (1986), Oliver-Pharr (1992), Field-Swain (1993), Cheng-Cheng (1998) ve Enerji yaklaşımı (Sakai, 1993; Tuck ve ark., 2001) en önemlileridir.



Şekil 3.9. a) Çentme ucunun numune yüzeyinde oluşturduğu deformasyon b) Deformasyona bağlı olarak DDC testinden elde edilen tipik bir $P-h$ eğrisi şeması.

h_c : yükleme altındaki kontak derinliği, h_s : yüzeyin elastik yer değiştirmeyi, h_{maks} : maksimum derinliği, h_{min} : minimum derinliği, h_f : yükün tamamen geri kaldırılmasından sonra, numunenin elastik geri kazanımından dolayı geride kalan izin son derinliği, P_{maks} : maksimum yükü, a : uç-numune arasındaki kontak alanının yarıçapı, S : kontak katılığı, ϵ : geometrik faktörü göstermektedir.

Oliver-Pharr Yaklaşımı (OP)

1992 yılında Oliver ve Pharr, malzemelerde çentik testi esnasında oluşan elastik geri kazanım ve işlem sertleşmesini de dikkate alarak yeni bir analiz metodu geliştirmiştir. Bu metotta göre, çentici ucun batması ve kaldırılması esnasında numune yüzeyinde meydana gelen deformasyon Şekil 3.9’da şematik olarak gösterilen çizimdeki gibi gerçekleştiği kabul edilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin Oliver-Pharr Yaklaşımı ile gerçekleştirilen derinlik duyarlı çentik (DDÇ) nanoindentasyon mekanik analizleri; “TI 950 TriboIndenter Nanomechanical test instrument” ile aşağıdaki prosedür kullanılarak belirlenmiştir.

1. Uygulanan yük derinliğe bağlı olarak kontrol edilir.
2. Film kalınlığının yaklaşık 1 mikron olduğu kabul edilerek, 1/10'u kadar derinliğe girilir. Bu da her bir çentik için 100 nm derinlik kontrollü yük uygulandığını gösterir.
3. Her bir çentik için 5 sn. yükleme, 2 sn bekleme ve 5 sn. boşalma sürelerine bağlı olarak yük uygulanır.
4. Her numuneye 5x4 gridlik alanlar oluşturularak 20 adet çentik atılmıştır. 5x4 gridlik alanın yüzey ölçüleri 15x15 mikro metrekare şeklindedir.



4. BULGULAR

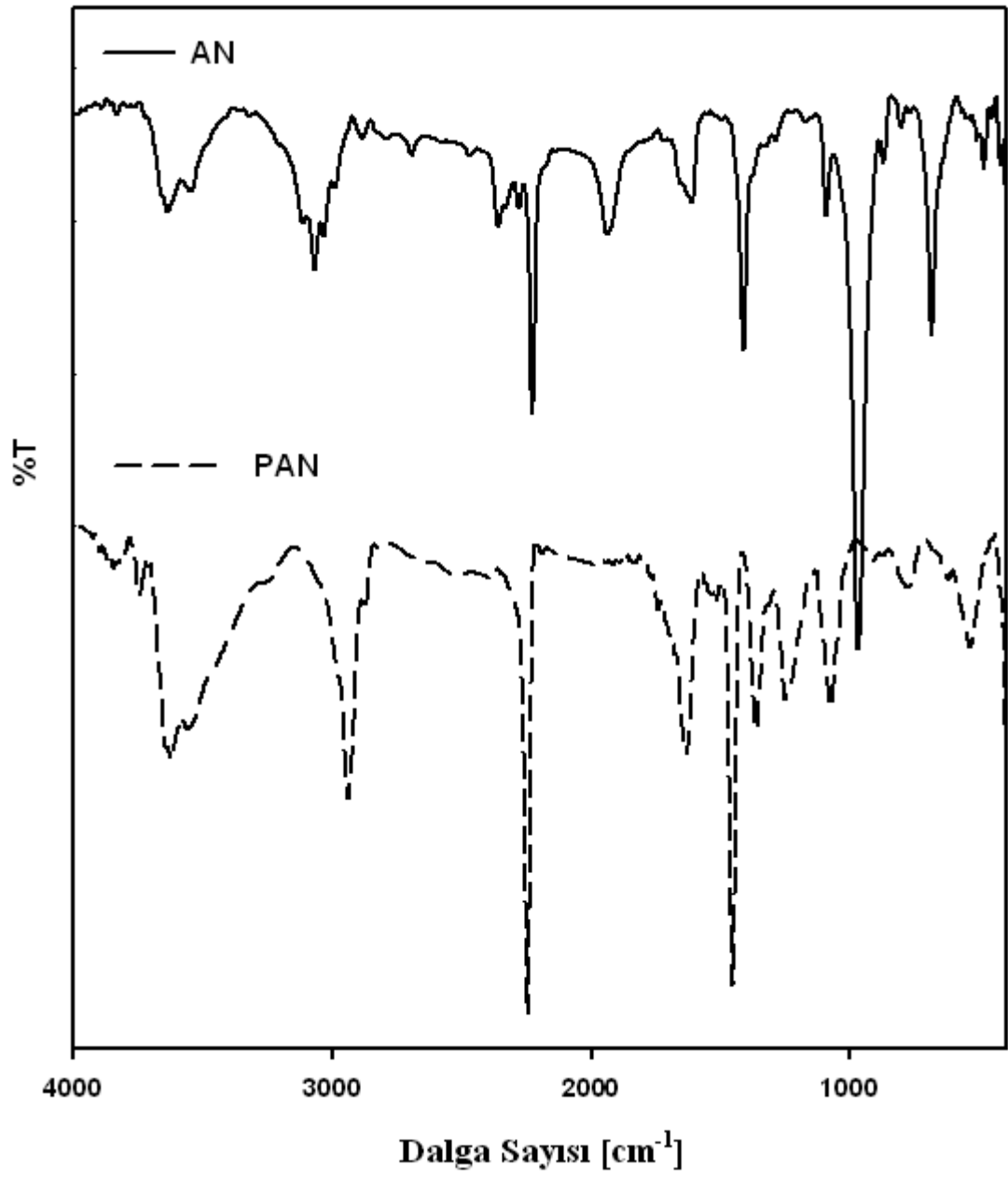
4.1 FT-IR Analizleri

Sentezlenen homopolimerin ve kopolimerlerin yapısal karakterizasyonları kullanılan saf monomerlerin FT-IR spektrumları ile kıyaslanarak; spektrumlarda fonksiyonel gruplara ait frekans kaymaları, karakteristik piklerin kaybolmasına ve/veya oluşmasına bakılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 PAN Homopolimerinin FT-IR Analizi

Şekil 4.1’de AN monomeri ve PAN polimerine ait FT-IR spektrumu birlikte verilmiştir. AN ve PAN’deki fonksiyonel grupların dalga sayıları ve titreşim türleri Çizelge 4.1’de tablo halinde sunulmuştur.

FT-IR spektrumlarına göre; AN’de -C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli ve zayıf pikler 1933 ve 1610 cm^{-1} ’de, =C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pik 964 cm^{-1} ’de ve düzlem dışı bükülme pikleri 680 cm^{-1} ’de izlenmiştir. Bu pikler polimerizasyon sonrasında çift bağların açılmasıyla birlikte PAN’de görülmemiştir (Sinha ve ark., 2009; Lee ve ark., 2014).



Şekil 4.1. AN monomeri ve PAN polimerine ait FT-IR spektrumları

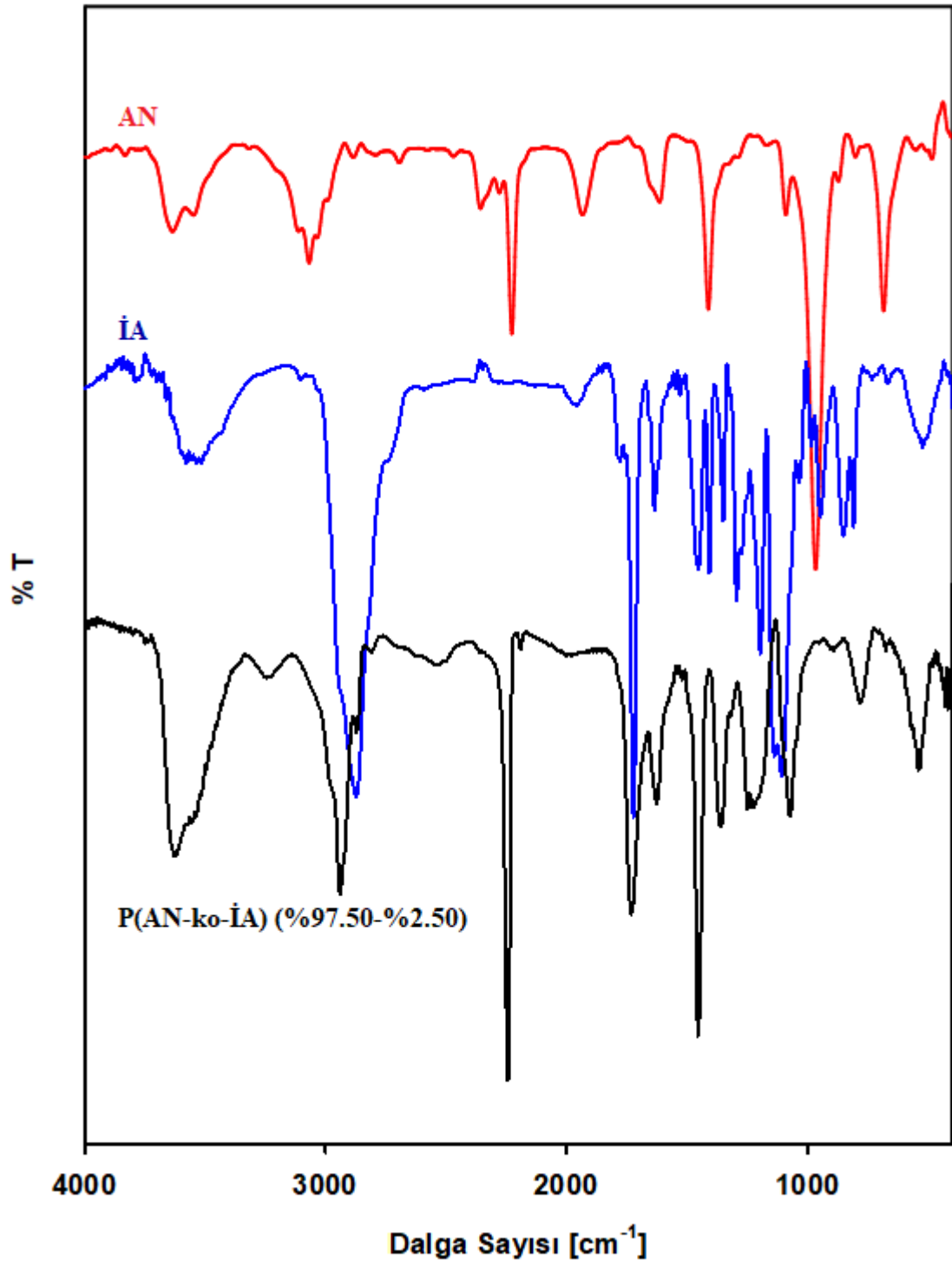
Çizelge 4.1. AN monomeri ve PAN polimerine ait FT-IR analizi

Materyal	Fonksiyonel Grup ve Dalga Sayıları
AN	-C-H gerilme piki-3070-2849 cm^{-1}
	-C $\equiv$ N grubuna ait pik-2228 cm^{-1}
	-C=C- çift bağına ait zayıf pik-1610 cm^{-1}
	-C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik-1933 cm^{-1}
	-CH ₂ düzlem içi makaslama titreşim-1410 cm^{-1}
	=C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pik-964 cm^{-1} ve düzlem dışı bükülme piki-680 cm^{-1}
PAN	-C-H gerilme piki-3145-2836- cm^{-1}
	-C $\equiv$ N grubuna ait piki-2244 cm^{-1}
	-CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşim piki-1452 cm^{-1}

4.1.2 P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin FT-IR Analizleri

Şekil 4.2’de AN ve İA monomerleri ile P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR spektrumları birlikte verilmiştir. AN, İA ve P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerindeki fonksiyonel gruplara ait dalga sayıları ve titreşim türleri Çizelge 4.2’de tablo halinde sunulmuştur.

FT-IR spektrumlarına göre; AN’de 1933 cm^{-1} ’de -C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik, 1610 cm^{-1} ’de -C=C- çift bağına ait zayıf pik ve 964 cm^{-1} ’de izlenen =C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pikler ve İA’de sırasıyla 1955, 1635 ve 851 cm^{-1} ’de görüşmüştür. -C=C- çift bağına ait bu pikler polimerizasyon sonrasında sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerinde görülmemiştir.

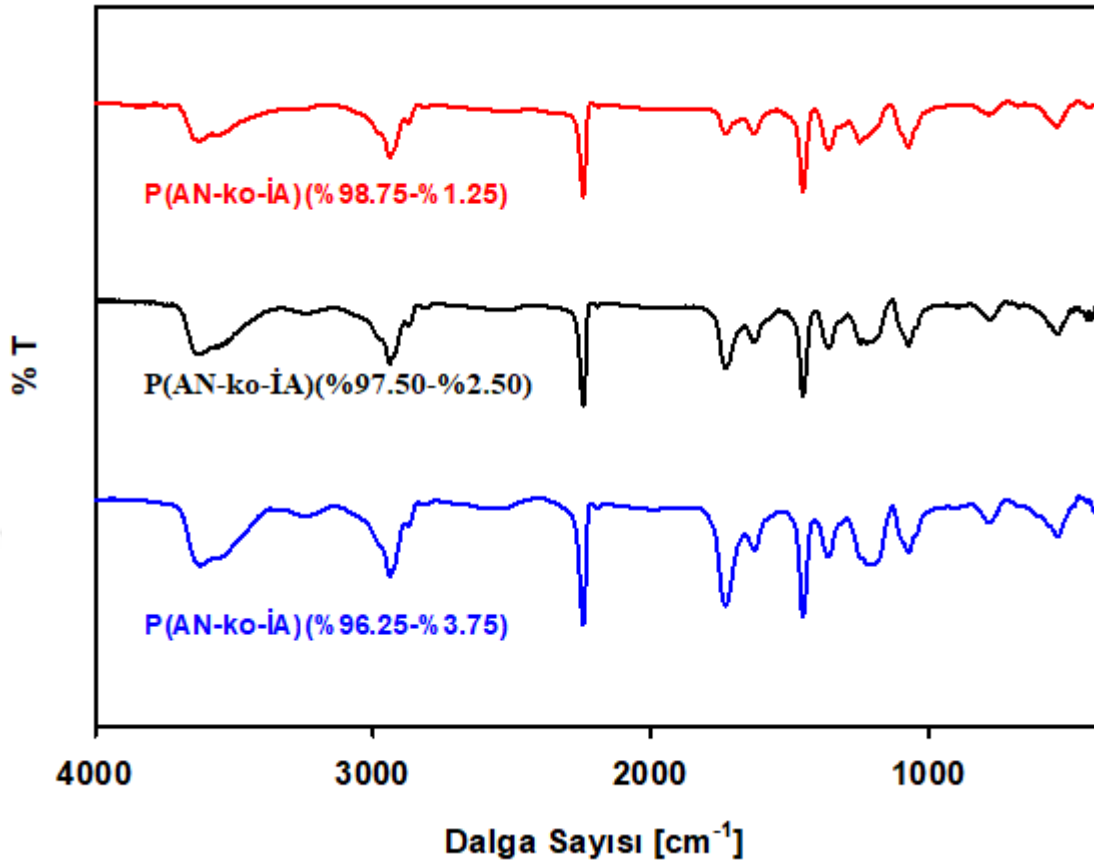


Şekil 4.2. AN ve İA monomerleri ile P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR spektrumları

Çizelge 4.2. AN ve İA monomeri ile P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR analizi

Materyal	Fonksiyonel Grup ve Dalga Sayıları
AN	-C-H gerilme piki-3070-2849 cm^{-1} -C $\equiv$ N grubuna ait pik-2228 cm^{-1} -C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik-1933 cm^{-1} -C=C- çift bağına ait zayıf pik-1610 cm^{-1} -CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşimpikleri-1410 cm^{-1} =C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pik-964 cm^{-1} ve düzlem dışı bükülme piki-680 cm^{-1}
İA	-O-H pikleri 3000 cm^{-1} üzerinde görülen geniş bant -C-H gerilme piki-3001-2849 cm^{-1} -C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik-1955 cm^{-1} -C=O piki-1722 cm^{-1} , de -C=C- çift bağına ait zayıf pik-1635 cm^{-1} -CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşimpikleri-1407 cm^{-1} =C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pik-851 cm^{-1}
P(AN-ko-İA) (%97.50-%2.50)	-O-H pikleri 3000 cm^{-1} üzerinde görülen geniş bant -C-H gerilme piki-3050-2849 cm^{-1} -C $\equiv$ N piki-2244 cm^{-1} , de -C=O piki-1730 cm^{-1} -CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşimpikleri-1430 cm^{-1}

Şekil 4.3'de ise üç farklı oranda İA içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimer serisinde P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerinde elde edilen sonuçlar tekrarlanmıştır.

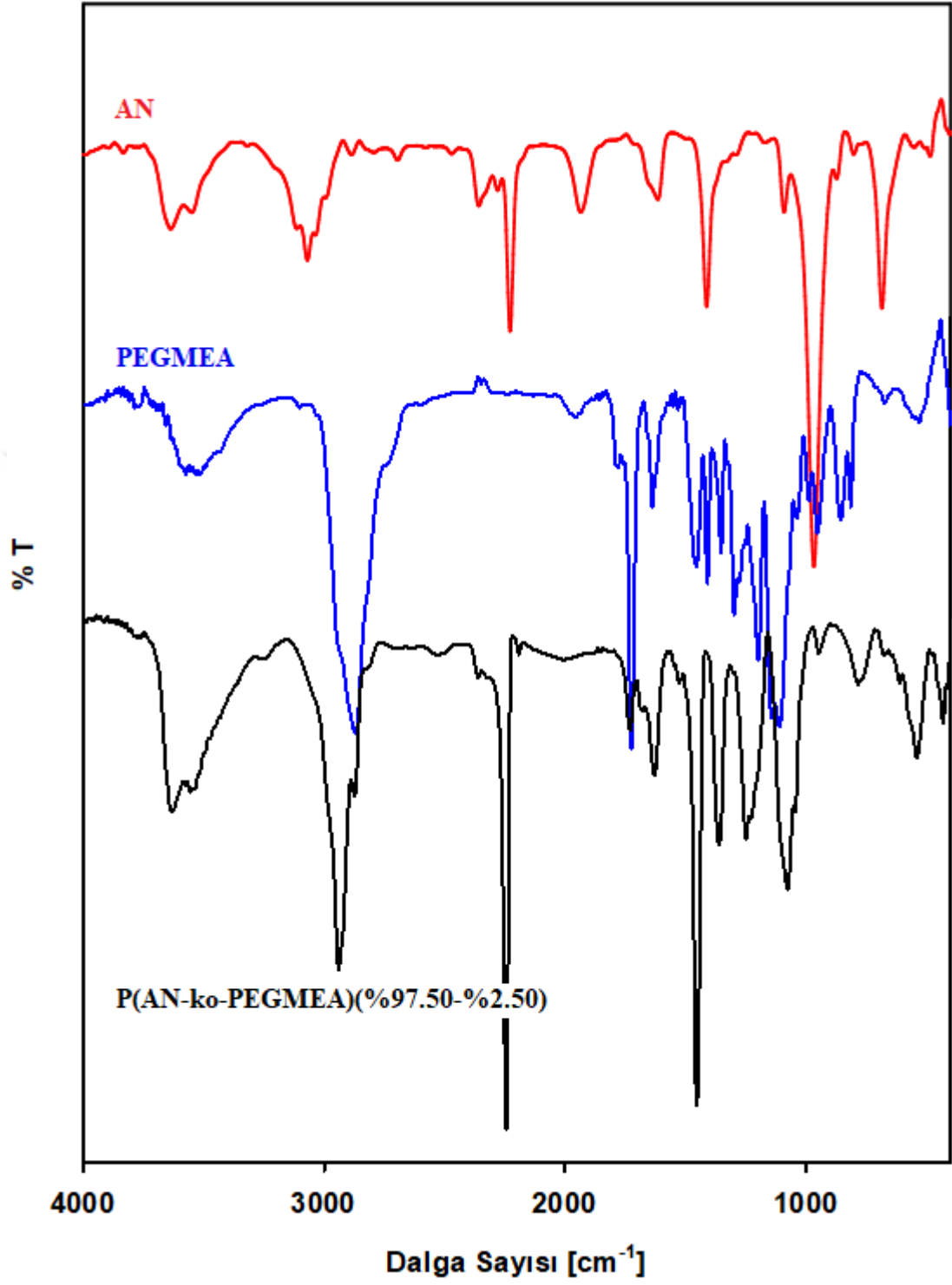


Şekil 4.3. Farklı oranlarda sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları

4.1.3 P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin FT-IR Analizleri

Şekil 4.4’de AN ve PEGMEA monomerleri ile P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Çizelge 4.3’de AN, PEGMEA ve P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerindeki fonksiyonel gruplara ait dalga sayıları ve titreşim türleri tablo halinde sunulmuştur.

FT-IR spektrumlarına göre; AN’de 1933 cm^{-1} ’de -C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik, 1610 cm^{-1} ’de -C=C- çift bağına ait zayıf pik ve 964 cm^{-1} ’de izlenen =C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pikler ve PEGMEA’da sırasıyla 1952 , 1638 ve 949 cm^{-1} ’de görüşmüştür. -C=C- çift bağına ait bu pikler polimerizasyon sonrasında sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinde görülmemiştir.

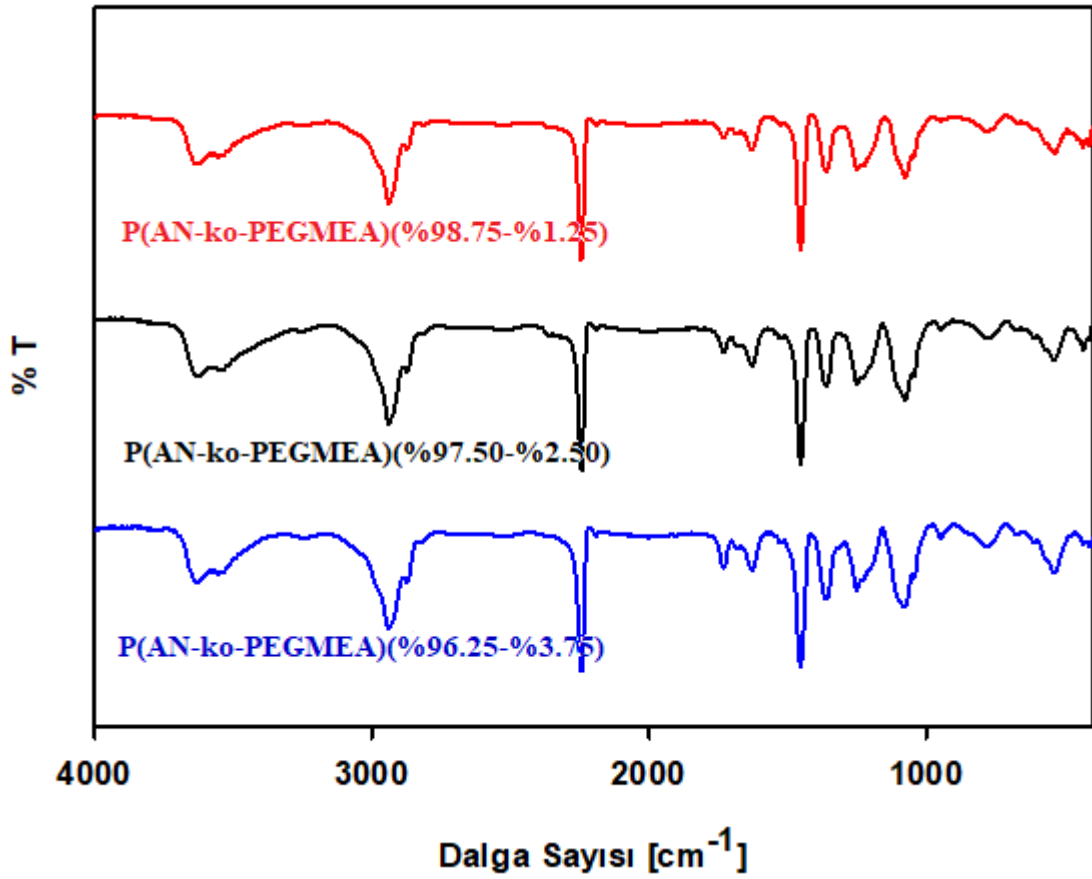


Şekil 4.4. AN ve PEGMEA monomerleri ile P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR spektrumları

Çizelge 4.3. AN ve PEGMEA monomeri ile P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR analizi

Materyal	Fonksiyonel Grup ve Dalga Sayıları
AN	-C-H gerilme piki-3070-2849 cm^{-1}
	-C $\equiv$ N grubuna ait pik-2228 cm^{-1}
	-C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik-1933 cm^{-1}
	-C=C- çift bağına ait zayıf pik-1610 cm^{-1}
	-CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşimpikleri-1410 cm^{-1}
	=C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pik-964 cm^{-1} ve düzlem dışı bükülme piki-680 cm^{-1}
	-O-H pikleri 3159 cm^{-1} üzerinde görülen geniş bant
PEGMEA	-C-H gerilme piki-3092-2626 cm^{-1}
	-C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik-1952 cm^{-1}
	-C=O piki-1722 cm^{-1} , de
	-C=C- çift bağına ait zayıf pik-1638 cm^{-1}
	-CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşimpikleri-1410 cm^{-1}
P(AN-ko-PEGMEA) (%97.50-%2.50)	=C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pik-851 cm^{-1}
	-O-H pikleri 3167 cm^{-1} üzerinde görülen geniş bant
	-C-H gerilme piki-3000-2800 cm^{-1}
	-C $\equiv$ N piki-2248 cm^{-1} , de
	-C=O piki-1728 cm^{-1}
	-CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşimpikleri-1430 cm^{-1}

Şekil 4.5’de ise üç farklı oranda PEGMEA içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimer serisinde P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerinde elde edilen sonuçlar tekrarlanmıştır.

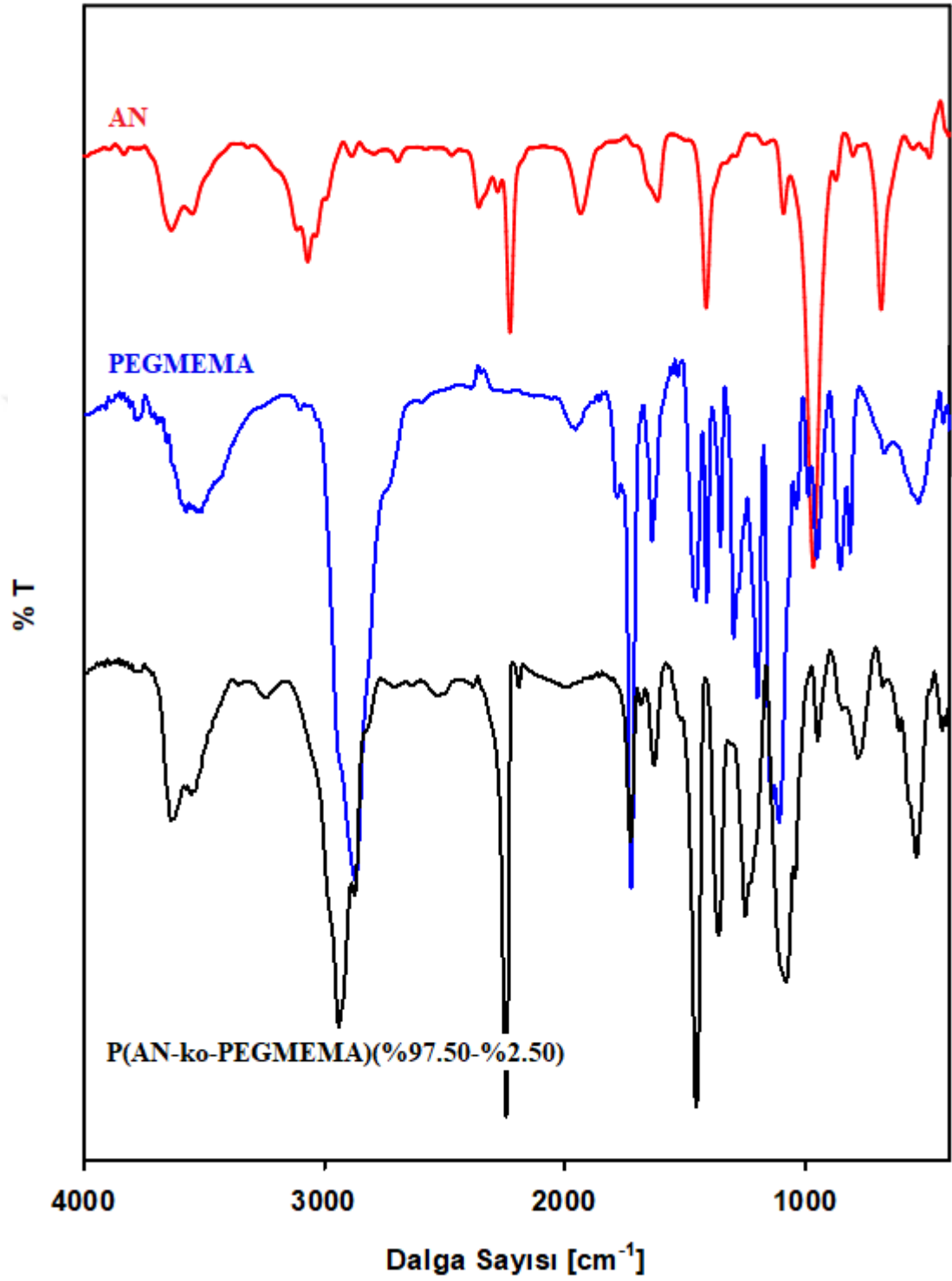


Şekil 4.5. Farklı oranlarda sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları

4.1.4 P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin FT-IR Analizleri

Şekil 4.6’da AN ve PEGMEMA monomerleri ile P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Çizelge 4.4’de AN, PEGMEMA ve P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerindeki fonksiyonel gruplara ait dalga sayıları ve titreşim türleri tablo halinde sunulmuştur.

FT-IR spektrumlarına göre; AN’de 1933 cm^{-1} ’de -C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik, 1610 cm^{-1} ’de -C=C- çift bağına ait zayıf pik ve 964 cm^{-1} ’de izlenen =C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pikler ve PEGMEMA’da sırasıyla 1955 , 1635 ve 851 cm^{-1} ’de görüşmüştür. -C=C- çift bağına ait bu pikler polimerizasyon sonrasında sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinde görülmemiştir.

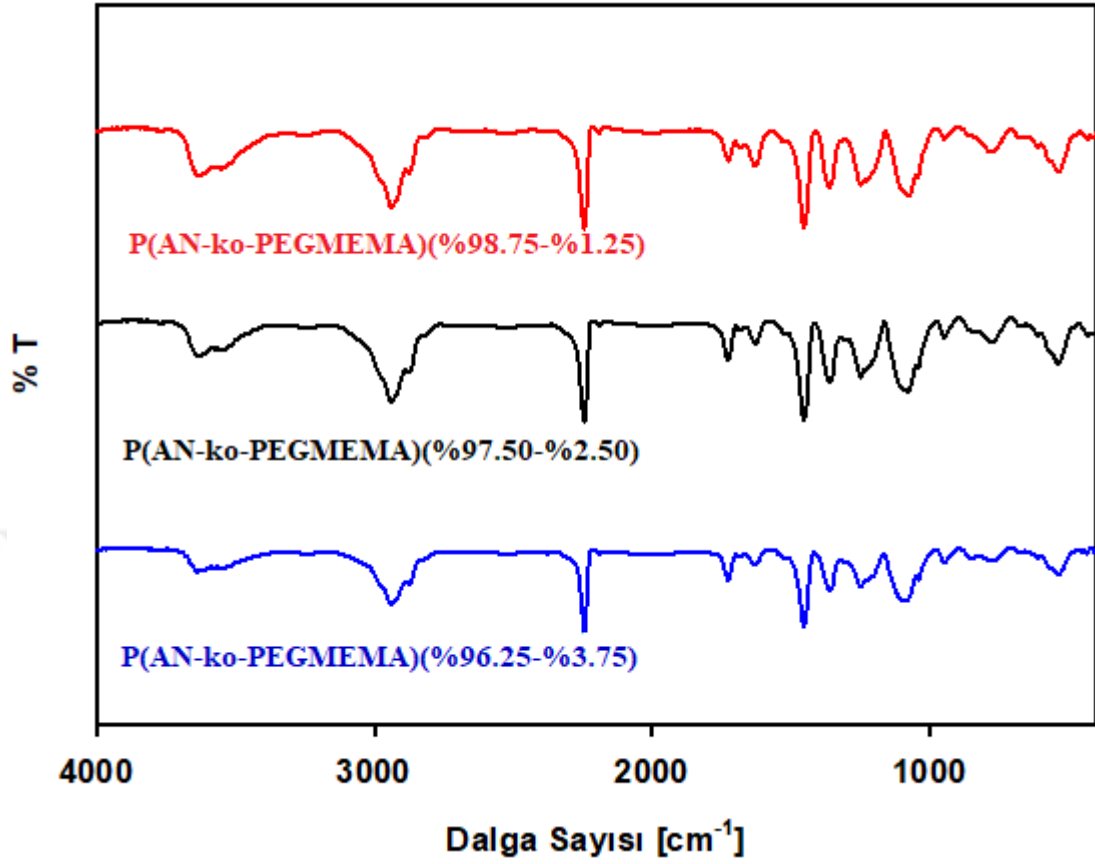


Şekil 4.6. AN ve PEGMEMA monomerleri ile P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR spektrumları

Çizelge 4.4. AN ve PEGMEMA monomeri ile P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait FT-IR analizi

Materyal	Fonksiyonel Grup ve Dalga Sayıları
AN	-C-H gerilme piki-3070-2849 cm^{-1} -C $\equiv$ N grubuna ait pik-2228 cm^{-1} -C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik-1933 cm^{-1} -C=C- çift bağına ait zayıf pik-1610 cm^{-1} -CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşimpikleri-1410 cm^{-1} =C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pik-964 cm^{-1} ve düzlem dışı bükülme piki-680 cm^{-1}
PEGMEMA	-O-H pikleri 3165 cm^{-1} üzerinde görülen geniş bant -C-H gerilme piki-3083-2600 cm^{-1} -C=C- çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik-1952 cm^{-1} -C=O piki-1725 cm^{-1} , de -C=C- çift bağına ait zayıf pik-1635 cm^{-1} -CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşimpikleri-1410 cm^{-1} =C-H grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pik-851 cm^{-1}
P(AN-ko-PEGMEMA) (%97.50-%2.50)	-O-H pikleri 3200 cm^{-1} üzerinde görülen geniş bant -C-H gerilme piki-3153-2753 cm^{-1} -C $\equiv$ N piki-2243 cm^{-1} , de -C=O piki-1725 cm^{-1} -CH ₂ - düzlem içi makaslama titreşimpikleri-1430 cm^{-1}

Şekil 4.7’de ise üç farklı oranda PEGMEMA içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimer serisinde P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerinde elde edilen sonuçlar tekrarlanmıştır.



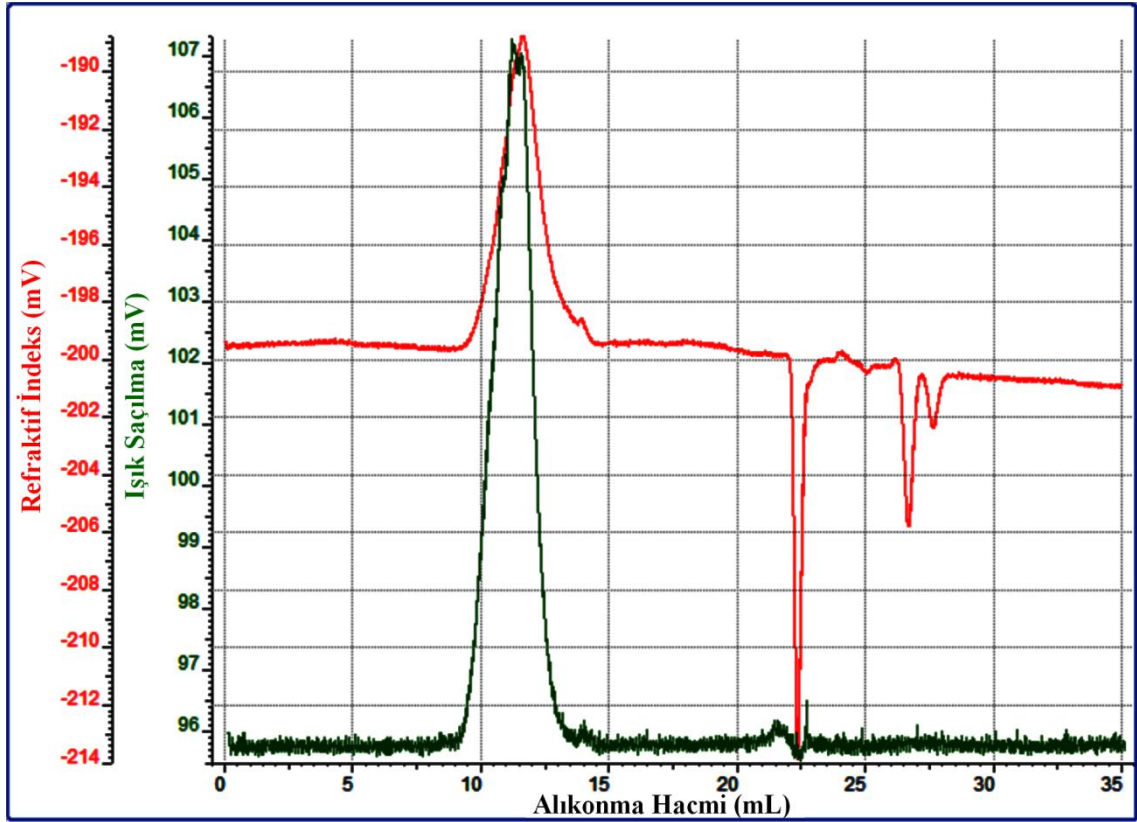
Şekil 4.7. Farklı oranlarda sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları

4.2 GPC Analizleri

Sentezlenen kopolimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_n$), kütlece ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_w$) ve heterojenlik indeksleri (HI) refraktif indeks, ışık saçılma dedektörü ile ve DMAc sürükleyici fazı kullanılarak GPC cihazı ile 50 °C’de ölçülmüştür.

4.2.1 PAN Polimerinin GPC Analizi

Şekil 4.8’de PAN polimerine ait GPC grafiği verilmiştir. Çizelge 4.5’de ise sentezlenen polimere ait $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ ve HI değerleri tablo olarak verilmiştir.



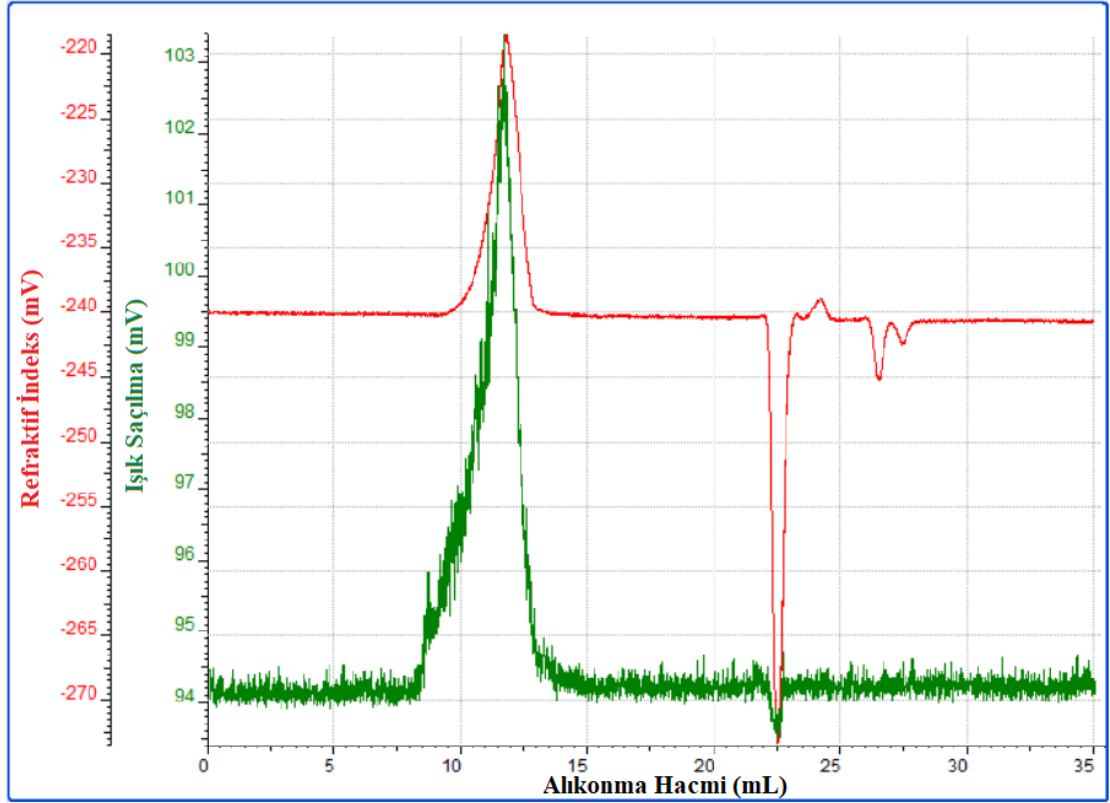
Şekil 4.8. PAN polimerine ait GPC grafiği

Çizelge 4.5. PAN polimerine ait molekül kütlesi dağılımı analizi

Polimer	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	HI
PAN	52000	82000	1.58

4.2.2 P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin GPC Analizi

Üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerine ait molekül kütlesi dağılımı analizleri Çizelge 4.6’da $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ ve HI değerlerini içerecek şekilde tablo olarak verilmiştir. Şekil 4.9’da ise P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait GPC grafiği görülmektedir. Sentezlenen kopolimerlerin molekül kütleleri incelendiğinde İA komonomer miktarı artışına paralel olarak kopolimerlerin molekül kütlelerinde bir artma izlenmiştir.



Şekil 4.9. P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait GPC grafiği

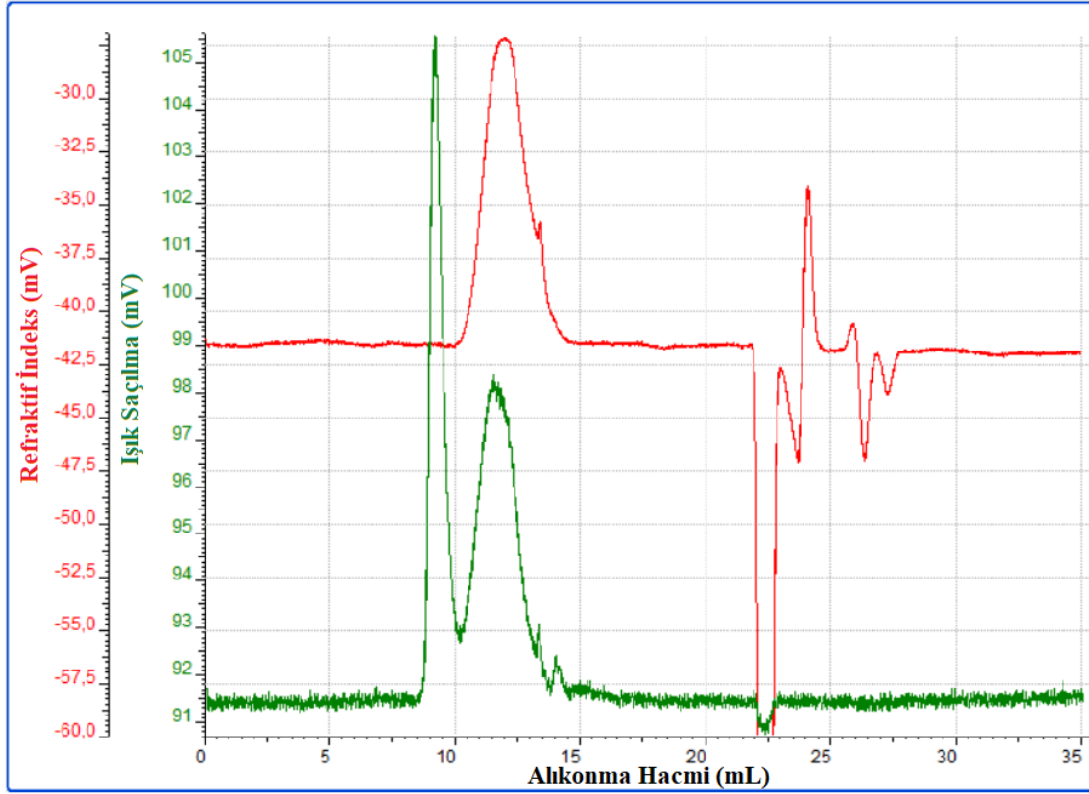
Çizelge 4.6. P(AN-ko-İA) kopolimerine ait molekül kütlesi dağılımı analizi

Kopolimerler	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	HI
P(AN- ko-İA)(%98.75-%1.25)	76000	101000	1.34
P(AN- ko-İA)(%97.50-%2.50)	48000	63000	1.32
P(AN-ko-İA)(%96.25-%3.75)	151000	500000	3.32

4.2.3 P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin GPC Analizi

Üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerine ait molekül kütlesi dağılımı analizleri Çizelge 4.7’de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ ve HI değerlerini içerecek şekilde verilmiştir. Şekil 4.10’da ise örnek olarak P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait GPC grafiği verilmiştir. Sentezlenen

kopolimerlerin molekül kütleleri incelendiğinde PEGMEA komonomer miktarı artışına paralel olarak kopolimerlerin molekül kütlelerinde bir artış izlenmemiştir.



Şekil 4.10. P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait GPC grafiği

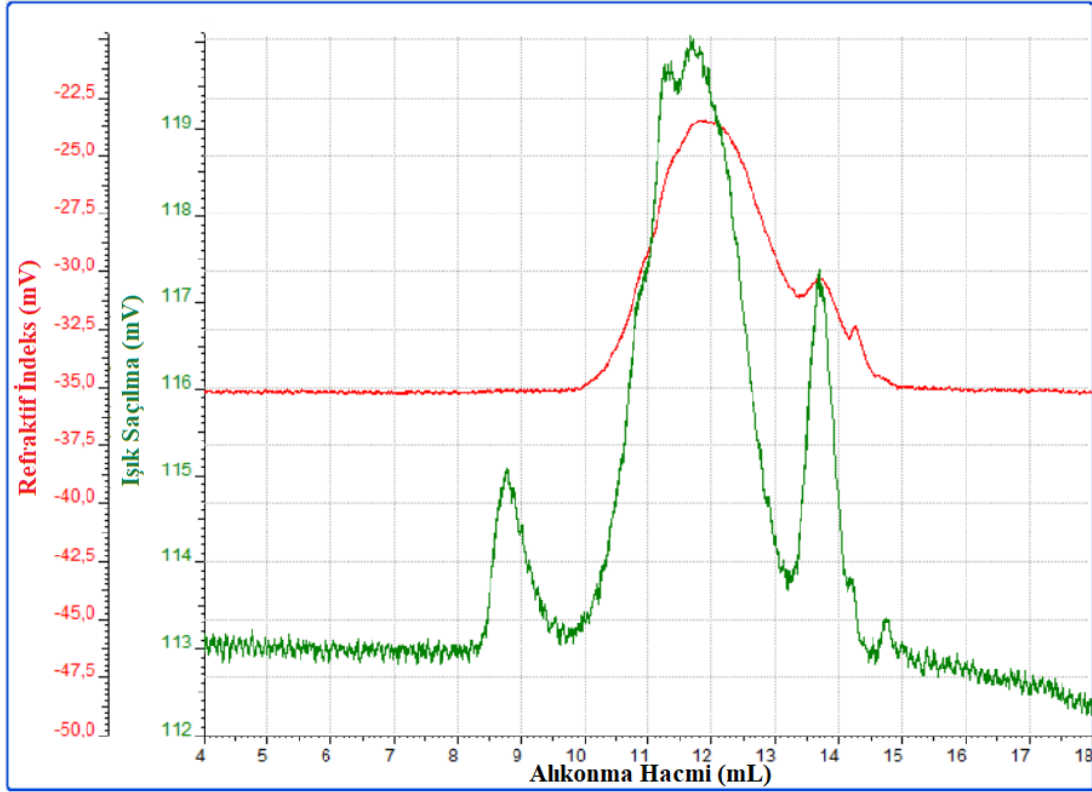
Çizelge 4.7. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerine ait molekül kütlesi dağılımı analizi

Kopolimerler	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	HI
P(AN- ko-PEGMEA)(%98.75-%1.25)	37000	44000	1.18
P(AN- ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50)	36000	46000	1.27
P(AN- ko-PEGMEA)(%96.25-%3.75)	129000	226000	1.75

4.2.4 P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin GPC Analizi

Üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerine ait molekül kütlesi dağılımı analizleri Çizelge 4.8’de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ ve HI değerlerini içerecek şekilde tablo halinde verilmiştir. Şekil 4.11’de ise P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait GPC grafiği örnek olarak verilmiştir.

Sentezlenen kopolimerlerin molekül kütleleri incelendiğinde PEGMEMA komonomer miktarı artışına paralel olarak kopolimerlerin molekül kütlelerinde bir azalma izlenmiştir.



Şekil 4.11. P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait GPC grafiği

Çizelge 4.8. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerine ait molekül kütlesi dağılımı analizi

Kopolimerler	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	HI
P(AN- ko-PEGMEMA)(%98.75-%1.25)	160000	183000	1.14
P(AN- ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50)	52000	60000	1.16
P(AN- ko-PEGMEMA)(%96.25-%3.75)	27000	35000	1.29

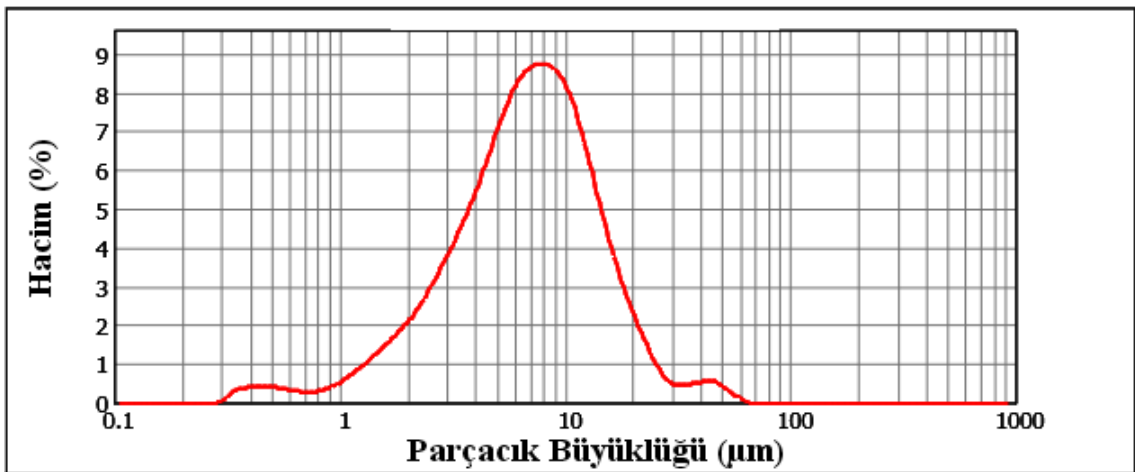
4.3 PSD Analizleri

Sentezlenen hopolimer ve kopolimerlerin parçacık büyüklük analizi büyüklük analizörü ile parçacıkların kurutulup deiyonize su içerisinde dağıtılması ile parçacık

gerçekleştirilmiştir. Polimer taneciklerinin birbirine yapışma ve kümeleşmesi ile oluşan büyük partiküllerin dağıtılması için parçacık boyutu ölçümü öncesinde tanecikler deiyonize su içerisinde homojenizatör yardımıyla homojenize edilmiştir. Deiyonize su içerisinde dağıtılan tanecikler cihazın ultrasonik karıştırıcıda, ve mekanik karıştırıcıda karıştırılarak polimerlerin parçacık boyut aralığı ve parçacık boyut dağılım diyagramları elde edilmiştir.

4.3.1 PAN polimerinin PSD Analizi

Şekil 4.12’de PAN polimerine ait parçacık boyut dağılım eğrisi, Çizelge 4.9’da ise PAN polimerinin parçacık boyut dağılımı analiz sonucu verilmiştir. Çizelgede sentezlenen polimerin parçacık dağılımları %1, %10, %50, %90’nın parçacık dağılımı, yüzey ağırlıklı ortalaması (D[3.2]) ve hacim ağırlıklı ortalaması (D[4.3]) μm boyutunda irdelenmiştir. Polimerin spesifik yüzey alanı çizelgede ayrıca verilmiştir. PAN polimerinin %1’inin 0.48 μm , %10’unun 2.47 μm , %50’sinin 6.91 μm ve %90’ının 15.89 μm ’den daha küçük parçacık büyüklüğüne sahip olduğu görülmüştür. Parçacık büyüklük dağılım analiz sonuçları sentezlenen polimerin yüzey ağırlıklı ortalaması (D[3.2]) 4.23 μm ve hacim ağırlıklı ortalaması (D[4.3]) 8.54 μm büyüklüğündedir. Ayrıca taneciklerin spesifik yüzey alanının 1.42 m^2/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12. PAN polimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi

Çizelge 4.9. PAN polimerine ait parçacık büyüklük dağılımı analizi

Polimer	d(0.01) (μm)	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	D[3.2] (μm)	D[4.3] (μm)	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)
PAN	0.48	2.27	6.91	15.89	4.23	8.54	1.42

4.3.2 P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin PSD Analizi

Üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerine ait parçacık boyut dağılımın analiz sonuçları Çizelge 4.10’da ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çizelgede sentezlenen kopolimerin parçacık dağılımları %1, %10, %50, %90’nın parçacık dağılımı, (D[3.2]) ve (D[4.3]) μm boyutunda irdelenmiş ve spesifik yüzey alanı hesaplanmıştır. Şekil 4.13’de ise P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait parçacık boyut dağılım eğrisi örnek olarak verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerinin %1’inin 0.47-0.54 μm , %10’unun 2.27-2.69 μm , %50’sinin 10.08-16.14 μm ve %90’nın 27.14-41.61 μm aralığında parçacık büyüklüğüne sahip olduğu görülmüştür. Parçacık büyüklük dağılım analiz sonuçları sentezlenen kopolimerlerin D[3.2] ve D[4.3] değerleri sırası ile 4.87-6.07 μm ve 13.57-19.75 μm aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca taneciklerin spesifik yüzey alanının 0.99-1.23 m^2/g arasında değiştiği görülmüştür.



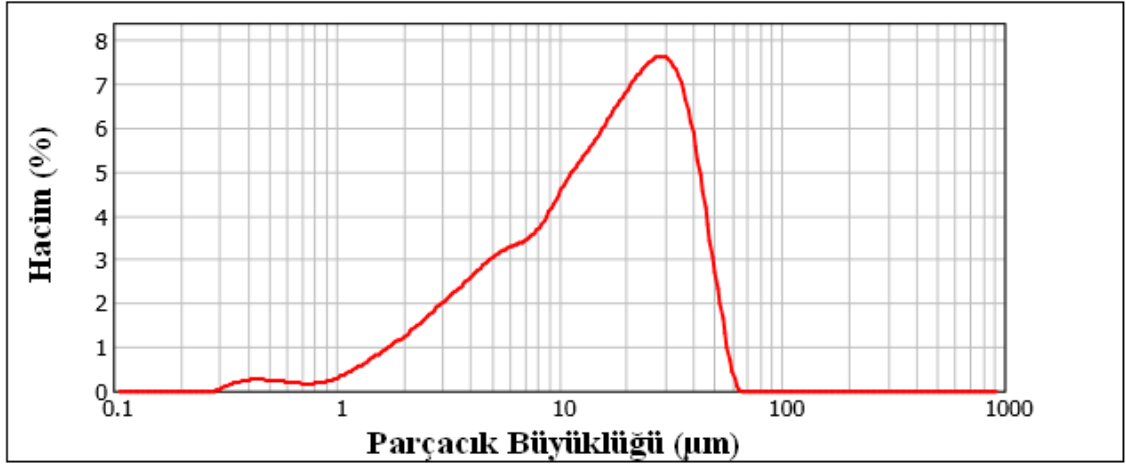
Şekil 4.13. P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi

Çizelge 4.10. P(AN-ko-İA) kopolimerlerine ait parçacık büyüklük dağılımı analizi

Kopolimerler	d(0.01) (μm)	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	D[3.2] (μm)	D[4.3] (μm)	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)
P(AN- ko-İA) (%98.75-%1.25)	0.51	2.69	16.14	41.61	6.07	19.75	0.99
P(AN- ko-İA) (%97.50-%2.50)	0.47	2.28	10.52	27.14	4.87	13.57	1.23
P(AN-ko-İA) (%96.25-%3.75)	0.54	2.31	10.08	36.60	5.01	15.15	1.20

4.3.3 P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin PSD Analizi

Üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerine ait parçacık boyut dağılımının analiz sonuçları Çizelge 4.11’de ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çizelgede sentezlenen kopolimerin parçacık dağılımları %1, %10, %50, %90’nın parçacık dağılımı, (D[3.2]) ve (D[4.3]) μm boyutunda irdelenmiş ve spesifik yüzey alanı hesaplanmıştır. Şekil 4.14’de ise P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerine ait parçacık boyut dağılım eğrisi örnek olarak verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinin %1’inin 0.54-0.63 μm , %10’unun 3.19-3.63 μm , %50’sinin 14.88-16.12 μm ve %90’ının 38.29-42.20 μm aralığında parçacık büyüklüğüne sahip olduğu görülmüştür. Parçacık büyüklük dağılım analiz sonuçları sentezlenen komopolimerlerin D[3.2] ve D[4.3] değerleri sırası ile 6.93-7.13 μm ve 18.68-20.27 μm büyüklük aralığında olduğunu ve taneciklerin spesifik yüzey alanının 0.84-0.91 m^2/g arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 4.14. P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi

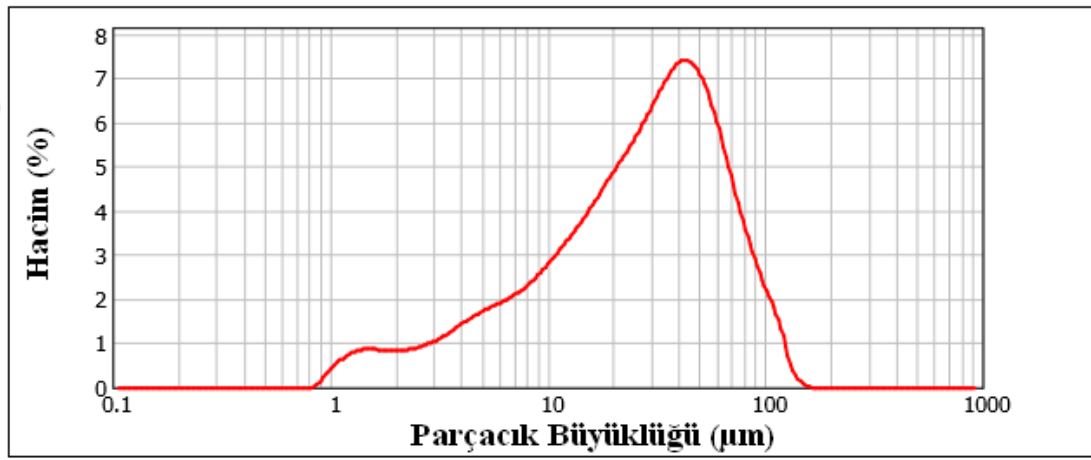
Çizelge 4.11. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerine ait parçacık büyüklük dağılımı analizi

Kopolimerler	d(0.01) (µm)	d(0.1) (µm)	d(0.5) (µm)	d(0.9) (µm)	D[3.2] (µm)	D[4.3] (µm)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)
P(AN- ko- PEGMEA) (%98.75-%1.25)	0.54	3.63	15.71	42.20	7.13	20.27	0.84
P(AN- ko- PEGMEA) (%97.50-%2.50)	0.63	3.32	16.12	38.29	6.93	18.68	0.87
P(AN- ko- PEGMEA) (%96.25-%3.75)	0.56	3.19	14.88	42.06	6.57	19.35	0.91

4.3.4 P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin PSD Analizi

Üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerine ait parçacık boyut dağılımının analiz sonuçları Çizelge 4.12’de ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çizelgede sentezlenen kopolimerin parçacık dağılımları %1, %10, %50, %90’nın parçacık dağılımı, (D[3.2]) ve (D[4.3]) µm boyutunda irdelenmiş ve spesifik yüzey alanı hesaplanmıştır. Şekil 4.15’de ise P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-

%2.50) kopolimerine ait parçacık boyut dağılım eğrisi örnek olarak verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinin %1'inin 1.18-1.23 μm , %10'unun 3.71-4.71 μm , %50'sinin 22.54-28.47 μm ve %90'ının 55.42-71.85 μm aralığında parçacık büyüklüğüne sahip olduğu görülmüştür. Parçacık büyüklük dağılım analiz sonuçları sentezlenen kopolimerlerin D[3.2] ve D[4.3] değerleri sırası ile 9.28-11.21 μm ve 27.03-34.21 μm büyüklük aralığında olduğunu ve taneciklerin spesifik yüzey alanının 0.54-0.65 m^2/g arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 4.15. P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi

Çizelge 4.12. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerine ait parçacık büyüklük dağılımı analizi

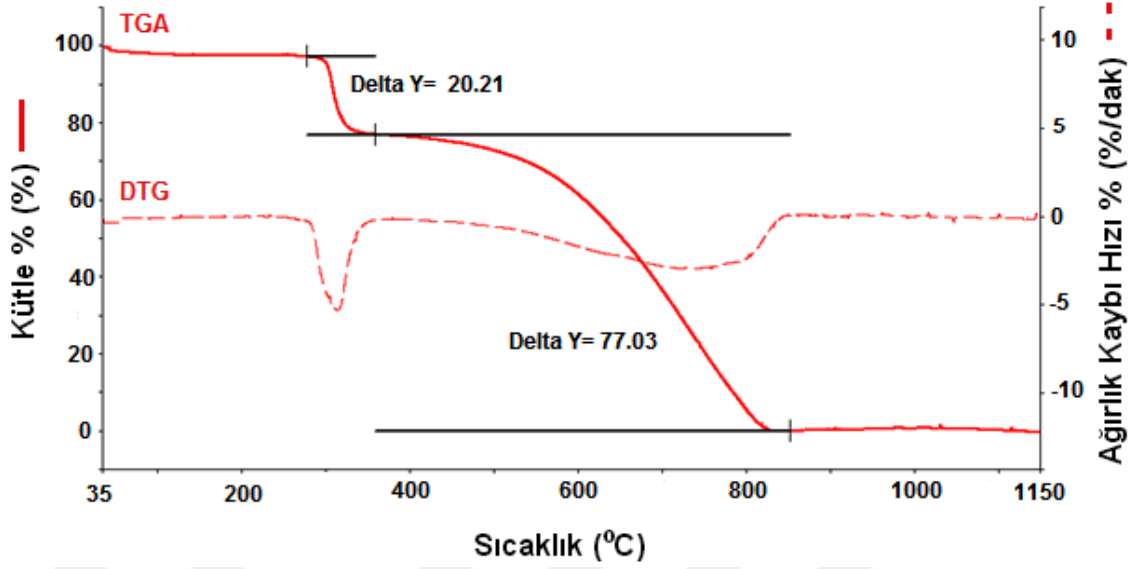
Kopolimerler	d(0.01) (μm)	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	D[3.2] (μm)	D[4.3] (μm)	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)
P(AN- ko- PEGMEMA) (%98.75-%1.25)	1.18	3.71	22.54	55.42	9.28	27.03	0.65
P(AN- ko- PEGMEMA) (%97.50-%2.50)	1.23	4.71	28.47	71.85	11.21	34.21	0.54
P(AN- ko- PEGMEMA) (%96.25-%3.75)	1.23	4.15	22.93	58.87	9.92	28.02	0.61

4.4 TGA Değerlendirmeleri

Üretilen polimerlerin ısı bozunma analizleri TGA/DTA termik analiz cihazı kullanılarak 10 °C/dak ısıtma hızında N₂ atmosferinde, alüminyum krozede, alüminyum oksit (Al₂O₃) ile kalibre edilmiş ve 200 ml/dak gaz akış hızına ayarlanmış sistemde gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz yöntemlerinin uygulamalarının üzerinde durduğu öncelikli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar gösterilebilir. Termogramlar, farklı polimer ürünler için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, polimerlerin tanımlanmalarında da kullanılabilir (Anonim, 2018g)

4.4.1 PAN polimerinin TGA Değerlendirmeleri

Şekil 4.16'da PAN polimerine ait termogram, Çizelge 4.13'de ise PAN homopolimerinin termogravimetrik analiz sonuçları ayrıntılı olarak verilmiştir. Akrilik polimerlerde bozulma sıcaklığı polimerin molekül ağırlığı ile değişmektedir; yüksek molekül ağırlığına sahip PAN polimerlerde bozunma sıcaklığı daha yüksektir (Xue ve ark., 1997; Badawy ve Dessouki 2003). Sentezlenen PAN polimerinde polimerin % 20.2'sinin bozunduğu 1. basamak 277.7 °C'de başlamıştır. % 77.0'ının bozunduğu 2. basamak 359.1 °C'de başlamıştır. Bu sonuçlar sentezlenen polimerlerin yüksek sıcaklıklara kadar termal karalılığı olduğunu göstermiştir.



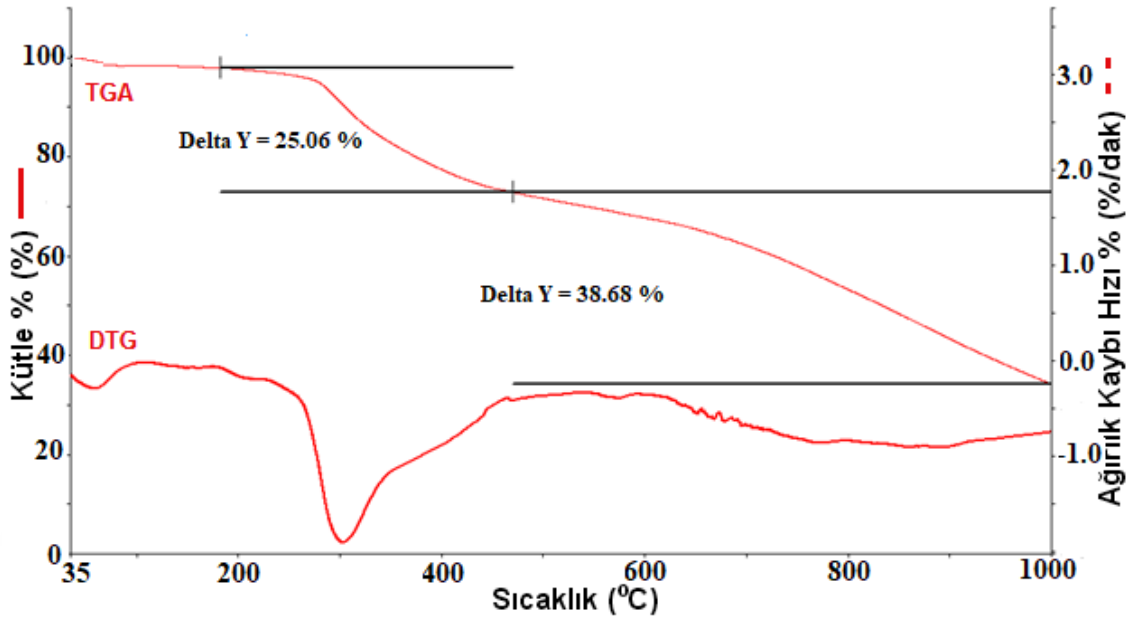
Şekil 4.16. PAN polimerinin termogram eğrisi

Çizelge 4.13. PAN polimerlerinin termogravimertik analiz sonuçları

Polimer	1. Bozunma Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı	2. Bozunma Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı
PAN	277.7- 359.1	313.1	20.2	359.1- 852.6	739.1	77.0

4.4.2 P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin TGA Değerlendirmesi

Şekil 4.17’de P(AN-ko-İA) kopolimerine ait termogram verilmiştir. Çizelge 4.14’de ise en yüksek oranda İA komonomeri içeren P(AN-ko-İA)(%96.25-%3.75) kopolimerinin termogravimertik analiz sonuçları incelenmiştir. P(AN-ko-İA) kopolimerinin 1. bozunma basamağı 182 °C’de başlamıştır ve bu basamakta polimerin % 25.06’sının bozulduğu görülmüştür. 470 °C’de devam eden 2. bozunma basamağında polimerin % 38.7’sinin bozulduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar sentezlenen polimerlerin yüksek sıcaklıklara kadar termal karalı olduğunu göstermiştir.



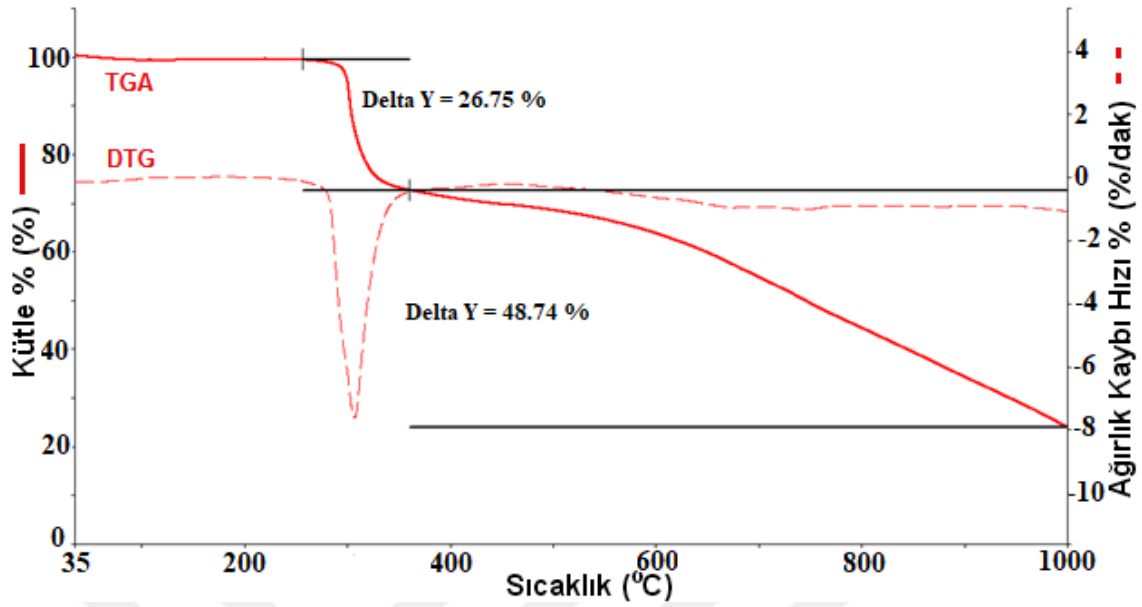
Şekil 4.17. P(AN-ko-İA)(%96.25-%3.75) kopolimerinin termogram eğrisi

Çizelge 4.14. P(AN-ko-İA)(%96.25-%3.75) kopolimerlerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Kopolimer	1.	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı	2.	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı
	Bozunma Aralığı (°C)			Bozunma Aralığı (°C)		
P(AN-ko-İA) (%96.25-%3.75)	182-470	303	25.06	470-1000	895	38.7

4.4.3 P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin TGA Değerlendirmesi

Şekil 4.18’de P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerine ait termogram verilmiştir. Çizelge 4.15’de ise en yüksek oranda PEGMEA komonomeri içeren P(AN-ko-PEGMEA)(%96.25-%3.75) kopolimerinin termogravimetrik analiz sonuçları ayrıntılı olarak incelenmiştir. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerinin 1. bozunma basamağı 256 °C’de başlamıştır ve basamakta polimerin % 26.8’inin bozunduğu görülmüştür. 360 °C’de devam eden 2. bozunma basamağında polimerin % 48.7’sinin bozunduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar sentezlenen polimerlerin yüksek sıcaklıklara kadar termal karalılığı olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.18. P(AN-ko-PEGMEA)(%96.25-%3.75) kopolimerinin termogram eğrisi

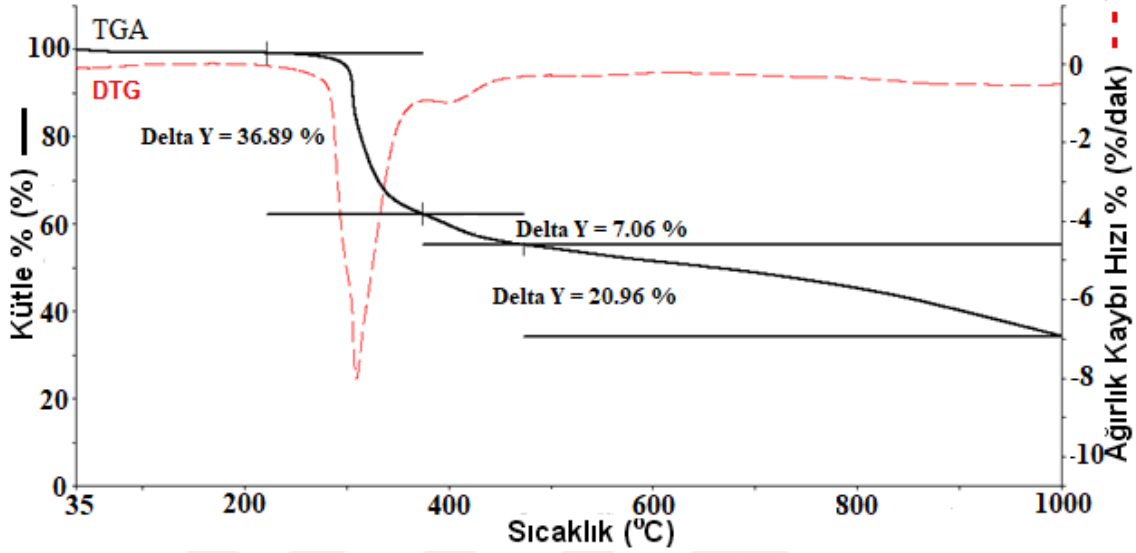
Çizelge 4.15. P(AN-ko-PEGMEA)(%96.25-%3.75) kopolimerlerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Kopolimer	1.	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı	2.	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı
	Bozunma Aralığı (°C)			Bozunma Aralığı (°C)		
P(AN-ko- PEGMEA) (%96.25-%3.75)	256-360	306	26.8	360-1000	743	48.7

4.4.4 P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin TGA Değerlendirmesi

Şekil 4.19’da P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerine ait termogram verilmiştir. Çizelge 4.16’de ise en yüksek oranda PEGMEMA komonomeri içeren P(AN-ko-PEGMEMA)(%96.25-%3.75) kopolimerinin termogravimetrik analiz sonuçları ayrıntılı olarak incelenmiştir. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerinin 1. bozunma basamağı 247 °C’de başlamıştır ve basamakta polimerin % 36.9 ’unun bozunduğu görülmüştür. 372 °C’de devam eden 2. bozunma basamağında polimerin % 7.1 ’sının bozunduğu 3. bozunma basamağı 477 °C’de başlamıştır. Bu basamakta polimerin % 21.0 ’sının

bozunduğu görölmüştür. Elde edilen sonuçlar sentezlenen polimerlerin yüksek sıcaklıklara kadar termal karalı olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.19. P(AN-ko-PEGMEMA)(%96.25-%3.75) kopolimerinin termogram eğrisi

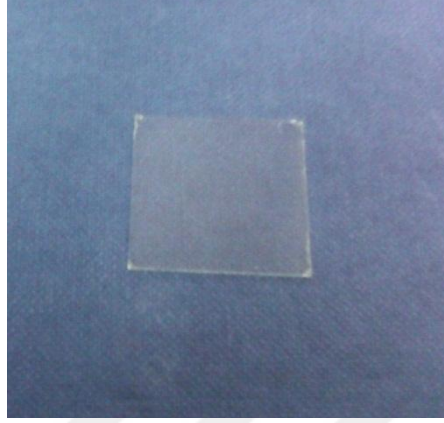
Çizelge 4.16. P(AN-ko-PEGMEMA)(%96.25-%3.75) kopolimerlerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Kopolimer	1. Bozunma Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı
	247-372	309	36.9
	372-477	403	7.1
	477-1000	872	21.0

4.5 Temas Açısı Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin ıslanabilirlik değerlerinin belirlenebilmesi için öncelikle homopolimer ve kopolimerler döner kaplama cihazı ile bir cam yüzey üzerinde kaplanarak ince film haline getirilmiştir. Şekil 4.20’de döner kaplama cihazı ile elde edilen filmlerin fotoğrafı görölmektedir. Cam yüzey üzerine kaplanan kopolimerlerin

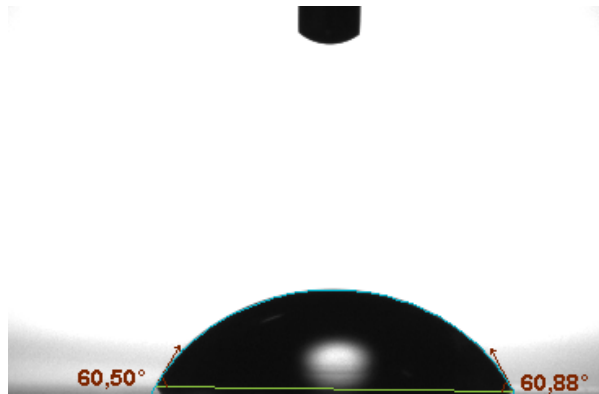
temas açıları polimerik yüzeye 0.75 µl su damlatılarak temas açısı ölçüm cihazı ile cihazı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.20. Döner kaplama cihazı ile elde edilen film

4.5.1 PAN polimerinin Temas Açısı Ölçümü

Şekil 4.21’de PAN polimerlerin döner kaplama cihazı ile elde edilen filmine damlatılan suyun temas açısı görüntüsü verilmiştir. Çizelge 4.17’de ise bu sonuç özetlenmiştir.

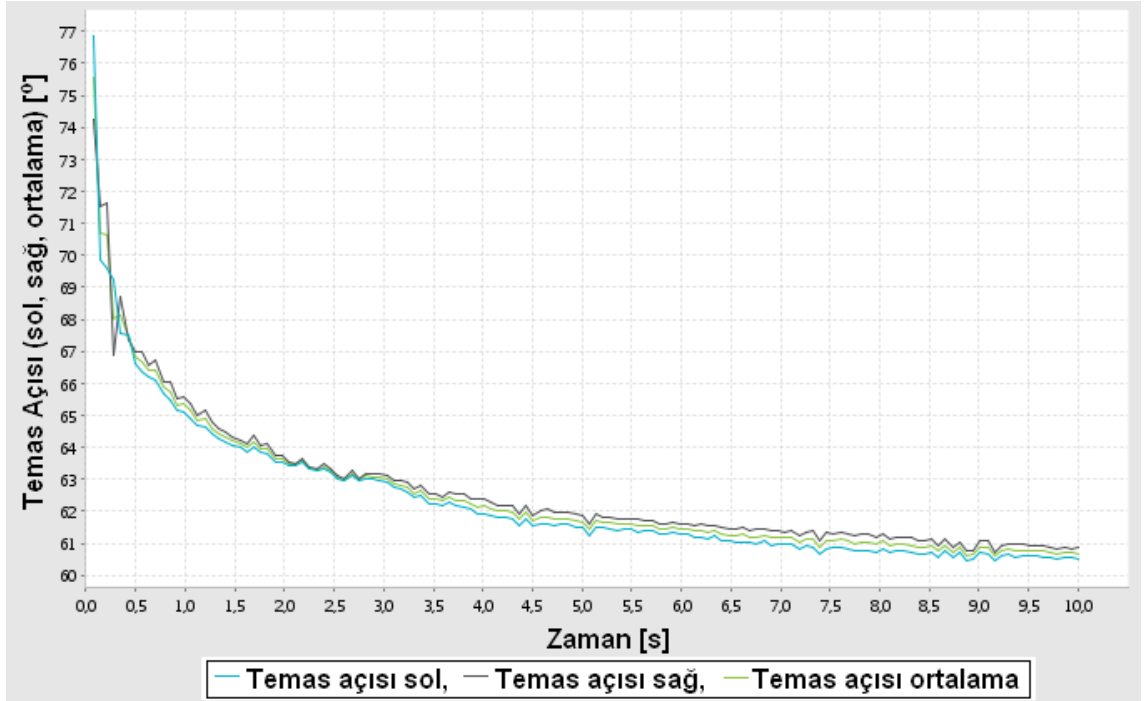


Şekil 4.21. PAN polimerinin temas açısı görüntüsü

Çizelge 4.17. PAN polimerinin temas açıları

Polimer	Temas açısı (sol)	Temas açısı (sağ)	Temas açısı (ortalama)
PAN	60.5	60.9	60.7

Şekil 4.22’de ise PAN polimerinin temas açısının zamana bağlı olarak değişimi irdelenmiştir. Temas açısının su damladığı andan sonra düştüğü ancak bir süre sonra sabitlendiği elde edilen eğriden görülmektedir.



Şekil 4.22. PAN polimerinin temas açısının zamana göre değişimi

4.5.2 P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri

Şekil 4.23’de üç farklı komonomer oranı olarak sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerinin döner kaplama cihazı ile elde edilen filmlerine damlatılan suyun temas açıları görüntüleri verilmiştir. Çizelge 4.18’de ise bu sonuçlar özetlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin temas açıları PAN polimerinin temas açısından daha düşüktür. Kopolimerler içerisindeki İA hidrofilik komonomerinin miktarı arttıkça elde

edilen temas açısı değerlerinin daha da düştüğü görülmüştür. Temas açısının düşmesi polimerlerin ıslanabilirliğinin arttığı göstermektedir.

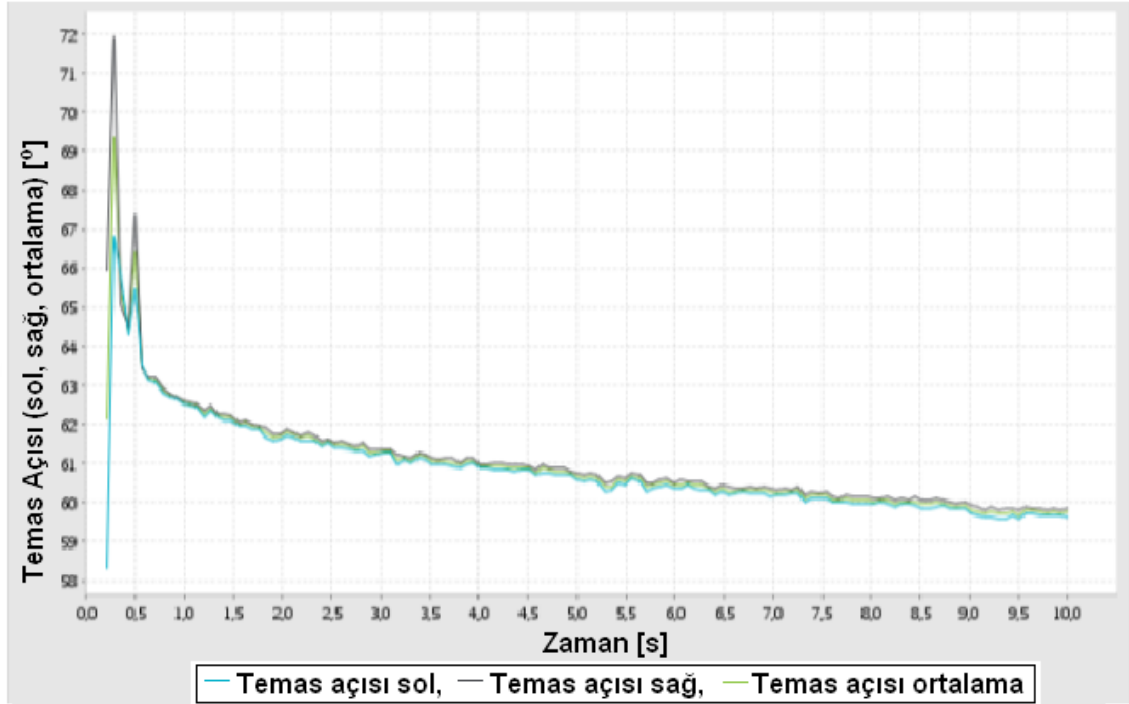


Şekil 4.23. P(AN-ko-İA) kopolimerlerinin temas açısı görüntüleri

Çizelge 4.18. P(AN-ko-İA) kopolimerlerinin temas açıları

Kopolimerler	Temas açısı (sol)	Temas açısı (sağ)	Temas açısı (ortalama)
P(AN- ko-İA) (%98.75-%1.25)	61.75	61.57	61.66
P(AN- ko- İA) (%97.50-%2.50)	59.63	59.84	59.74
P(AN- ko- İA) (%96.25-%3.75)	58.50	58.64	58.57

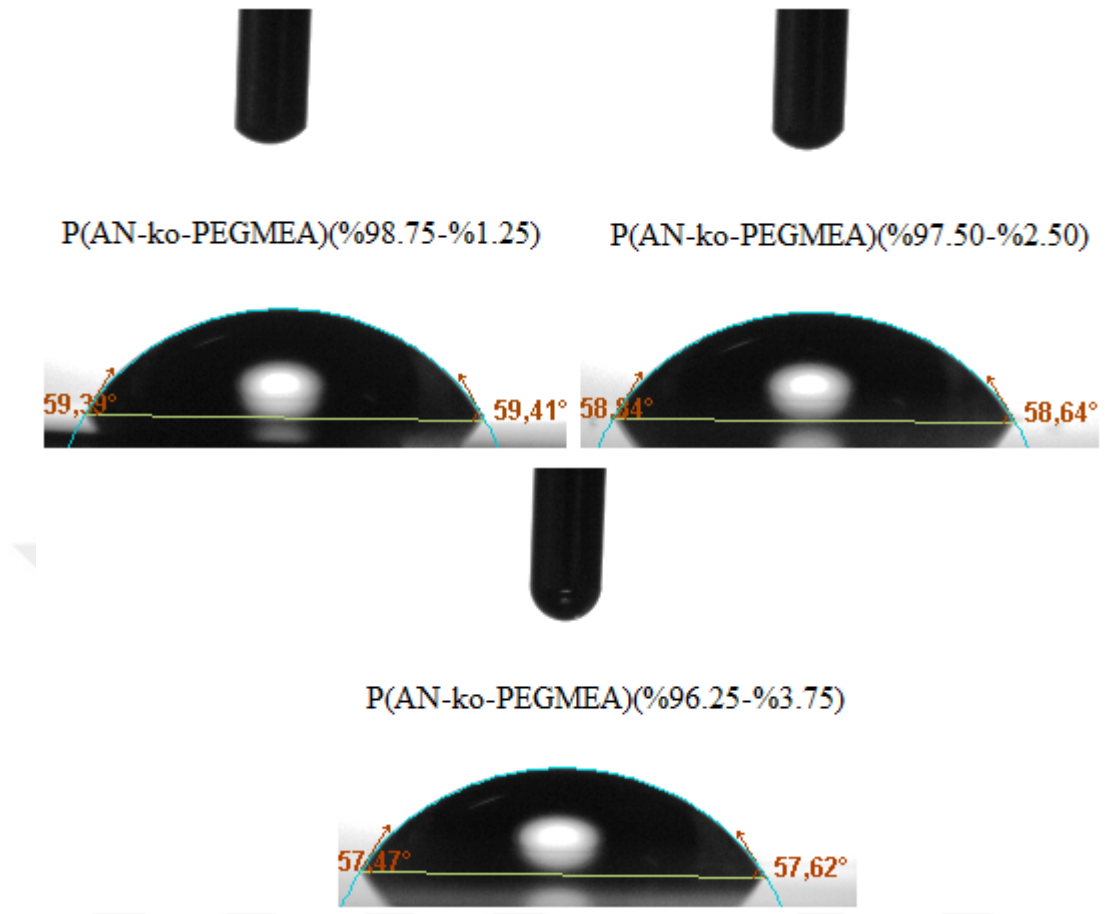
Şekil 4.24’de ise P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin temas açısının zamana bağlı olarak değişimi irdelenmiştir. Temas açısının su damladığı andan sonra düştüğü ancak bir süre sonra sabitlendiği elde edilen eğriden görülmektedir.



Şekil 4.24. P(AN-ko-İA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin temas açısının zamana göre değişimi

4.5.3 P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri

Şekil 4.25’de üç farklı komonomer oranı olarak sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinin döner kaplama cihazı ile elde edilen filmlerine damlatılan suyun temas açıları görüntüleri verilmiştir. Çizelge 4.19’da ise bu sonuçlar özetlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin temas açıları PAN polimerinin temas açısından daha düşüktür. Kopolimerler içerisindeki PEGMEA hidrofilik komonomerinin miktarı arttıkça elde edilen temas açısı değerlerinin daha da düştüğü görülmüştür. Temas açısının düşmesi polimerlerin ıslanabilirliğinin arttığı göstermektedir.

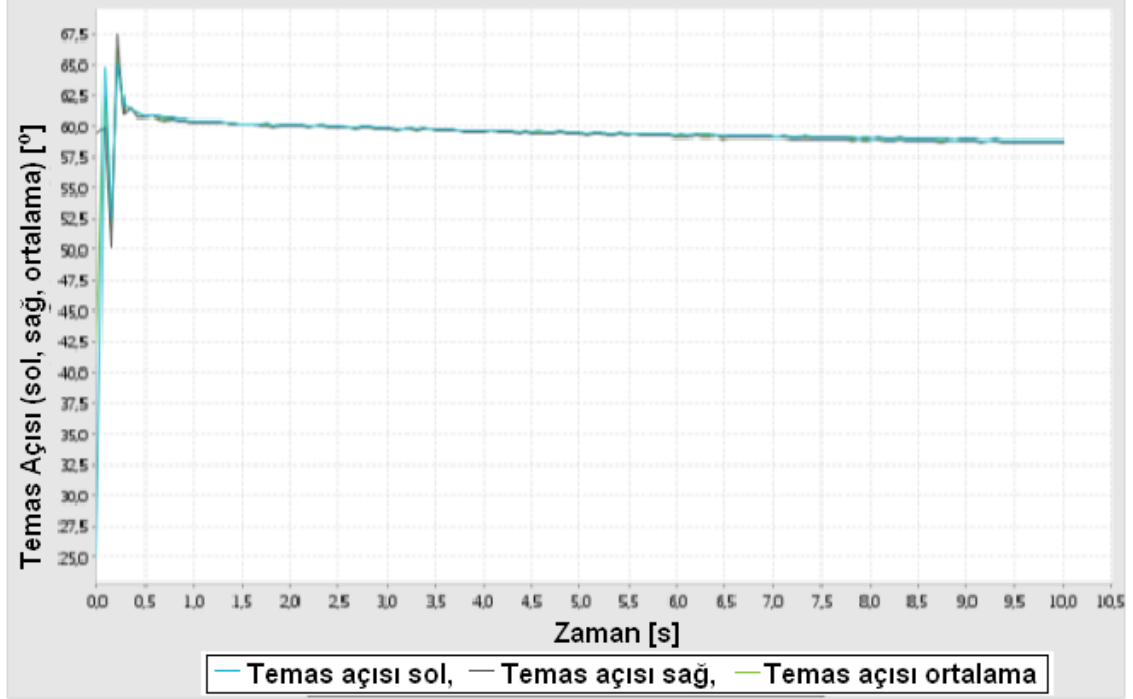


Şekil 4.25. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinin temas açısı görüntüleri

Çizelge 4.19. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinin temas açıları

Kopolimerler	Temas açısı (sol)	Temas açısı (sağ)	Temas açısı (ortalama)
P(AN-ko-PEGMEA) (%98.75-%1.25)	59.39	59.41	59.40
P(AN-ko-PEGMEA) (%97.50-%2.50)	58.84	58.64	58.74
P(AN-ko-PEGMEA) (%96.25-%3.75)	57.55	57.62	57.55

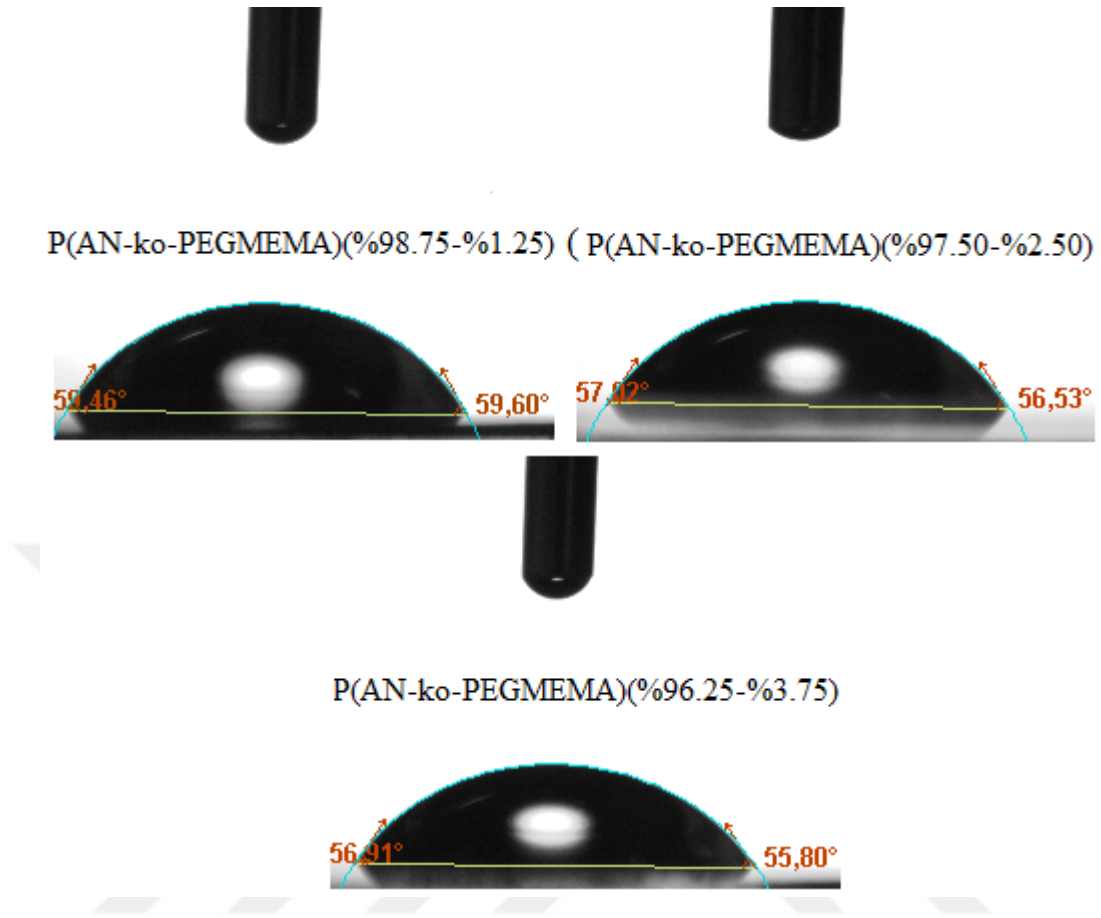
Şekil 4.26’da ise P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin temas açısının zamana bağlı olarak değişimi irdelenmiştir. Temas açısının su damladığı andan sonra düştüğü ancak bir süre sonra sabitlendiği elde edilen eğriden görülmektedir.



Şekil 4.26. P(AN-ko-PEGMEA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin temas açısının zamana göre değişimi

4.5.4 P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri

Şekil 4.27’de üç farklı komonomer oranı olarak sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinin döner kaplama cihazı ile elde edilen filmlerine damlatılan suyun temas açıları görüntüleri verilmiştir. Çizelge 4.20’de ise bu sonuçlar özetlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin temas açıları PAN polimerinin temas açısından daha düşüktür. Kopolimerler içerisindeki PEGMEMA hidrofilik komonomerinin miktarı arttıkça elde edilen temas açısı değerlerinin daha da düştüğü görülmüştür. Temas açısının düşmesi polimerlerin ıslanabilirliğinin arttığı göstermektedir.

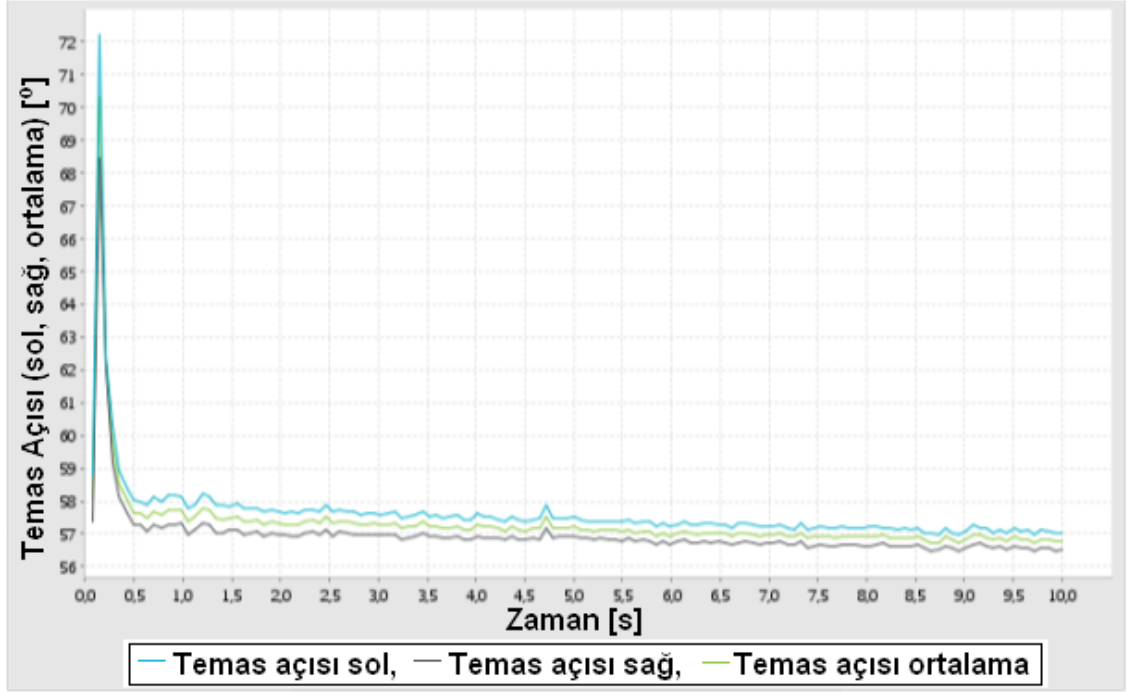


Şekil 4.27. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinin temas açısı görüntüleri

Çizelge 4.20. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinin temas açıları

Kopolimerler	Temas açısı (sol)	Temas açısı (sağ)	Temas açısı (ortalama)
P(AN-ko-PEGMEMA) (%98.75-%1.25)	59.46	59.60	59.53
P(AN-ko-PEGMEMA) (%97.50-%2.50)	57.02	56.53	56.78
P(AN-ko-PEGMEMA) (%96.25-%3.75)	56.91	55.80	56.35

Şekil 4.28’de ise P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin temas açısının zamana bağlı olarak değişimi irdelenmiştir. Temas açısının su damladığı andan sonra düştüğü ancak bir süre sonra sabitlendiği elde edilen eğriden görülmektedir.



Şekil 4.28. P(AN-ko-PEGMEMA)(%97.50-%2.50) kopolimerinin temas açısının zamana göre değişimi

4.6 Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri

PAN ve kopolimerlerin yüzey serbest enerjilerini belirlemek için polimerler döner kaplama cihazı ile bir cam yüzey üzerinde film haline getirilmiştir. Cam yüzey üzerine kaplanan polimerik filmlerin su, etilen glikol, diiyodametan ve formamid ile oluşturdukları temas açıları ölçülerek Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve isman ampirik eşitliklerine göre cihaz tarafından hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri incelenmiştir.

4.6.1 PAN'ın Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri

Çizelge 4.21'de PAN'ın temas açısı ölçüm cihazı ile elde edilen Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve Zisman ampirik eşitliklerine göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.21. PAN polimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri

Polimer	Metot	γ_{tot} [mN/m]	γ_d [mN/m]	γ_p [mN/m]	Sqrt (γ_+)	Sqrt (γ_-)
PAN	Asit-Baz	46.72	33.90	12.81	1.89	3.38
	Hal Eşitliği	44.52	44.52	---	---	---
	OWRK/Fowkes	48.22	34.31	13.90	---	---
	Wu	51.17	33.70	17.47	---	---
	Zisman	31.56	---	---	---	---

4.6.2 P(AN-ko-İA) Kopolimerlerinin Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri

Çizelge 4.22’de üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerinin Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve Zisman ampirik eşitliklerine göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri verilmiştir. Üretilen kopolimerdeki hidrofilik komonomer (İA) miktarı arttıkça kopolimerlerin farklı eşitliklere göre hesaplanan yüzey serbest enerjilerin herbirin arttığı izlenmiştir. Artan yüzey serbest enerjisi sentezlenen polimerlerin daha iyi ıslanabildiğini kanıtlamıştır. Farklı ampirik eşitliklere göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerlerinin her biri PAN’ın yüzey serbest enerjisi değerinden daha yüksektir. Dolayısıyla sentezlenen kopolimerler PAN’a oranla daha iyi ıslanabilme davranışına sahiptir.

Çizelge 4.22. P(AN-ko-İA) kopolimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri

Kopolimerler	Metot	γ_{tot} [mN/m]	γ_d [mN/m]	γ_p [mN/m]	Sqrt (γ_+)	Sqrt (γ_-)
P(AN-ko-İA) (%98.75-%1.25)	Asit-Baz	47.81	37.81	10.00	1.49	3.35
	Hal Eşitliği	44.74	44.74	---	---	---
	OWRK/ Fowkes	48.87	37.52	11.35	---	---
	Wu	51.82	36.28	15.54	---	---
	Zisman	33.28	---	---	---	---
P(AN-ko-İA) (%97.50-%2.50)	Asit-Baz	48.85	38.68	10.16	1.42	3.57
	Hal Eşitliği	45.56	45.56	---	---	---
	OWRK/ Fowkes	49.94	38.02	11.92	---	---
	Wu	52.91	36.68	16.22	---	---
	Zisman	33.32	---	---	---	---
P(AN-ko-İA) (%96.25-%3.75)	Asit-Baz	49.63	39.50	10.13	1.38	3.68
	Hal Eşitliği	46.18	46.18	---	---	---
	OWRK/ Fowkes	50.77	38.63	12.14	---	---
	Wu	53.73	37.18	16.56	---	---
	Zisman	34.52	---	---	---	---

4.6.3 P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerlerinin Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri

Çizelge 4.23’de üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinin Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve Zisman ampirik eşitliklerine göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri verilmiştir. Üretilen kopolimerdeki hidrofilik komonomer (PEGMEA) miktarı arttıkça kopolimerlerin farklı eşitliklere göre hesaplanan yüzey serbest enerjilerin herbirinin arttığı izlenmiştir. Artan yüzey serbest enerjisi sentezlenen polimerlerin daha

iyi ıslanabildiğini kanıtlamıştır. Farklı ampirik eşitliklere göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerlerinin her biri PAN'ın yüzey serbest enerjisi değerinden daha yüksektir. Dolayısıyla sentezlenen kopolimerler PAN'a oranla daha iyi ıslanabilme davranışına sahiptir.

Çizelge 4.23. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri

Kopolimerler	Metot	γ_{tot} [mN/m]	γ_d [mN/m]	γ_p [mN/m]	Sqrt (γ^+)	Sqrt (γ^-)
P(AN-ko-PEGMEA) (%98.75-%1.25)	Asit-Baz	46.93	32.36	14.57	2.16	3.37
	Hal Eşitliği	44.93	44.93	---	---	---
	OWRK/Fowkes	48.81	33.27	15.54	---	---
	Wu	51.74	33.01	18.73	---	---
	Zisman	29.76	---	---	---	---
P(AN-ko-PEGMEA) (%97.50-%2.50)	Asit-Baz	47.68	33.34	14.34	2.08	3.45
	Hal Eşitliği	45.40	45.40	---	---	---
	OWRK/Fowkes	49.43	34.03	15.39	---	---
	Wu	52.36	33.61	18.76	---	---
	Zisman	31.32	---	---	---	---
P(AN-ko-PEGMEA) (%96.25-%3.75)	Asit-Baz	49.54	37.11	12.43	1.72	3.61
	Hal Eşitliği	46.50	46.50	---	---	---
	OWRK/Fowkes	50.89	36.97	13.92	---	---
	Wu	53.83	35.87	17.96	---	---
	Zisman	36.06	---	---	---	---

4.6.4 P(AN-ko-PEGMEMMA) Kopolimerlerinin Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri

Çizelge 4.24’de üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMMA) kopolimerlerinin Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve Zisman ampirik eşitliklerine göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri verilmiştir. Üretilen kopolimerdeki hidrofilik komonomer (PEGMEMMA) miktarı arttıkça kopolimerlerin farklı eşitliklere göre hesaplanan yüzey serbest enerjilerin herbirinin arttığı izlenmiştir. Artan yüzey serbest enerjisi sentezlenen polimerlerin daha iyi ıslanabildiğini kanıtlamıştır. Farklı ampirik eşitliklere göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerlerinin her biri PAN’ın yüzey serbest enerjisi değerinden daha yüksektir. Dolayısıyla sentezlenen kopolimerler PAN’a oranla daha iyi ıslanabilme davranışına sahiptir.

Çizelge 4.24. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri

Kopolimerler	Metot	γ_{tot} [mN/m]	γ_d [mN/m]	γ_p [mN/m]	Sqrt (γ^+)	Sqrt (γ^-)
P(AN-ko- PEGMEMA) (%98.75-%1.25)	Asit- Baz	49.03	36.63	12.40	1.84	3.37
	Hal Eşitliği	46.24	46.24	---	---	---
	OWRK / Fowkes	50.47	36.95	13.52	---	---
	Wu	53.37	35.88	17.49	---	---
	Zisman	38.35	---	---	---	---
P(AN-ko- PEGMEMA) (%97.50-%2.50)	Asit- Baz	50.60	38.46	12.14	1.56	3.89
	Hal Eşitliği	47.35	47.35	---	---	---
	OWRK / Fowkes	51.98	37.72	14.26	---	---
	Wu	54.91	36.40	18.51	---	---
	Zisman	37.81	---	---	---	---
P(AN-ko- PEGMEMA) (%96.25-%3.75)	Asit- Baz	51.18	40.39	10.79	1.53	3.53
	Hal Eşitliği	47.51	47.51	---	---	---
	OWRK / Fowkes	52.32	39.93	12.39	---	---
	Wu	55.20	38.27	16.93	---	---
	Zisman	41.87	---	---	---	---

4.7 Mekanik Analiz

Sentezlenen polimerlerin Oliver-Pharr Yaklaşımı ile gerçekleştirilen derinlik duyarlı çentik (DDÇ) nanoindentasyon mekanik analizinde h_c : yükleme altındaki kontak derinlik, P_{maks} : numuneye uygulanan maksimum yük, S : kontak katılık, A : uç tarafından açılan yüzeyin alanı, h_{max} : maksimum derinlik, E_r : indirgenmiş elastik modül, H : sertlik,

h_f yükün tamamen geri kaldırılmasından sonra numunenin elastik geri kazanımından dolayı geride kalan izin derinliği değerleri verilmiştir.

4.7.1 PAN'ın Mekanik Analizi

Çizelge 4.25'de PAN polimerinin Oliver-Pharr Yaklaşımı ile gerçekleştirilen derinlik duyarlı çentik (DDÇ) nanoindentasyon mekanik analizlerde elde edilen değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.25. PAN polimerinin derinlik duyarlı nanoçentme analizi sonuçları

Mekanik Özellikler	PAN
h_c (nm)	69.26
P_{max} (μN)	59.20
S (μN/nm)	1.43
A (nm ²)	243987.72
h_{max} (nm)	100.37
E_r (GPa)	2.56
H (GPa)	0.24
A	0.11
h_f (nm)	37.09

4.7.2 P(AN-ko-İA) Kopolimerinin Mekanik Analizi

Çizelge 4.26'da üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerinin Oliver-Pharr Yaklaşımı ile gerçekleştirilen derinlik duyarlı çentik (DDÇ) nanoindentasyon mekanik analizlerinde elde edilen değerleri verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-İA) kopolimerlerinin sertlik ve elastik modülü değerleri PAN ile karşılaştırıldığında büyük farklılıklar görülmemiştir. Çok az oranda eklenen İA hidrofilik komonomeri polimerin mekanik özelliklerinde önemli bir değişiklik oluşturmamıştır.

Çizelge 4.26. P(AN-ko-İA) kopolimerinin derinlik duyarlı nanoçentme analizi sonuçları

Mekanik Özellikler	Kopolimerler		
	P(AN-ko-İA) (%98.75-%1.25)	P(AN-ko-İA) (%97.50-%2.50)	P(AN-ko-İA) (%96.25-%3.75)
h_c (nm)	53.82	75.76	54.94
P_{max} (μN)	34.15	1223.91	30.66
S (μN/nm)	51.10	35.40	0.52
A (nm ²)	149.96	273291.4	175140.9
h_{max} (nm)	91.28	100.74	100.32
E_r (GPa)	1.18	60.13	1.10
H (GPa)	0.21	14.52	0.18
A	0.10	3.29	0.09
h_f (nm)	12.07	48.86	14.93

4.7.3 P(AN-ko-PEGMEA) Kopolimerinin Mekanik Analizi

Çizelge 4.27’de üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinin Oliver-Pharr Yaklaşımı ile gerçekleştirilen derinlik duyarlı çentik (DDÇ) nanoindentasyon mekanik analizlerinde elde edilen değerleri verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerlerinin sertlik ve elastik modülü değerleri PAN ile karşılaştırıldığında büyük farklılıklar görülmemiştir. Çok az oranda eklenen PEGMEA hidrofilik komonomeri polimerin mekanik özelliklerinde önemli bir değişiklik oluşturmamıştır.

Çizelge 4.27. P(AN-ko-PEGMEA) kopolimerinin derinlik duyarlı nanoçentme analizi sonuçları

Mekanik Özellikler	Kopolimerler		
	P(AN-ko-PEGMEA) (%98.75-%1.25)	P(AN-ko-PEGMEA) (%97.50-%2.50)	P(AN-ko-PEGMEA) (%96.25-%3.75)
h_c (nm)	72.36	62.12	69.28
P_{max} (μN)	56.84	41.99	54.08
S (μN/nm)	1.51	0.82	1.30
A (nm²)	260231.8	208293.5	244035.9
h_{max} (nm)	100.42	100.41	100.43
E_r (GPa)	2.63	1.59	2.32
H (GPa)	0.22	0.20	0.22
A	0.05	0.11	0.08
h_f (nm)	35.98	28.85	35.49

4.7.4 P(AN-ko-PEGMEMA) Kopolimerinin Mekanik Analizi

Çizelge 4.28’de üç farklı komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinin Oliver-Pharr Yaklaşımı ile gerçekleştirilen derinlik duyarlı çentik (DDÇ) nanoindentasyon mekanik analizlerinde elde edilen değerleri verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinin sertlik ve elastik modülü değerleri PAN ile karşılaştırıldığında büyük farklılıklar görülmemiştir. Çok az oranda eklenen PEGMEMA hidrofilik komonomeri polimerin mekanik özelliklerinde önemli bir değişiklik oluşturmamıştır.

Çizelge 4.28. P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerinin derinlik duyarlı nanoçentme analizi sonuçları

Mekanik Özellikler	Kopolimerler		
	P(AN-ko-PEGMEMA) (%98.75-%1.25)	P(AN-ko-PEGMEMA) (%97.50-%2.50)	P(AN-ko-PEGMEMA) (%96.25-%3.75)
h_c (nm)	48.51	56.80	56.70
P_{max} (μ N)	21.31	33.93	39.59
S (μ N/nm)	0.37	0.72	0.77
A (nm ²)	133.42	187.65	209.10
h_{max} (nm)	86.35	91.34	72.79
E_r (GPa)	0.86	1.38	1.43
H (GPa)	0.18	0.20	0.19
A	0.10	0.10	0.08
h_f (nm)	12.88	22.42	25.85

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında birden fazla hidrofilik grupla hidrofilik özellik gösteren İA, PEGMEA ve PEGMEMA komonomerleri AN monomeri ile birlikte 1.25, 2.5 ve 3.75 kütle oranlarında redoks başlatıcılı, mekanik karıştırıcılı, hidrofilik monomerin büyük ölçüde monomer fazında kaldığı ve literatürde de benzer bir akrilik polimer üretim şekline rastlanmayan serbest radikalik polimerizasyon sisteminde kopolimerleştirilmiştir.

Sentezlenen polimer ve kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu kullanılan saf monomerlerin ve polimerlerin FT-IR spektrumları karşılaştırılarak belirlenmiştir. Polimer sentezinin monomerlerde bulunan $-C=C-$ çift bağının konjugasyon etkisinden kaynaklanan orta kuvvetli pik, $-C=C-$ çift bağına ait zayıf pik ile $=C-H$ grubunun rezonans etkisinden kaynaklanan pik ve düzlem dışı bükülme piklerinin kopolimerlerde görülmemesi ile başarıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

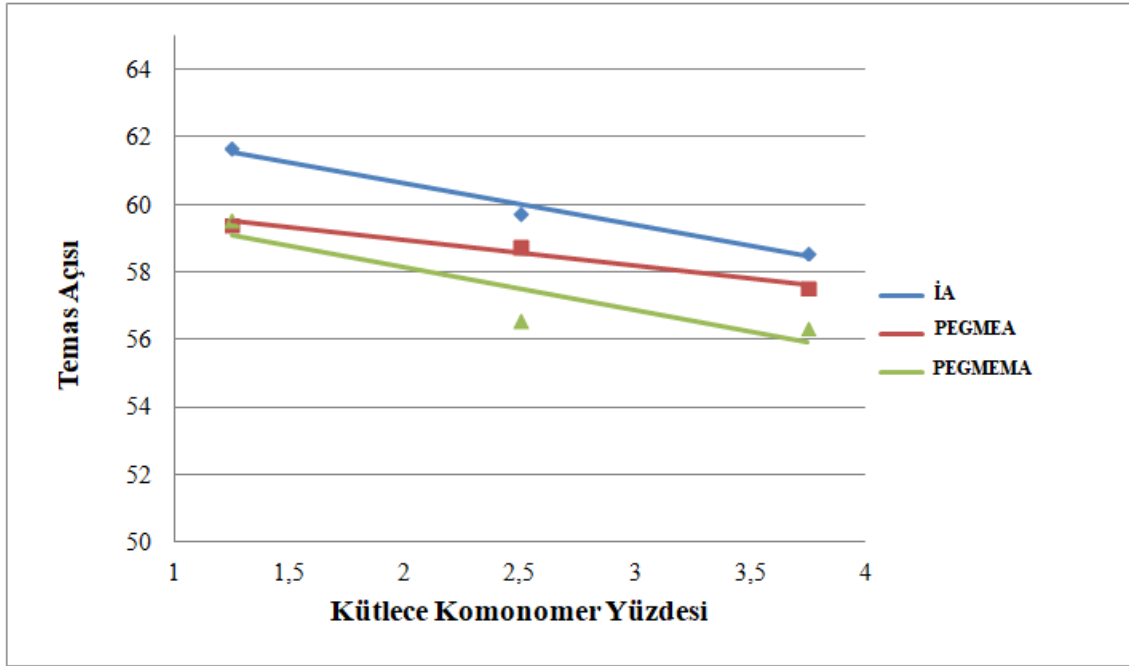
Üç farklı hidrofilik komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen kopolimerlerin $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ molekül kütleleri ve HI dağılımı GPC ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu tez kapsamında üretilen kopolimerlerin sayıca ortalama molekül kütlelerinin 27000-160000 g/mol, kütlece ortalama molekül ağırlıklarının 35000-500000 g/mol arasında değiştiği ve heterojenlik 1'e yakın oldukça küçük değerler elde edildiği görülmüştür. Kopolimerlerdeki hidrofilik komonomer miktarı artışı ile molekül ağırlığı değerleri ile bir ilişki kurulmamıştır.

Sentezlenen kopolimerlerin parçacık boyut dağılımı PSD analizi ile %1, %10, %50, %90'nın parçacık dağılımı, (D[3.2]) ve (D[4.3]) μm boyutunda irdelenmiştir. Ayrıca her bir akrilik kopolimerinin spesifik yüzey alanı belirlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerinin %1'inin 0.47-1.23 μm , %10'unun 2.27-4.71 μm , %50'sinin 10.08-28.47 μm ve %90'nın 27.11-71.85 μm aralığında parçacık büyüklüğüne sahip olduğu görülmüştür. Parçacık büyüklük dağılım analiz sonuçları sentezlenen kopolimerlerin D[3.2] ve D[4.3] değerleri sırası ile 4.87-11.21 μm ve 13.57-34.21 μm büyüklük

aralığında olduğunu ve taneciklerin spesifik yüzey alanının 0.54-1.23 m²/g arasında değiştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Sentezlenen kopolimerlerin termal kararlılıkları TGA değerlendirmeleri ile belirlenmiştir. PAN polimerinde bozunma başlangıç sıcaklığı 277 °C civarında başlamışken sentezlenen kopolimerlerde bu değer 182 °C civarına kadar düşmüş olsa bile elde edilen sonuçlar bu kopolimerlerin yüksek sıcaklıklara kadar termal kararlı olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmanın temel amacını oluşturan kopolimerlerin ıslanabilirlik değerlerini temas açısı ve yüzey serbest enerjisi değerleri belirlenerek tartışılmıştır. Bu amaçla polimerlerin temas açısı ölçümlerini yapabilmek için sentezlenen kopolimerler homojen çözeltiler haline getirilip döner kaplama cihazı yardımı ile cam yüzey üzerinde ince film haline getirilmiştir. Üç farklı hidrofilik komonomer oranı içerecek şekilde sentezlenen kopolimerlerin temas açısı, kopolimerler içerisindeki hidrofilik komonomerinin miktarı artışına paralel olarak azalmıştır. Temas açısı değerinin düşmesi polimerlerin ıslanabilirliğinin arttığını göstermektedir. Şekil 5.1'de temas açısının eklenen hidrofilik komonomer oranı ile değiştiğini göstermiştir. Islanabilirlik sırasıyla PEGMEMA, PEGMEA ve İA komonomer eklenmesiyle sentezlenen kopolimerlerde en yüksek bulunmuştur. Bu artık komonomerde bulunan hidrofilik grup sayısı ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca bu çalışmada kopolimerlerin temas açılarının zamana bağlı olarak değişimi de irdelenmiştir. Yüzeye damlatılan suyun 15 sn boyunca temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiş, temas açısı su damlatıldığı andan yüzeye yayılınca kadar düştüğü ancak bir süre sonra sabitlendiği görülmüştür.



Şekil 5.1. Temas açısının eklenen komonomer miktarına göre değişimi

Polimerlerin ıslanabilirliği sadece temas açısı ölçümleri ile tartışılmamış ayrıca kopolimerlerin yüzey serbest enerjilerini de hesaplanmıştır. Her bir kopolimer için Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve Zisman ampirik eşitliklerine göre hesaplanarak yüzey serbest enerjisi değerleri polimerler içerisindeki hidrofilik komonomerinin miktarının artışına paralel olarak artmıştır. Yüzey serbest enerjisinin artması sentezlenen kopolimerlerin ıslanabilirliğinin de arttığını göstermektedir. Temas açısı ölçümlerinde de belirtilen hidrofilik grup sayısı ile oluşan ilişki yüzey serbest enerjisinde de görülmüştür. Komonomerin sahip olduğu hidrofilik grup sayısı arttıkça kopolimerlerin yüzey serbest enerjisi artmıştır.

Akrilik kopolimerlerinin mekanik analizleri Oliver-Pharr Yaklaşımı ile derinlik duyarlı çentik (DDÇ) nanoindentasyon analizleri ile PAN polimerinin sonuçları ile karşılaştırılarak verilmiştir. Sentezlenen P(AN-ko-İA), P(AN-ko-PEGMEA) ve P(AN-ko-PEGMEMA) kopolimerlerinin elastik modülü ve sertlik değerleri PAN polimeri ile oldukça yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuç bize sentezlenen kopolimerlerde mekanik özellikler üzerinde önemli ölçüde bir değişiklik olmadığını göstermiştir.

Bu tez çalışması sonucunda ıslanabilirliği PAN polimerine oranla daha iyi ıslanabilme yeteğine sahip dokuz farklı kopolimer sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak akrilik elyaf sanayinde de kullanılmaya uygun komonomer oranı oldukça düşük olmasına rağmen hidrofilik karakteri yüksek ve daha iyi ıslanabilir/boyanabilir akrilik elyaf üretimi başarılmıştır.



KAYNAKLAR

- Anonim, 2011. Tekstil Teknolojisi-Filament İplik Üretimi. TC Milli Eğitim Bakanlığı, 8 s, Ankara.
- Anonim, 2018a. Akrilik elyaf nedir?. Aksa Akrilik Kimya Sanayi A.Ş., <http://www.aksa.com/tr/urunler/akrilik-elyaf-nedir-/akrilik-elyaf/i-14> (10.01.2018).
- Anonim, 2018b. Akrilik iplik üretimi. Gaziantep Üniversitesi, <http://www1.gantep.edu.tr/~akrilik/pdf/AkrilikElyafi.pdf>- (10.01.2018).
- Anonim, 2018c. Kimyasal Lifin Tanımı, Sınıflandırılması ve Elde Edilme Yöntemleri. Tekstil Kütüphane Tekstil Mühendislerinin Veritabanı, <http://tekstilkutuphane.blogspot.com.tr/2011/03/kimyasal-lifin-tanm-snflandrlmas-ve.html>- (10.01.2018).
- Anonim, 2018d. Bitkisel Lifler ve Özellikleri. tekstilbilgi.net, <https://www.tekstilbilgi.net/bitkisel-lifler-ve-ozellikleri.html>- (10.01.2018).
- Anonim, 2018e. Poliakrilonitril Üretimi ve Özellikleri. tekstilbilgi, http://www.tekstilbilgi.com/forum.asp?konuyu=oku&konune=68&baslik=poliakrilonitril_uretimi_ve_ozellikleri- (10.01.2018).
- Anonim, 2018f. Ultrasonik Homojenizasyon ve Karıştırma. Hielscher – Ultrasound Technology. https://www.hielscher.com/tr/homogenize_01.htm?13148#72467– (05.01.2018).
- Anonim, 2018g. Malzeme Karakterizasyon Termal Analiz Yöntemleri. İstanbul Üniversitesi– Ultrasound Technology. <https://www.aves.istanbul.edu.tr/ImageOfByte.aspx?Resim=8&SSNO=13&USER=1228>– (15.01.2018).
- Bai, Y.J., Wang, C.G., Lun, N., Wang, Y.X., Yu, M.J., Zhu, B., 2006. HRTEM microstructures of PAN precursor fibers. Carbon, 44(9), 1773–1778.
- Bajaj, P., Sengupta, A.K., Jain, P.C., 1980. Studies On Acrylonitrile-Hydroxyalkyl-Methacrylate Copolymer Fibers. Textile Research Journal, 50(4), 218-223.
- Bajaj, P., ve Padmanaban, M., 1985. Dyeing Behavior Of Poly(Acrylonitrile-Co-Haloalkyl Acrylate/Methacrylate) Fibers. Textile Research Journal, 55(6), 352-357.
- Beckett, S.T., 1995. Physico-chemical Aspect of Food Processing, 167-192 p, Blackie Academic and Professional.
- Bhushan, B., 1998. Handbook of Micro/nanotribology. CRC Press, 859 p, Florida, USA
- Burkinshaw, S. M., 1995. Chemical Principles of Synthetic Fiber Dying. Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall: London.
- Cato, A.D., ve Edie D.D., 2003. Flow Behavior of Mesophase Pitch. Carbon, 41,1411-1417.
- Chen, J.S., Lau, S.P., Sun, Z., Chen, G.Y., Li, Y.J., Tay, B.K., Chai, J.W., 2001. Metal-containing amorphous carbon films for hydrophobic application. Thin Solid Films, 398-399, 110-115.
- Decker, E.L., Frank, B., Suo, Y., Garoff, S., 1999. Physics of contact angle measurement. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 156(1-3), 177-189.
- Dhadwar, S.S., Bemman, T., Anderson, W.A., Chen, P., 2003 Yeast cell adhesion on oligopeptide modified surfaces. Biotechnology Advances, 21(5), 395-406.

- Dilsiz, N., Wightman, J.P., 1999. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. *Carbon*, 37(7), 1105-1114.
- Extrand, C.W., 2002. Water Contact Angles and Hysteresis of Polyamide Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248(1), 136-142.
- Ferreiros, C.M., Carballo, Y., Criado, M.T., Sainz, V., del Rio, M.C., 1989. Surface free energy and interaction of *Staphylococcus epidermidis* with biomaterials. *FEMS Microbiology Letters*, 60, 89-94.
- Gancarz, I., Pozniak, G., Bryjak, M., Tylus, W., 2002. Modification of polysulfone membranes 5. Effect of n-butylamine and allylamine plasma. *European Polymer Journal*, 38(10), 1937-1946.
- Hutchinson, S.R., Tonelli, A.E., Gupta, B.S. ve Buchanan, D.R., 2008. An investigation of the structure-property relationships in melt-processable high-acrylonitrile copolymer filaments, *J. Mater. Sci.*, 43(15), 5143-5156.
- K. Döğüşcü, D., 2016. İslanabilirliği Artırılmış Akrilik Lif Üretimi İçin Poliakrilonitril Kopolimerlerinin Sentez ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Tokat.
- Kaminska, A., Kaczmarek, H., Kowalonek, J., 2002. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. *European Polymer Journal*, 38(9), 1915-1919.
- Kara, Ş., 2011. Farklı Enine Kesit Şekillerinde Üretilen Kimyasal Liflerin Yapısal Davranışları ve Kullanım Özelliklerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Dokuz Eylül Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Keser F., 2016. Kimyasal Elyaflar. Ders Tekstil, <https://www.derstekstil.name.tr/kimyasal-lifler.html>- (10.01.2018).
- Lee, K.I., Li, J., Fei, B., Xin, J.H., 2014. Mechanism study of heat stabilization of polyacrylonitrile nanofibers against alkaline hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 105, 80-85.
- Li, X.D. ve Bhushan, B., 2002. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization*, 48(1), 11-36.
- Marmur, A., 1998. Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 136(1-2), 209-215.
- McGuire, J., ve Kirtley, S.A., 1988. Surface characterization for prediction of food particle behavior at interfaces: Theoretical considerations and limitations. *Journal of Food Engineering*, 8(4), 273-286.
- Oh, E., ve Luner, P.E., 1999. Surface free energy of ethylcellulose films and the influence of plasticizers. *International Journal of Pharmaceutics*, 188(2), 203-219.
- Oliver, W.C. ve Pharr, G.M., 2004. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.*, 19 (1), 3-20.
- Onaran, K., 2000. Malzeme bilimi. Bilim Teknik Yayınevi, 383 s, Eskişehir.
- Özden, A.N., İmirzalıoğlu, P., Mutlu, M., 1995. Wettability of Elastomeric Impression Materials. *Journal of Medical Sciences*, 23, 43-47.
- Peng, F. M., 1995. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley, 426 p, New York.

- Rahaman, M.S.A., Ismail, A.F., Mustafa A., 2007. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1421-1432.
- Ratner, B.D., 1996. Surface diagnostics of plazma-treated materials. *Plasma Processing of Polymers*. Ed: D' Agostino, R., Favia, P., Fracassi, F., 211-220 p, Kluwer Academic Publishers, Netherland.
- Ravve, A., 1995. Principles of polymer chemistry. Plenum Press, 258-259 p, New York and London.
- Roudman, A.R., ve DiGiano, F., 2000. Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling. *Journal of Membrane Science*, 175(1), 61-73.
- Sakai, M., 1993. Energy principle of the indentation-induced inelastic surface deformation and hardness of brittle materials. *Acta Metall. Mater.*, 41(6), 1751–1758
- Savaşkan, T., 1999. Malzeme Bilgisi ve Muayenesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Derya Basım Evi, Trabzon.
- Sharma, P.K., Rao, K.H., Forssberg, K.S.E., Natarajan, K.A., 2001. Surface chemical characterisation of *Paenibacillus polymyxa* before and after adaptation to sulfide minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 62(1-4), 3-25.
- Sinha, A., Bhattacharjee, A., Roy, M.N., 2009. Ion-Solvent Interactions in Acrylonitrile Solutions of Some Tetraalkylammonium Halides Using FTIR Spectroscopy. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30, 1003–1007.
- Sipahi, C., Anıl, N., Bayramlı, E., 2001. The effect of acquired salivary pellicle on the surface free energy and wettability of different denture base materials. *Journal of Dentistry*, 29(3), 197-204.
- Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., ve Uçar, N. 2006. Vickers Microhardness Studies of β - Sn single crystals. *Materials Characterization*, 28, 194-204.
- Tabor, D., 1951. The Hardness of Metals. Clarendon Press, 175 s, Oxford, UK.
- The International Bureau for the Standardisation of Man-Made Fibres (BISFA). (2006). Terminology of man-made fibres. http://www.bisfa.org/booklets/Terminology_2006.pdf.- (5 Şubat 2016).
- Tiyek, İ., ve Bozdoğan, F., 2008. Yaş Çekim Yöntemiyle Akrilik Lif Üretim Safhalarında Lif İyapısında Meydana Gelen Değişikliklerin Geniş Açılı X-ışını Difraksiyonu İle İncelenmesi. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1, 15-22.
- Tuck, J.R., Korsunsky, A.M., Bull, S.J., Davidson, R. I., 2001. On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems. *Surf. Coat. Technol.*, 137(2-3), 217–224.
- Tusek, L., Nitschke, M., Werner, C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., 2001. Surface characterisation of NH_3 plasma treated polyamide 6 foils. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 195(1-3), 81-95.
- Wangxi, Z., Jie, L., Gang, W., 2003. Evolution of Structure and Properties of PAN Precursors During Their Conversion to Carbon Fibers. *Carbon*, 41(14), 2805-2812.
- Yu, H., Wu, Y., Gao, J., Wenxiang, W., Zhang, Z., Zhu, X., 2012. Copper(0) mediated radical copolymerization of vinyl acetate and acrylonitrile in DMSO at ambient temperature. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 4983-4989.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yasemin Damlıoğlu

Doğum Yılı : 04.03.1992

Yazışma Adresi : Behzat Bulvarı Kemer Mah. Kemer Park Evleri C2 Blok Kat:1 No:3
Tokat/Türkiye.

Telefon : 0542 398 53 51

e-posta : jasmin9214@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Üniversite	Fakülte/Enstitü	Öğrenim Alanı	Derece	Mezuniyet Yılı
Gaziosmanpaşa Üniversitesi	Fen Bilimleri Enstitüsü	Kimya Anabilim Dalı	Yüksek Lisans	2014-2018
Gaziosmanpaşa Üniversitesi	Fen-Edebiyat Fakültesi	Kimya Bölümü	Lisans	2010-2014

ULUSLARARASI BİLİMSEL TOPLANTILARDA SUNULAN VE BİLDİRİ KİTAPINDA (PROCEEDINGS) BASILAN BİLDİRİLER:

• Sözlü Sunumlar

1. Damlıoğlu, Y., Alkan, C., “Poli(etilenglikol)metileter metakrilat Komonomeri Kullanılarak Poliakrilonitril ’in İslatılabilirliğinin Artırılması”, 1. Uluslararası Lif ve Polimer Sempozyumu, 13-14 Mayıs 2016, Bursa /Türkiye.

• Poster Sunumlar

1. Damlıoğlu, Y., Kahraman Doguscu, D., Alkan, C., “Increasing wettability of polyacrylonitrile by itoconic acid comonomer insertion”, Fourth International Symposium Frontiers in Polymer Science, 20-22 May 2015, Riva del Garda (on Lake Garda), Italy.
2. Damlıoğlu, Y., Kahraman Doguscu, D., Alkan, C., “ Microencapsulation of N-octadecane in Poly(styrene-co-divinyl benzene-ko-acrylic acid) Shell and Accounting for Thermal Comfort Properties” İNOTES Symposium and Workshop, 27-28 Mart 2017, Tokat/Türkiye
3. Senocak, A., Kahraman Döğüçcü, D., Damlıoğlu, Y., Alkan, C., “Salt Hydrates as Phase Change Materials and Phase Change Mechanism” İNOTES Symposium and Workshop, 27-28 Mart 2017, Tokat/Türkiye

4. Elmastaş, M., Damlioglu, Y., “Sodium Dodecyl Sulphate Versus Lauric Acid a Plant Derived Phase Change Material for Thermal Energy Storage” İNOTES Symposium and Workshop, 27-28 Mart 2017, Tokat/Türkiye

ULUSAL BİLİMSEL TOPLANTILARDA SUNULAN VE BİLDİRİ KİTABINDA (PROCEEDINGS) BASILAN BİLDİRİLER:

- **Poster Bildiriler**

1. Damlioğlu, Y., Alkan, C., “Poli(etilen glikol) Metileter Akrilat Komonomeri Kullanılarak Poliakrilonitril’in İslatılabilirliğinin Artırılması” 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2015, Konya/Türkiye.
2. Damlioğlu, Y., Kahraman Doğüşcü, D., Öncül, A., Alkan, C., “Poliakrilonitril Polimerinin İslanabilirliğinin Artırılması İçin Kullanılabilen Çok Fonksiyonlu Konomerlerin Molekül Ağırlığı ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi” 6. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 4-7 Eylül 2016, Ankara/Türkiye
3. Damlioğlu, Y., Kahraman Doğüşcü, D., Alkan, C., “N-oktadekan Faz Değişim Malzemesinin Poli(stiren-ko-divinil benzen-ko-akrilik asit) Kabuk İçersinde Mikrokapsüllenmesi ve Isıl Konfor Özellikleri Bakımından Değerlendirilmesi” 6. Fiziksel Kimya Kongresi, 15-18 Mayıs 2017, Zonguldak/Türkiye
4. Damlioğlu, Y., Kahraman Doğüşcü, D., Alkan, C., “P(AN-ko-Oda) Polimerinde Yapı Özellik İlişkisinin Katı-Katı Faz Değişim Yoluyla Enerji Depolama Üzerine Etkisinin İncelenmesi” 29. Ulusal Kimya Kongresi, 10-14 Eylül 2017, Ankara/Türkiye
5. Kahraman Doğüşcü, D., Damlioğlu, Y., Alkan, C., “Poli(akrilonitril-ko-Oktadesil akrilat) Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İslanabilirlik Özelliğinin İncelenmesi” 29. Ulusal Kimya Kongresi, 10-14 Eylül 2017, Ankara/Türkiye