

T. C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**POLİBİSFENOL A’NIN KARAKTERİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN

Erhan ÖZTÜRK

VAN-2011

KABUL ve ONAY SAYFASI

Prof. Dr. Hasan CEYLAN danışmanlığında Erhan ÖZTÜRK tarafından hazırlanan “Polibisfenol A ‘nın Karakterizasyonu ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” isimli bu çalışma 28/ 01 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hasan CEYLAN (Danışman)

İmza:

Üye: Doç. Dr. Nahit AKTAŞ

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Tekin ŞAHAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun / / 2011 Gün ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇELEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

POLİBİSFENOL A’NIN KARAKTERİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZTÜRK, Erhan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan CEYLAN

Ocak 2011. 40 sayfa

ÖZET

Bu çalışmada, enzimatik polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiş olan poli(bisfenol A)(Poli(BPA)) nın karakterizasyonu ve fizikokimyasal özellikleri incelendi. Elde edilen Poli(BPA)’nın yapısında bulunan fonksiyonel gruplar FTIR(Flourer Transform Infrared) tekniğiyle doğrulandı. DSC(Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) yöntemiyle camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 80°C, erime sıcaklığı (T_e) ise yaklaşık 138°C olarak bulundu. TGA(Termal Gravimetri Analizi) yöntemiyle polimerin termal stabilitesi tespit edildi. TGA ve DSC eğrileri polimerlerin sentezlendiğini ve alternatif kopolimerin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Polimerin yapısında bulunan kompleks moleküllerin yapı analizleri NMR(Nükleer Manyetik Rezonans) yöntemiyle karakterize edildi ve polimerin yapısı ile uyumlu olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Poli(bisfenol A), Karakterizasyon, Fizikokimyasal Özellikler, Polimer

INVESTIGATING THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND CHARACTERIZATION OF POLYBİSPHENOL A

ÖZTÜRK, Erhan

Post- Graduate Thesis, Chemistry Department

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Hasan CEYLAN

January 2011.40 pages

ABSTRACT

In this study, physicochemical properties and characterization of poly(bisphenol A)((Poli(BPA)) which has been obtained by the enzymatic polymerization method has been investigated. The functional groups which has been existed in the structure of obtained Poli(BPA) has been confirmed by FTIR(Flourer Transform Infrared) technique. By the DSC (Differential Scanning Calorimetry) method, glassy transition temperature (T_g) has been obtained as 80°C, and melting temperature (T_e) as approximately 138°C. By TGA (Thermal Gravimetry Analysis) method, thermal stability of polymer has been fixed. TGA and DSC curves have proved that polymers have been synthesized and alternative copolymer has been occurred. The structure analyses of complex molecules that exist in polymer structure have been characterized by NMR (Nuclear Magnetic Resonance) method and have been determined that they are harmonious with structure of polymer.

Key Words: Poly(bisphenol A), Characterization, physicochemical properties, Polymer

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın seçimi, planlanması ve yürütülmesi sırasında ilgi ve alakasını esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Hasan CEYLAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında rahat bir çalışma yapabilmem için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve bana laboratuvarın tüm şartlarından faydalanmamı sağlayan sayın hocam Doç. Dr. Nahit AKTAŞ' a, tecrübeleri, yardımları ve katkılarıyla beni yönlendiren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Tekin ŞAHAN 'a, yüksek lisans çalışmam boyunca ilgi, alaka ve bilgilerini benden esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Şenol KUBİLAY 'a teşekkürlerimi sunarım. Gerekli analizler için yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı 2010-FBE-YL106 nolu proje ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projesi Başkanlığı'na (BAPB) teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle beni bu güne taşımak için büyük bir çaba sarf eden sevgili annem ve babama sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1.GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Biyosentetik Yollarla Enzimatik Polimerleşme Reaksiyonları	2
1.2.1. Kopolimer Çeşitleri	2
1.3. Polimer Zincir Grubu Çeşitleri	2
1.4. Polimerlerin Sentezi	3
1.4.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi	3
1.4.2. İyonik Polimerizasyon	4
1.4.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu	4
1.5. Polimerizasyon İşlemleri	4
1.5.1. Yığın Polimerizasyonu	4
1.5.2. Süspansiyon Polimerizasyonu	5
1.5.3. Emülsiyon Polimerizasyonu	5
1.5.4. Dispersiyon Polimerizasyonu	6
1.6. Polimer Bileşimi ve Yapısı	7
1.7. Polimerizasyon Mekanizmaları	8

1.8. Molekül Ağırlığı	11
1.8.1 Sayı-Ortalama Molekül Ağırlığı	13
1.8.2. Ağırlık-Ortalama Molekül Ağırlığı	13
1.8.3. Vizkozite-Ortalama Molekül Ağırlığı	14
1.9. Fiziksel Hal	15
1.10. Isıl (Termal) Geçişler	16
1.11. Enzimatik Polimerleşme Reaksiyonları	18
1.12. Bisfenol-A'nın enzimatik olarak polimerleştirilmesi	19
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	21
3.MATERYAL ve METOD	23
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	23
3.1.1. Kimyasal ve cam malzemeler	23
3.1.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar	23
3.2. Polimerin Karakterizasyonu	23
3.2.1. Polimerin saflaştırılması	23
3.2.2. FTIR Analizi	24
3.2.3. DSC Analizi	25
3.2.4. TGA Analizi	27
3.2.5. NMR Analizi	28
4.TARTIŞMA ve SONUÇ	30
4.1. BPA'nın ve Poli(BPA)'nın FTIR Analizleri	30
4.2. DSC Analizi	32
4.3. BPA'nın ve Poli(BPA)'nın TGA Analizleri	34
4.4 Poli(BPA)'nın NMR Analizi	36
KAYNAKLAR	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

	sayfa
Şekil 1.1. Molekül ağırlığının polimer dönüşüm yüzdesi ile değişimleri	10
Şekil 1.2. Molekül ağırlığının polimer dönüşüm yüzdesi ile değişimi	10
Şekil 1.3. Mukavemetin molekül ağırlığı ile değişimi	12
Şekil 1.4. Ağırlıkça oranın molekül ağırlığı ile değişimi	15
Şekil 1.5. Özgül hacmin sıcaklık ile değişimi	18
Şekil 3.1. FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi cihazı	25
Şekil 3.2. DSC (Differential Scanning Calorimetry) analizi cihazı	26
Şekil 3.3. TGA (Termogravimetrik Analiz) analiz cihazı	27
Şekil 4.1. BPA monomerinin FTIR spektrumu	29
Şekil 4.2. Poli(BPA)'nın FTIR spektrumu	30
Şekil 4.3. Poli(BPA)'nın DSC eğrisi	31
Şekil 4.4. BPA monomerinin TGA eğrisi	32
Şekil 4.5. Poli(BPA)'nın TGA eğrisi	33
Şekil 4.6 Poli(BPA)'nın NMR eğrisi	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

	sayfa
Çizelge 1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	6
Çizelge 3.1.Bisfenol A'nın Özellikleri	24
Çizelge 3.2 Bisfenol A'nın FTIR verileri	30
Çizelge 3.3 Polibisfenol A'nın FTIR verileri	31

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

T_e	Erimeye başlama sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_b	Bozunmaya başlama sıcaklığı
T	Sıcaklık(°C)
M_s	Sayı-ortalama molekül ağırlığını
N_x	Mol sayısını
M_x	Molekülün mol ağırlığını
M_a	Ağırlık-ortalama-molekül ağırlarlığı
M_v	Vizkozite-ortalama molekül ağırlığı
T_k	Kristalleşme sıcaklığı
v	Pik gerilimi
$T_{d\ 1/2}$	Yarı ömür sıcaklığı

Kısaltmalar

BPA	Bisfenol A
Poli(BPA)	Polibisfenol A
FTIR	Flourer Transform Infrared
DSC	Differential scanning calorimetry
TGA	Termal gravimetrik analiz
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PVC	Polivinilklorür
PU	Poliüretan
THF	Tetrahidrofuran
ATP	Adenozintrifosfat

DTA	Differential Thermal Analysis
GPC	Differential scanning calorimetry
ATR	Attenuated total reflectance
KBr	Potasyum Bromür

1. GİRİŞ

1.1. Genel bilgiler

Sentetik polimerlerin ticari üretimine başlanılmadan önce insanlar; giyim ve dokuma gibi ihtiyaçlarını yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlardır. Polimerler insanların yaşamlarının her evresinde yer almıştır. Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19.yy'ın ortalarına dayanır. Bugün kullandığımız PVC(Polivinilklorür) ve PU(Poliüretan) gibi polimerlerin atası 1839 yılında Goodyear tarafından üretildi.1839 yılında Charles Goodyear, kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Libonit'i üretti ve patentini aldı. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynatığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etmiştir. Fakat o yıllarda henüz polimer kavramı ortaya atılmamıştı. Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü ise 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirerek hazırladığı yarı sentetik polimerdi. 1930'lardan başlayarak, özellikle II. Dünya Savaşından mevcut malzemelerin insanların teknoloji karşısındaki ihtiyaçlara verememesi polimerin önemini gittikçe artırmış ve bu artış günümüze kadar hızla devam edip ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Yeni tür polimerlerin üretimi, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve çevre açısından zararsız üretim proseslerinin geliştirilmesi konusunda son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar enzimlerin polimerleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Enzimler; üretim maliyetlerinin düşük olması, toksik madde içermemeleri, ılımlı reaksiyon koşullarında çalışabilmeleri, yan reaksiyon vermemeleri ve ürün ayırmayı kolaylaştırmaları nedeniyle yeni polimerlerin üretimi için kullanılabilecek uygun katalizörlerdir (Pino ve ark., 1985).

Polimer, çok sayıda aynı ya da farklı monomerlerin düzenli veya düzensiz bir şekilde bir araya gelerek oluşturdukları dev moleküllere denir. Polimerler monomer denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Buna basit bir örnek olarak polibisfenol A verilebilir. Polibisfenol A birçok bisfenol A monomerinin bir araya gelip kimyasal bağlarla bağlanıp dev moleküller oluşturmasıdır. İki veya daha çok monomerden meydana gelen yani yinelenen birimi birden fazla olan polimere kopolimer denir. Kopolimer iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Üç farklı monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimere ise ter polimer denir. Etilen glikol ve tereftalik asit reaksiyonunda oluşan poli(etilenglikol tereftalat) polimeri bir kopolimeridir (Baysal 1994). Polimer molekülü içinde tekrarlanan bu küçük, basit kimyasal birime tekrarlanan birim, polimeri elde etmek için

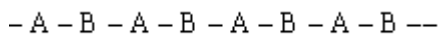
başlangıçta kullanılan küçük molekülü organik maddelere de monomer adı verilir. Bazı hidroksil, amin, karboksilli asit gibi en az iki fonksiyonlu grup içeren maddeler ile vinil bileşikler gibi çift bağ içeren ve tetrahidrofuran (THF) gibi hetero halkalı bileşikler de monomer olarak çok değişik özelliklere sahip polimerlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Polimer içindeki zincir başına düşen tekrarlanan birim sayısına polimerleşme derecesi adı verilir. Bu nedenle, polimerin mol kütlesi, tekrarlanan birimin mol kütlesiyle polimerleşme derecesinin çarpımından hesaplanabilir.

1.2. Biyosentetik yollarla enzimatik polimerleşme reaksiyonları

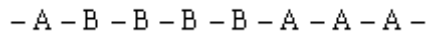
Nükleik asitler, proteinler ve polisakkaritler gibi biyolojik öneme sahip makro moleküller yapı taşlarından (nükleotidler, aminoasitler ve monosakkaritler) kondenzasyon ile oluşturulmazlar. Bu moleküller, fosfat türevlerinin aktif habercisi olan yüksek enerji bileşikler (adenozintrifosfat, ATP) yayarak oluşurlar. ATP bu makro moleküllerin sentezi için anahtar monomerik yapıdır. Buna göre, biyosentetik proses iki basamaktan oluşur. Birinci basamak, substrat üzerine fosfat ester türevinin aktif monomerinin oluşmasını içerir. İkinci basamak bu substratın yüksek seçiciliğe sahip bir enzim tarafından katalizlenen polimerleşme prosesidir. Kopolimerler 3'e ayrılır.

1.2.1. Kopolimer çeşitleri

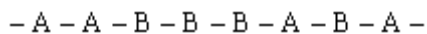
a. Ardışık kopolimer



b. Blok kopolimer

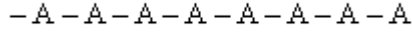
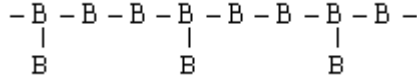
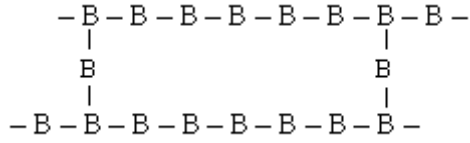


c. Düzensiz kopolimer



1.3. Polimer zincir grubu çeşitleri

Polimer zincirler, ister homopolimer, ister kopolimer olsun, üç farklı formda bulunabilirler.

a. Doğrusal**b. Dallanmış****c. Çapraz bağlı****1.4. Polimerlerin sentezi****1.4.1. Serbest radikal polimerleşmesi**

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur. Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri kullanılır. Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar.

Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sönmeye başlar. Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönmelenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır.

1.4.2. İyonik polimerizasyon

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, sübstütüee gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür, vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur.

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyon hızı radikal polimerizasyonuna göre çok hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

1.4.3. Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkarak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. -OH, -COOH, -NH₂, gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkarak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6' nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

1.5. Polimerizasyon işlemleri

1.5.1. Yığın polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir.

Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısıнын ortamdan kolay kolay uzaklaştırılamayışı, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Yerel sıcaklık artışları, polimerin bozunmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir.

1.5.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Bu polimerizasyon tekniğı endüstride büyük miktarlarda polimer üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerizasyonu sonucu polimerizasyon şartlarına bağılı olarak 50 – 1000 mikrometre çapında, gözenekli veya gözeneksiz partiküller elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonunda iki faz vardır.

a. Monomer fazı

b. Dağıtma fazı

Bir polimer süspansiyon polimerizasyonu için kullanılacaksa dikkat edilmesi gereken ilk özellik monomerin dağıtma fazındaki çözünürlüğüdür. Monomerin, dağıtma fazındaki çözünürlüğünün çok düşük olması gerekir. Bu amaçla hidrofilik monomerler için yağ ve petrol eteri gibi hidrofobik sıvılar kullanılır. Hidrofobik monomerler için de su, dağıtma fazı olarak kullanılır. Monomer damlacıkları yapısında çözünmüş olarak başlatıcıyı da içerirler. Isı vb. etkiler ile polimerizasyon reaksiyonunun başlatılır. Reaksiyon sonucunda her monomer damlası bir polimer partiküle dönüşür.

Süspansiyon polimerizasyonunda karşılaşılabilecek en büyük sorun partiküllerin birbirlerine yapışarak birikmesidir. Bunu eklemek için dağıtma fazına partikülleri stabil olarak ortamda tutabilecek stabilizör maddeler eklenir. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağılı olarak değişir.

1.5.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtma fazı içinde emüsyon halinde dağıtılmıştır. Süspansiyon polimerizasyonundan farklı

olarak burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde stabil olarak tutulur. Bunlardan en yaygın kullanılan sodyumdodesilsülfattır. Bu polimerizasyon tekniği ile 1 mikrometre civarında tek düze küresel partiküller elde edilir.

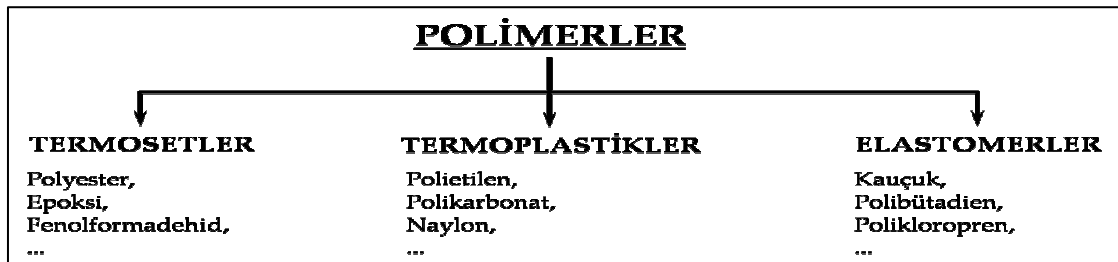
1.5.4. Dispersiyon polimerizasyonu

Bu polimerizasyon tekniği ile 1 – 10 mikrometre arasında tekdüze küresel polimer partiküller elde edilir. Dispersiyon polimerizasyonunun özelliği monomer fazı, dağıtma fazında çözünmektedir ama polimerizasyon işleme sonunda oluşan polimer dağıtma fazında çözünmemektedir.

Polimerleri sınıflandırmada kullanılan evrensel bir sistem henüz bulunmamaktadır. Genel olarak polimerleri sınıflandırmada kullanılan en basit sistem, fiziksel özelliklerine göre sınıflandırma sistemidir.

Bu sistemde polimer 3 ana sınıfa ayrılır: Termosetler, Termoplastikler, ve Elastomerler.

Çizelge 1.1. polimerlerin sınıflandırılması

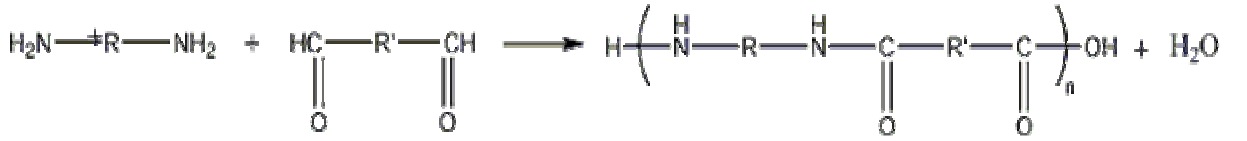


Ancak, polimer biliminin gelişmesi sırasında bilimsel olarak tercih edilen iki tip sınıflama sistemi oluşmuştur. Birinci tip sınıflandırmada polimerlerin yapısına göre ayırım kullanılır ve buna göre polimerleri yoğunlaşma (kondenzasyon) ve katılma (adisyon) polimerleri olarak iki gruba ayırır. Diğer sınıflandırmada ise polimerizasyon reaksiyonunun mekanizmasına göre basamak-büyüme ve zincir-büyüme polimerizasyonları olarak iki ana gruba ayrılır. Bazı durumlarda yoğunlaşma yerine basamak büyüme ya da katılma yerine zincir büyüme grupları aynı anlamda kullanılsa bile, bu her durumda geçerli değildir. Her ne kadar birçok yoğunlaşma polimeri basamak büyüme reaksiyonu ile oluşsa da; ya da birçok

katılma polimeri zincir büyüme reaksiyonu ile elde edilse de, mekanizma-yapı ilişkisi her zaman bu kurala uymaz. Unutmamak gerekir ki, yoğunlaşma-katılma sınıflandırması polimerin yapısına göre, basamak-zincir polimerizasyon sınıflandırması reaksiyon mekanizmasına göre yapılmıştır. Bu sebeple bu iki sınıflandırma her zaman örtüşmeyebilir.

1.6. Polimer bileşimi ve yapısı

Carothers (1929) tarafından yapılan ilk polimer sınıflandırması, polimerleri bileşenlerinin farkına göre yoğunlaşma ve katılma polimerleri olarak ayırmıştı. Yoğunlaşma polimerleri polifonksiyonel monomerlerin yaptığı yoğunlaşma reaksiyonu sonucu oluşurlar. Yoğunlaşma polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerin tekrar birimleri, reaksiyona giren monomer moleküllerinden daha az sayıda atom içerirler. Bu da yoğunlaşma reaksiyonu sırasında küçük moleküllerden oluşan yan ürünler (örneğin: H_2O , HCl) oluşmasına sebep olur. Yoğunlaşma polimerizasyonuna örnek olarak poliamid sentezi verilebilir:



Yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi karboksil türevi bir monomerle, diamin monomeri reaksiyona sokulduğunda ortaya poliamid (ör. Naylon) ve su çıkar. Bu şekilde görülen R ve R' herhangi bir alifatik ya da aromatik grubu temsil eder. Köşeli parantez içerisinde verilen kimyasal formül ise bu poliamid'in "tekrar eden birim ünitesi"dir. Görüldüğü üzere, polimerin tekrar eden birim ünitesi, reaksiyona giren monomerlerden farklı bir kimyasal yapıya (formüle) sahiptir ve ek olarak küçük bir molekül olan su ortaya çıkmıştır.

Carothers tarafından tanımlanan katılma polimerleri, monomerleri reaksiyona girdiğinde küçük bir molekül oluşturmayan polimerlerdir. Yoğunlaşma polimerlerine benzemeksizin, katılma polimerizasyonu reaksiyonunda monomeriyle aynı molekül formülüne sahip polimerler elde edilir. Katılma polimerizasyonuna giren başlıca monomerler karbon-karbon çift bağına sahiptirler. Bu tip monomerlere vinil monomer adı da verilir. Vinil monomerleri bulundurdıkları karbon-karbon çift bağlarını, doymuş karbon-karbon bağlarına çevirerek polimer zincirini oluştururlar. Tipik bir katılma polimerizasyonu reaksiyonuna örnek olarak aşağıdaki sentez şeklini verebiliriz:



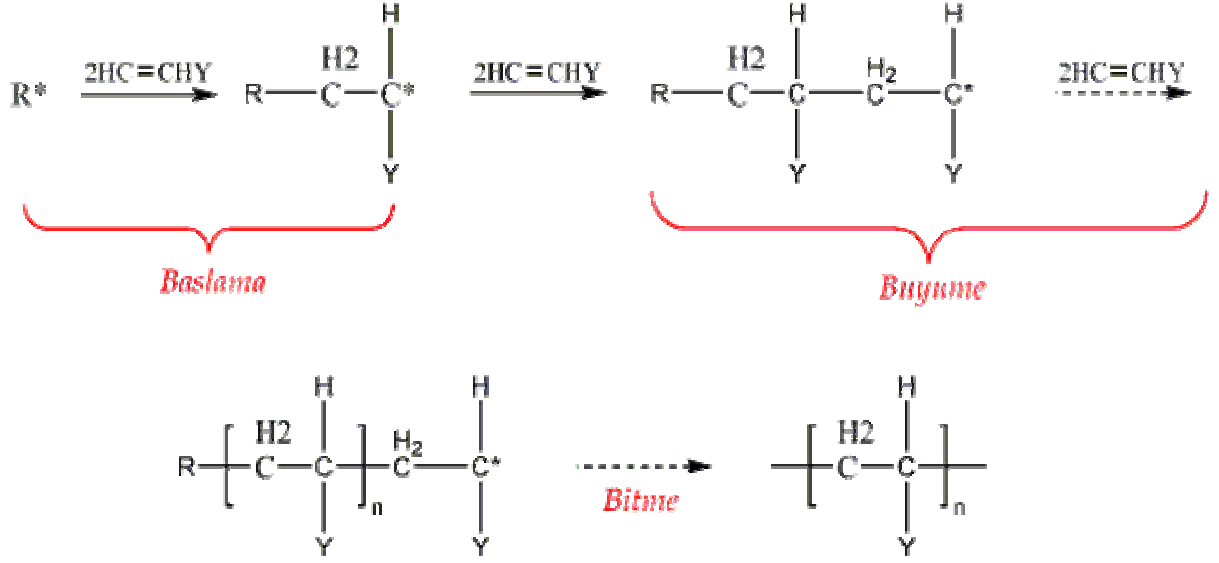
Yukarıda verilen genel reaksiyon şeklindeki Y *atomu* hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter ve halojen gibi farklı fonksiyonelliklere sahip olabilir.

1.7. Polimerizasyon mekanizmaları

Polimerlerin yapısal ve bileşimsel farklarının yanı sıra, polimer moleküllerinin sentez mekanizması da çok önemlidir. Son yıllarda kullanılan terim bilim, polimerlerin sentez mekanizmasını basamak-büyüme ve zincir-büyüme polimerizasyonu olarak sınıflandırır.

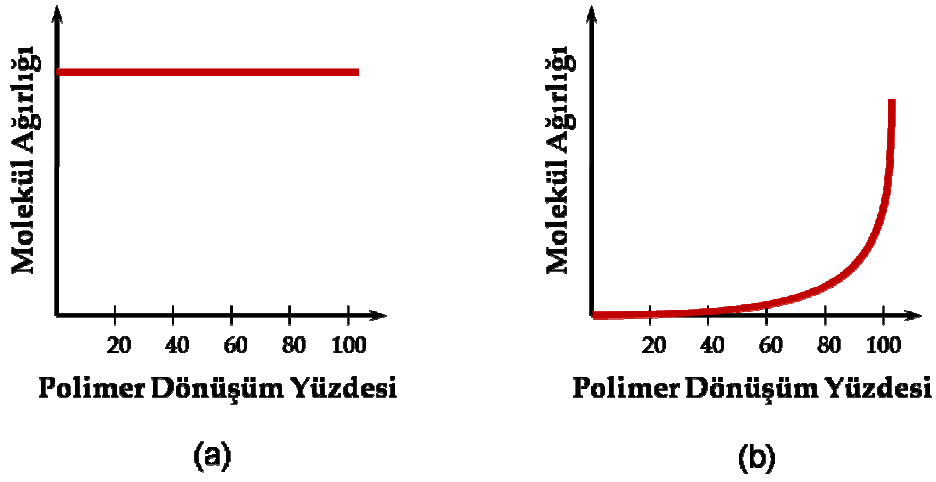
Bu iki mekanizmayı birbirinden ayıran birçok etmen vardır, ancak en önemli fark reaksiyona giren kimyasal türleridir. Bir diğer önemli fark da polimerin molekül büyüklüğünün reaksiyon dönüşümüyle olan bağıntısıdır. Adından da anlaşılacağı gibi, basamak-büyüme polimerizasyonu basamak basamak ilerler. Yani, önce iki monomer birleşip dimeri oluşturur; sonra dimere bir monomer daha eklenir ve trimer oluşur; trimere bir dimer eklenir pentamer oluşur ve bu büyüme basamak basamak devam eder. Bu sentez mekanizmasından dolayı polimer molekülünün büyüme hızı yavaştır. Basamak-büyüme polimerizasyonunu zincir-büyümeden ayıran en karakteristik özelliği, farklı büyüklükteki bütün moleküllerin polimerizasyon sırasında birbiriyle reaksiyona girmesidir. Basamak-büyüme polimerizasyona örnek olarak polikarbonat sentezi verilebilir.

Zincir-büyüme polimerizasyonunda ise durum biraz farklıdır. Bu mekanizmada polimerizasyonun başlaması için radikallerin oluşması gerekir. Radikal oluşturmak için ise başlatıcı kimyasallara ihtiyaç vardır. Radikaller bir kez oluştuktan sonra bir radikal grup başka bir monomere eklenerek bu monomeri reaktif hale getirir. Daha sonra bu reaktif monomer (yani yeni radikal grup) başka bir monomere bağlanır ve bu böylece devam ederek polimer zincirinin büyümesi gerçekleşir. Zincir-büyüme reaksiyonunun ilerleme aşamaları aşağıda da genel vinil monomeri üzerinde örnek olarak gösterilmektedir.



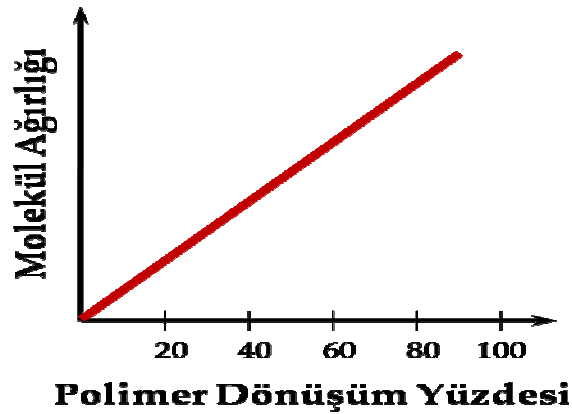
Yukarıdan da anlaşılabacağı gibi, zincir-büyüme mekanizmasının 3 ana basamağı vardır: başlama, büyüme ve bitme (sonlanma). Peroksit gibi kimyasallar başlatıcı (R^*) olarak kullanılarak reaksiyon içerisinde radikal grup oluşturulur. Daha sonra bu radikal grup bir monomere eklenerek, eklendiği monomerde bir radikal grup oluşmasına sebep olur. Polimer zincirinin büyümesi de bu reaktif monomerlerin diğer monomerlere eklenmesiyle devam eder. Polimerin büyümesi bitme adını verdiğimiz basamakta, reaktif radikallerin yok edilmesiyle son bulur. Bitme işleminin gerçekleşebileceği farklı reaksiyonlar mevcuttur. Burada kısaca bahsettiğimiz radikal zincir büyüme reaksiyonuna ek olarak, anyonik ve katyonik zincir büyüme reaksiyonları da vardır.

Tipik bir basamak-büyüme polimerizasyonu, zincir-büyüme reaksiyonlarının en büyük farkını polimerin molekül ağırlığının reaksiyon zamanına bağlı değişiminde ve reaksiyon dönüşüm yüzdesinde görürüz. Yukarıda gösterdiğimiz gibi, zincir-büyüme mekanizmasında yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyon başlar başlamaz oluşur ve reaksiyon sırasında sadece monomer, radikaller ve yüksek molekül ağırlıklı polimer görülür. Aşağıda da verilen tipik basamak-büyüme mekanizmasında ise uzun polimer zincirleri reaksiyonun en son aşamalarında ve yüksek dönüşüm yüzdelerinde görülür. Herhangi bir aşamada reaksiyonun içine bakıldığında, her türlü molekül ağırlığında -mer grupları görülür: monomer, tetramer, trimer, oktamer v.b.



Şekil 1.1. Molekül ağırlığının polimer dönüşüm yüzdesi ile değişimleri

Polimerleri yapılarına göre ayırdığımızda karşılaştığımız belirsizlikleri, aynı şekilde polimerizasyon mekanizmasına göre yapılan sınıflandırmada da görürüz. Mesela, bazı polimerlerde görülen aşırı süratli başlama basamağı, reaksiyonu zincir büyüme mekanizmasından saptırabilir ve molekül ağırlığı gelişimi aşağıdaki gibi doğrusal olabilir. Bu tür büyüme karakteristiği doğal bir polimer olan proteinlere mahsustur. Ancak bir takım sentetik polimer sistemleri de bu davranışı gösterebilir (ör. halka-açılma polimerizasyonu ile sentezlenen polimerler).

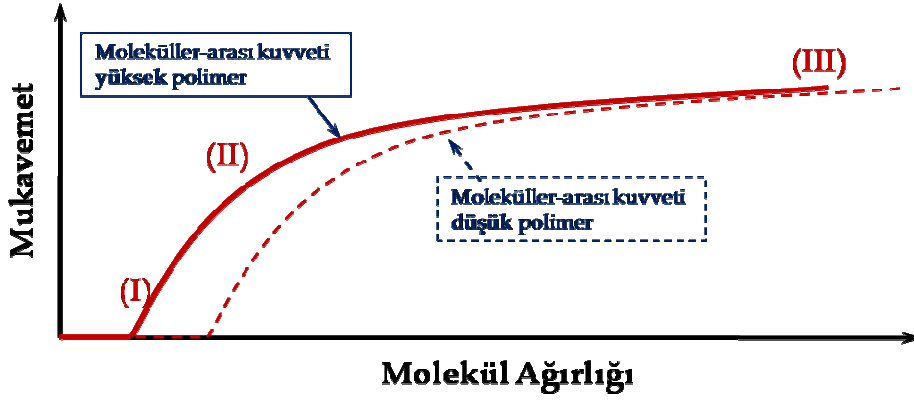


Şekil 1.2. Molekül ağırlığının polimer dönüşüm yüzdesi ile değişimi

1.8. Molekül ağırlığı

Polimerin molekül ağırlığı diye bahsettiğimiz fiziksel kavramı açıklamak için öncelikle polimerizasyon derecesi'ni tanımlayalım. Bir polimer molekülünün büyüklüğü (ya da uzunluğu) tekrar eden monomer birimlerinin sayısı ile verilir ve buna Polimerizasyon Derecesi (Degree of Polymerization-DP) denir. Bir polimerin molekül ağırlığı (ya da mol kütlesi) ise polimeri oluşturan tekrar birimlerinin molekül ağırlığı ile polimerizasyon derecesinin çarpımıdır ve "g/mol" birimi ile ifade edilir. Mesela, polietilen örneğini ele alırsak, her bir etilen monomerinde 2 karbon ve 4 hidrojen ($-2\text{HC}-\text{CH}_2-$) bulunur ve monomerin molekül ağırlığı yaklaşık 28g/mol'dür. O zaman, polimerizasyon derecesi 1000 olan, yani 1000 adet etilenden oluşan, polietilenin molekül ağırlığı 28000g/mol olur. Polimerleri tanıırken molekül ağırlığı kavramını iyi anlamak gerekir çünkü sentetik ya da doğal fark etmeksizin, polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığıyla doğrudan ilişkilidir.

Polimerleri diğer malzemelerden farklı ve işe yarar kılan mekanik özellikler, molekül ağırlığının bir sonucudur. Birçok önemli mekanik özellik, mukavemet gibi, büyük derecede molekül ağırlığına bağlıdır. Aşağıdaki gibi düz çizgiyi incelediğimiz zaman görebileceğimiz 3 ana nokta vardır. (I) ile işaretlenmiş noktada bulunan polimerlerin molekül ağırlıkları 1000g/mol civarındadır ve bu polimerler kendi kendilerini ayakta tutmaya yetecek asgari düzeyde bir mukavemete sahiptirler. (I)'inci bölgeden itibaren artan molekül ağırlığı ile, mukavemet yüksek bir hızda artar ve (II) ile belirtilen noktaya ulaştığında mukavemet için kritik bir molekül ağırlığına gelinmiş demektir. (II)'den sonra mukavemetin artışı molekül ağırlığının artışından çok daha yavaştır. Molekül ağırlığı (III)'e ulaştığında ise mukavemet için limit noktasına gelinmiş sayılır. (II) ile belirttiğimiz işe yarar en düşük molekül ağırlığı, polimerden polimere değişir ve genelde 5000-10000g/mol arasındadır. Birçok mühendislik uygulaması için (II) numaralı kritik noktanın üzerinde bir mukavemete, yani daha yüksek molekül ağırlığına ihtiyaç vardır.



Şekil 1.3. Mukavemetin molekül ağırlığı ile değişimi

Yukarıdaki kesik çizgilerle gösterilen bağıntı ise düz çizgiyle betimlediğimiz özelliklerin aynısını daha yüksek molekül ağırlıklarında gösteren polimerlere aittir. Bu tip polimerlerin zincirindeki moleküller arası kuvvetler daha düşük olduğu için zincirler birbirlerine sıkı sıkı bağlanamaz ve mukavemetleri daha düşük olur. Bunun tam tersinde, poliamid ve poliester gibi, yani moleküller arası kuvvetleri yüksek olan polimerlerde, asgari mukavemetler daha düşük molekül ağırlıklarında elde edilir. Çünkü bu moleküller arası kuvvetlerin yüksek olması zincirlerin birbirleriyle daha sıkı etkileşimde olması anlamına gelir.

Molekül ağırlığının etkisi her türlü fiziksel özellik için aynı değildir. Bazı özellikler molekül ağırlığı ile artış gösterirken, bazıları da önce artış ve bir noktadan sonra azalış gösterebilir. Buna örnek olarak verebileceğimiz en önemli özellik “polimerin işlenebilirliği”dir. Polimerin işlenebilirliği molekül ağırlığı ile kritik bir noktaya kadar artar, sonra ciddi anlamda azalmaya başlar. Çünkü bir polimeri işleme, ya da proses etme, polimerin ağırlığına (vizkozite ya da akışkanlık) doğrudan bağlıdır. Ağırlık arttıkça polimerin eriyik haldeki akışı (melt flow) zorlaştığı için işlemek neredeyse imkânsız hale gelir. Bunun yanında, çok düşük ağırlık derecesinde de polimer su gibi akışkan olabilir ve o zamanda polimeri kalıpta tutmak zorlaşır. Yani işlenebilirlik gibi bir özellik için polimerlerin ideal molekül ağırlığında olması tercih sebebidir. Burada polimer kimyacılarına düşen görev, en doğru molekül ağırlığını elde edebilecekleri bir sentezle gelmek ve polimer üretmektir. Fakat bazı durumlarda, yüksek molekül ağırlığı mühendislik uygulamasında kullanılacak polimerin mukavim olması için gereklidir. Böyle durumlarda ise polimer mühendisleri, polimerin

ağırlığını azaltıcı katkı maddelerini bulur ve mukavemeti etkilemeden polimeri işlenebilir hale getirirler.

Bir çözelti içindeki polimerin molekül ağırlığını hesaplamak için birçok farklı yöntem vardır. Bu yöntemler bağışık özelliklere göre, ışık kırılmasına göre, ya da ağırlığın değişimine dayanarak hesaplama yapılmasını sağlar. Her bir ölçüm metodu için farklı molekül ağırlıkları hesaplanır çünkü her metodun meyilli olduğu ölçülebilir bir polimer büyüklüğü vardır. Bazı yöntemler yüksek molekül ağırlığındaki polimerlere eğilim gösterirken, diğer metodlar düşük molekül ağırlığındaki polimer zincirlerine meyilli olabilir. Böylece, farklı ortalama değerler çıkar. Ortalama molekül ağırlığının hesaplanması 3 şekilde olur.

1.8.1 Sayı-ortalama molekül ağırlığı

Kısaca "M_s" ile gösterilen sayı-ortalama molekül ağırlığını hesaplayan ölçüm metodları, polimer numunesinin içinde bulunan polimer moleküllerinin sayısını ölçer. M_s'yi veren metodlar bağışık özelliklere bakarak ölçüm yapar. Örnek olarak, buhar basıncının ölçümü (buhar basıncı osmometresi), donma noktası ölçümü (kriyoskopi), buharlaşma noktası ölçümü ve osmotik basınç ölçümü (zar osmometresi) verilebilir. Bunlar arasında en sık kullanılan yöntemler osmometri yöntemleridir.

M_s, bir polimerdeki bütün moleküllerin toplam ağırlığının, toplam mol sayısına bölünmesiyle hesaplanır:

$$\overline{M}_s = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

Formülünde verilen toplama operatörleri 1'den sonsuza giderken, N_x mol sayısını, M_x ise her bir ayrı molekülün mol ağırlığını ifade eder.

1.8.2. Ağırlık-ortalama molekül ağırlığı

Eğer daha büyük zincire sahip bir polimerin molekül ağırlığı hesaplanmak isteniyorsa, polimer çözeltilerinden ışık kırılması yöntemiyle ölçüm yapılabilir. Bu yöntemle bulunan ortalama molekül ağırlığına, ağırlık-ortalama-molekül ağırlığı denir. "M_a" ile gösterilen bu ortalama değer,

$$\overline{M}_a = \sum w_x M_x$$

formülündeki M_x ağırlığındaki moleküllerin, w_x ağırlıklarına göre oranlarıyla çarpımlarının toplanması sonucu hesaplanır.

Bir polimer zinciri büyüdükçe polimer çözeltisinde kırılan ışık daha fazla olacağından, bu metod yüksek molekül ağırlığındaki polimerler için daha iyi sonuçlar verir. Molekül ağırlığı 5000–10000'den yüksek olan her polimer için bu yöntem kullanılabilir ve bir üst limit yoktur.

1.8.3. Vizkozite-ortalama molekül ağırlığı

Molekül ağırlığı ölçümü için kullanılan bir başka faydalı fiziksel özellik de polimer çözeltilerinin ağıdalığıdır (vizkoziteleri). Aynı ışığın kırılmasında olduğu gibi, vizkozite de büyük polimer zincirlerinde yüksek değerlere sahip iken, düşük molekül ağırlığındaki polimerde küçük değerlere sahiptir. Ancak, çözelti vizkozitesinin molekül ağırlığına olan bağı ışık kırılmasından farklıdır. Bu sebeple, çözelti vizkozitesi, M_a 'yı ölçmez, " M_v " olarak gösterilen vizkozite-ortalama molekül ağırlığını ölçer:

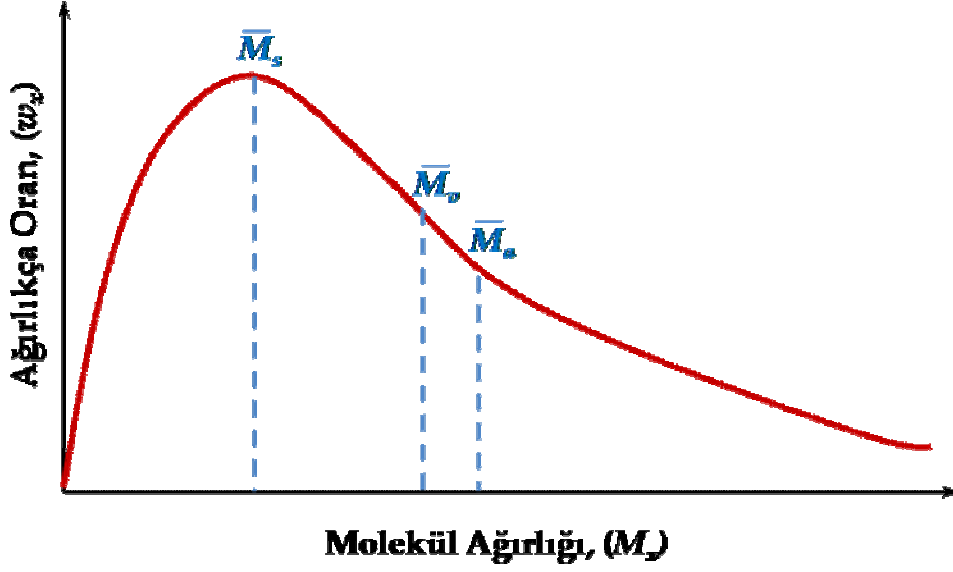
$$\overline{M}_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a}$$

Bu formülde verilen a bir sabit sayıdır ve polimerin hidrodinamik hacmine, çözülmüş polimerin çözeltideki efektif hacmine, kullanılan çözücüye ve polimere bağlı olarak farklı değerler alır. Ağırlık-ortalama ve vizkozite-ortalama molekül ağırlıklarının birbirlerine eşit olduğu durumlarda a değeri 1'e eşittir. Fakat, genellikle a değeri 0.5-0.9 arasında olur ve bu sebeple M_a 'dan küçüktür.

Birçok polimerin polidispers olduğunu kabul edersek, polidispers polimerlerde yapılan ölçümlerde

$$M_a > M_v > M_s \text{ (bkz. Şekil 1.4)}$$

olarak çıkması beklenir. Ve molekül ağırlığının dağılımı arttıkça (yani polidisperslik arttıkça) ölçülen farklı molekül ağırlıklarının arasındaki farklar da artar.



Şekil 1.4. Ağırlıkça oranın molekül ağırlığı ile değişimi

Birçok uygulama için genellikle M_s ve sonra da M_a değerleri kullanılır. M_s düşük polimer ağırlığına eğilim gösterirken, M_a büyük polimer zincirlerinde iyi sonuçlar verir. M_a / M_s Oranı ise molekül ağırlığının dağılım grafiğinin genişliğine bağlı olarak, bir polimerin polidisperslik derecesini verir ve endüstride sıkça kullanılan faydalı bir birimdir. Monodispers polimerler için M_a / M_s değeri 1'e eşittir ve polidisperslik arttıkça bu oran da artar.

1.9. Fiziksel hal

Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerleri küçük molekülden ayıran bir diğer önemli özellikleri ise polimerlerin fiziksel yapılarıdır. Polimerlerin fiziksel hallerini tanımlarken iki ana hali incelemek gerekir. Bu fiziksel haller, amorf yapı ve kristal yapıdır ve birçok polimer her iki halde de bulunur. Bunun yanında, yalnız amorf halde polimerler olduğu gibi %100 kristal polimerler de olabilir. Ancak, %100 kristal polimer pek sık rastlanan bir yapı değildir. Genellikle, kristalleşebilen polimerler yarı-kristal halde bulunurlar. Yani, zincirin bir kısmı kristal yapıyı oluştururken, zincirin diğer bir kısmı da amorf yapıda bulunur.

Kristal ve amorf yapılar aslında polimer zincirinin oluşturduğu, sırasıyla, düzenli ve düzensiz yapıya tekabül eder. Daha basit bir anlatımla, eğer zincirler belirli bir düzen içinde yerleşirlerse kristal yapıyı oluştururken, tamamen düzensiz bir şekilde birbirlerine dolanırlarsa amorf yapıyı oluştururlar.

Polimer zincirlerinin nasıl bir kristal yapı oluşturdıkları 1930'lardan beri araştırılan bir konudur. Günümüzde sıklıkla kabul edilen yapı ise santral anahtar tablosuna benzeyen bir yapıdır. Polimer zinciri, sanal bir tablonun içine girip çıkarak düzenli kristal yapıyı oluştururken, arada tablodan sapmalar göstererek düzensiz amorf yapıyı da yaratır.

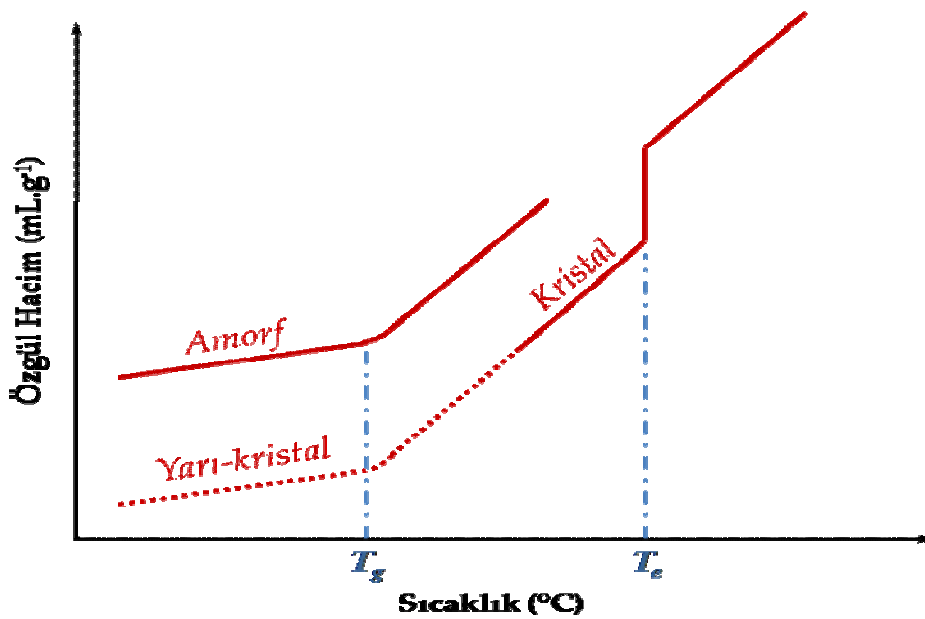
1.10. Isıl (termal) geçişler

Polimerik malzemeleri karakterize etmek için kullanılan iki ana geçiş sıcaklığı vardır: kristal erime sıcaklığı (T_e) ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g). Kristalleşebilen polimerlerin %100 kristal olamadıklarını ancak yarı-kristal yapıda olduklarını ve bu yarı-kristal yapıda hem kristal kısımlar hem de amorf kısımlar olduğunu daha önce belirtilmişti. Yarı kristal bir polimerin kristalize olmuş zincirlerinin erimeye başladığı sıcaklık polimerin erime sıcaklığı olarak kabul edilir. Amorf yapıda bulunan kısımların ise soğuma sırasında yumuşak kauçuğumsu yapıdan sert, kırılkan ve katı (rijit) camsı yapıya geçtiği sıcaklığa ise camsı geçiş sıcaklığı denir. Bir polimerin her iki ısı geçişi de göstermesi morfolojilerine ve fiziksel hallerine bağlıdır. Tamamen amorf polimerler sadece T_g gösterirken, yarı-kristal polimerler ise hem T_g hem T_e gösterirler. Laboratuvar koşullarında oluşturulabilen %100 kristal polimerler ise sadece T_e ısı geçişini gösterirler, camsı geçiş göstermezler.

Bu iki ısı geçiş arasındaki farkları daha iyi anlamak için polimerin eriyik halden (ya da yüksek sıcaklıktan) soğutulurken uğradığı değişime bakmak gerekir. Bir polimeri yüksek sıcaklıktan soğutmaya başladığınızda, polimerin zincirlerinin ötelenme (translational), dönel (rotational), ve titreşimsel (vibrational) enerjileri düşmeye başlar. Moleküllerin toplam enerjisi düşerken, ötelenme ve dönel enerjilerinin toplamı sıfıra ulaştığında, kristalleşme başlar. Eğer moleküllerin kimyasal yapısında yeterli simetri varsa, moleküller düzenli bir yapıda toplanmaya ve kristal yapıyı oluşturmaya başlarlar. Bu düzenli yapının olduğu sıcaklığa kristalleşme sıcaklığı (T_k) denir. Küçük moleküllerin kristalleşme sıcaklığı erime sıcaklığı ile hemen hemen aynı olabilirken, polimerlerin erime ve kristalleşme sıcaklıkları genellikle aynı değildir. Kristalleşme ekseriyetle, erime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta gerçekleşir. Ayrıca, polimerlerin hepsi simetrik yapı gerekliliğine sahip olmadığı için, her polimer kristalleşemez. Eğer simetrik yapı yoksa ve kristalleşme gerçekleşmiyorsa, sıcaklık düşmeye devam ettikçe moleküllerin toplam enerjisi de düşmeye devam eder. Camsı geçiş sıcaklığına erişildiğinde ise polimer zincirlerinin uzun-mesafeli hareketleri, başka bir deyişle segmental hareketleri durur. Artık bu noktadan sonra polimer sert ve camsı davranışa geçer.

Polimerlerin ısıtıldığı zaman gösterdikleri davranışları da bu noktada incelemek gerekir. Amorf polimerler ısıtıldıklarında önce camı geçiş sıcaklığından geçerek camı yapılarından kurtulur ve kauçuğumsu hale kavuşurlar. Daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında ise zamksı davranışa ve sıvılaşmaya uğrarlar. Bu sıvılaşma, kristallerde görülen kristal yapının erimesi değil moleküllerin hareketlerinin artışından kaynaklanan bir akışkanlık, ya da sıvılaşmadır. Yarı-kristal polimerler ise önce camı geçiş sıcaklığından geçerek camı yapıdan kauçuğumsu yapıya ulaşırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda ise amorf yapılarının içinde oluşan kristal yapıları erimeye başlar ve eriyik halde bir polimer oluştururlar.

Her bir ısı geçiş sırasında polimerin özgül hacmi ve ısı kapasitesi değişime uğrar. Şekil 1.5'te görüldüğü gibi amorf ve yarı-kristal polimerlerin ısı geçişleri farklı davranış gösterir. Birincil-derece ısı geçiş olan T_e , özgül ağırlıkta sürekli olmayan değişim gösterirken, ikincil-derece geçiş olan T_g ise özgül ağırlığın sadece sıcaklık katsayısında değişim gösterir. Bu tanımları açıklamak gerekirse, polimerin kristal kısımları T_e noktasında erimeye başladıklarında sıcaklık sabit kalırken özgül hacimde sıçrama görünür. Amorf kısmın camı geçiş sıcaklığına yaklaşıncı özgül hacim sıcaklıkla beraber artar ve camı geçiş sıcaklığında bu artış hızlanarak doğrudan bir kırılma görülür. İkincil-geçiş olarak adlandırılan bu tip geçişlerde malzeme hal değıştirmez, sadece sabit basınç altında ısınma ısısında değışim olur.



Şekil 1.5. Özgül hacmin sıcaklık ile değışimi

Camsı geçiş sıcaklığı erime sıcaklığı kadar kesin olarak anlaşılmış bir ısı geçiş değildir. Sadece termodinamik etkenlere değil kinetik etkenlere de kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Mesela, bir polimeri hızlı soğuturken ulaşacağı camsı geçiş sıcaklığı, yavaş soğuturken ulaşacağı camsı geçiş sıcaklığından daha yüksektir. Erime ve camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren karakterizasyon yöntemlerinden en yaygın olanları Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC - Differential Scanning Calorimetry) ve Diferensiyel Isıl Analiz (DTA - Differential Thermal Analysis) yöntemleridir Bazı polimerlerde, camsı geçiş ve erime sıcaklıklarına ek olarak başka ısı geçişleri de görmek mümkündür. Bu ısı geçişlere örnek olarak, bir kristal formundan başka kristal formuna geçişin olduğu kristal-kristal geçişleri ve kristal-sıvı geçişleri gösterilebilir.

1.11. Enzimatik polimerleşme reaksiyonları

Doğada önemli polimerlerin üretildiği tüm reaksiyonlar enzimlerle katalizlenir. Enzimlerin katalizlediği üç tip biyopolimer sentez yöntemi vardır:

1. Biyosentetik yollarla in-vivo(hücre içi) biyopolimer sentezi. Örneğin yaşayan tüm canlılardaki doğal olarak gerçekleşen reaksiyonlar.
2. Biyosentetik yollarla in-vitro(hücre dışı) biyopolimer sentezi. Örneğin hücre dışı ekstraktında polimeraz enzimi tarafından katalizlenmiş bir fosfat türevi substratının polimerizasyonu.
3. Enzim tarafından katalizlenen biyosentetik olmayan yollarla in-vitro(hücre dışı) kimyasal sentez. Örneğin fenol, anilin ve türevlerinin enzimatik olarak polimerizasyonu.

Yukarıdaki üçüncü yöntem enzimatik polimerleşme reaksiyonu olarak tanımlanır. İlk yöntem doğal biyopolimerlerin üretilmesinde kullanılan yöntemdir. Enzimatik polimerleşme reaksiyonları ise, doğal biyopolimerlerin üretiminin yanında doğal olmayan sentetik polimerlerin üretiminde de kullanılır (Kobayashi ve ark., 1995).

Endüstriyel alanda fenolik reçineler(novolaklar ve resoller) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte reçine üretiminde kullanılan formaldehit monomerinin toksik olması fenolik reçinelerin üretilmesini ve kullanımını kısıtlamaktadır. Fenolik reçinelerin üretiminde alternatif bir yöntemde fenol ve türevlerinin enzimatik olarak

polimerleştirilmesidir. Polifenol ve türevlerinin enzimatik olarak elde edilmeleri ile reaksiyonlar toksik bileşenler kullanılmadan ılımlı koşullarda gerçekleştirilebilir. Ayrıca enzimatik polimerleşme reaksiyonlarında reaksiyon koşullarının değiştirilmesi ile polimerin özellikleri kolaylıkla değiştirilebilir (Kobayashi ve ark., 1999).

1.12. Bisfenol A'nın enzimatik olarak polimerleştirilmesi

Bisfenol A dünyada kullanım hacmi en yüksek olan kimyasal maddelerden birisidir. Küresel ihtiyacın giderek artması nedeniyle 2006 yılında 3.9 milyon ton olan BPA üretiminin 2010 yılında 5 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Burridge., 2003). Epoksi reçinler, gıda paketlenme endüstrisinde plastik kaplamalar olarak kullanılmaktadır. Epoksi reçine reaksiyonlarının polimerizasyonu tamamlanamayabildiği kanıtlanmış ve reaksiyona girmeyen epoksi bileşiklerinin önemli bir bölümü bu plastikler ile kaplanmış gıda paketlerine geri dönebilmektedir. Aseton ve fenolün asit katalizlenmiş kondenzasyonu ile üretilen bisfenol A (BPA) polikarbonatlar fenolik reçineler ve epoksi reçinelerin üretiminde önemli bir başlangıç maddesidir (Braunrath ve ark., 2005, Brotons ve ark., 1995, Goodson ve ark., 2004, Munguia-Lopez ve ark., 2005, Prokop ve ark., 2004, Staples ve ark., 1998, Thomson ve Grounds., 2005). Bununla birlikte otoklavlanabilir kapların üretiminde (Krishnan ve ark., 1993), biberon şişelerinde ve diğer gıda maddelerinin paketlerinde bisfenol A kullanılmaktadır (Brede ve ark., 2003, Maragou ve ark., 2008). Doymamış poliester-stiren reçineler ve alev önleyiciler için hammadde olan BPA, plastiklerde antioksidantlar olarak, toz boya olarak, termal kağıt üretiminde katkı maddesi olarak, gıda saklama, konserve kutularında koruyucu kaplama maddesi olarak son ürün formunda kullanılmaktadır (Kaneco ve ark., 2004). Sıcaklık, ısıtma zamanı, paket içindeki gıdanın türüne bağlı olarak bisfenol A ortama ekstrakte edilmektedir (Kang ve Kondo., 2003). Bisfenol A'nın çevresel konsantrasyonu hakkında yapılan çalışmalarda yüzey sularında bisfenol A konsantrasyonlarının farklılıklar gösterdiği belirtilmektedir. Avrupa'da yapılan çalışmalarda Bisfenol A'nın yüzey sularındaki oranlarının farklı ülkelerin sınırlarından geçen aynı nehirde bile farklılık gösterdiği belirtilmiştir.

Bisfenol A'nın çok geniş kullanım alanının olması günlük hayatta kişilerin bisfenol A ile temas etme risklerini artırmaktadır. İnsanlardan alınan taze yağ dokusu üzerinde yapılan araştırmada bisfenol-A'nın vücuttaki insülin hassaslığını düzenlemekle görevli olan ve "adiponectin" adı verilen hormona baskı yaparak insanları metabolik sendrom açısından riske soktuğu anlaşılmıştır (Ben ve ark., 2008).

BPA, kullanıldıkları endüstri kollarında, proses atığı olarak çevreye salınmakta, çevreyi ve insan sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir. BPA'nın polimerleştirilmesi, onun daha kolay ve ekonomik olarak uzaklaştırılması anlamında son derece önemlidir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar; yeni sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunun ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinin, sentezlenen polimerin saflığının ve kullanılabilirliğinin belirlenmesi açısından önemli olduğunu açıkça göstermektedir (Yoshida ve ark. 2007). Düşünülen çalışmanın bu anlamda literatüre orjinal katkı sağlayacağı ve sonraki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Poli(2-naftol) ile poli(4-etilfenol)'ün kimyasal ve yapısal özelliklerini gerekli cihazlar (FTIR, TGA-DSC, vb.) yardımıyla incelenmiştir. Bu polimerlerin karakteristik özellikleri, aralarındaki kimyasal farklılık ve benzerlikleri belirlemede kullanılmıştır. Bu benzerlik veya farklılıktan yola çıkarak polimerlerin kullanım alanları araştırılmıştır (Akkara ve ark. 1996).

Bir fenol türevi olan katekolün lakkaz enzimi katalizörlüğünde elde edilen polikatekolün Jel Geçirgen kromatografisi ile ortalama molekül ağırlığı tespit edilmiş ve bağ yapısı hakkında bilgi verilmiştir. Polimerin TGA-DSC analizi yapılmış ve polikatekolün termal stabilitesinin önemli ölçüde arttığı gözlenmiş ve bazı fizikokimyasal parametreleri incelenmiştir. FTIR analizleri ile polimerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir (Aktaş ve ark. 2003).

Atık sulardan fenolik bileşiklerin uzaklaştırılmasının; kağıt, tekstil, boya, petrol rafinerisi, kömür işleme tesisleri gibi pek çok kimyasal endüstriler için önemli bir problem oluşturduğunu ve fenol ve türevlerinin endüstrideki yaygın kullanımının yanı sıra bu maddelerin çevre üzerinde pek çok zararlı etkileri bulunmaktadır (Atlow ve ark., 1984).

Fenolik monomerlerin polimerizasyonu için hidrojen peroksitin substrat olarak kullanıldığı peroksidaz enzimini yoğun olarak kullanmakla birlikte atık sulardaki fenolik bileşiklerin arıtılması için farklı reaktör tasarımları gösterilmiştir (Buchanan ve ark., 1998).

Bisfenol-A çok geniş kullanım alanına sahip olup, polyester üretimi, termal kâğıt üretimi, PVC plastiklerde, kompakt disk, toz boya, su ve süt şişesi, bebek biberonu, otomotiv parçaları, gıda saklama poşetleri, lastik ve polyamid sanayinde kullanılır. Genel olarak polikarbonat plastikler, epoksi reçineler ve fenolik reçineler gibi polimerlerin üretiminde kullanılan bisfenol A'nın son yıllarda yapılan çalışmalarda insan ve hayvanların hormonal sistemine ciddi zararlar verdiği saptanmıştır (Jonathan ve ark.,2008).

Gan ve Paul (1994) yaptıkları çalışmada, poli (p-tolil metil metakrilat) homopolimerinin bozunma sıcaklığını TGA ile analiz ederek polimerin 205 °C' de bozunmaya başladığını tespit ettiler. Ayrıca glisidilmetakrilat' ın stiren ve metilmetakrilat' la farklı % oranlarda blendlerinin camsı geçiş sıcaklıkları, molekül ağırlıkları, heterojenlik indisleri ve çözünürlük parametreleri bu çalışmada araştırılmıştır.

Yapılan bir çalışmada aromatikliğin, konjugasyonun ve güçlü polar grupların artışıyla termal kararlılığın da doğru orantılı olarak arttığı sonucuna varılmıştır (Kassem ve ark., 1992).

Bütün doğal polimerler enzimlerin katalizlediği reaksiyonlarla üretilirler. Günümüzde, polimerlerin enzimatik katalizleme (enzimatik polimerleştirme) ile hücre-dışı üretimleri çok gelişmiştir (Kobayashi ve ark., 2001).

Endüstride yoğun uygulama alanı bulunan ve aynı zamanda insan sağlığı üzerinde olumsuz pek çok etkileri olan Bisfenol-A'nın polar organik çözücülerde çözünebilen ancak apolar organik çözücülerde çözünmeyen polimeri farklı peroksidaz enzimleri katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Enzim tipleri ve çözücü bileşimlerinin polimerin molekül ağırlığı ve ürün verimi üzerine etkisi incelenmiş ve polimerin termal kararlılığı araştırılmıştır (Kobayashi ve ark., 1998).

Metilmetakrilatlı, BPA kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve monomer reaktiflik oranları incelenmiştir. Ortalama molekül ağırlığı GPC ile tayin edilmiştir. Polimerlerin heterojenlik indis değerleri, BPA' nın yüksek mol fraksiyonlarında birleşerek sonlanması ve MMA' nın yüksek mol fraksiyonlarındaki orantısız sonlanması nedeniyle güçlü bir zincir transfer eğiliminin olduğunu göstermiştir. Ayrıca kopolimer içerisinde BPA' nın miktarı azaldıkça heterojenlik indisinde artış gözlenmiştir (Madheswari ve ark., 1992).

Fenol ve türevlerinin endüstrideki yaygın kullanımının yanı sıra bu maddelerin çevre üzerinde pek çok zararlı etkilerinin olduğu bilinmektedir. Endüstriyel atık sulardan fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması için solvent ekstraksiyonu, kimyasal oksidasyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, mikrobiyal bozunma gibi birçok yaygın metot kullanılmaktadır. Fenolik bileşiklerin endüstriyel arıtım maliyetlerinin azaltılması ve arıtma proseslerinin enerji etkinliğinin artırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla atık suların arıtılması ve aromatik bileşiklerin polimerizasyonu için enzimlerin katalizör olarak kullanıldığı çevre dostu yeşil teknoloji olarak enzimatik polimerizasyon prosesleri kullanılmaktadır (Nicell ve ark., 1997).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan araç ve gereçler

3.1.1. Kimyasal ve cam malzemeler

Çeşitli mikro pipetler, ependorf tüpleri, erlenler, nuche erleni, beherler, kılcal borular, tüpler, metil alkol, bisfenol A, polibisfenol A, KBr

3.1.2. Deneyde kullanılan cihazlar

FTIR (Fourier Transform Infrared), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri), TGA (Termal gravimetrik analiz), NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), magnetik ve mekanik karıştırıcılar, buzdolabı, etüv

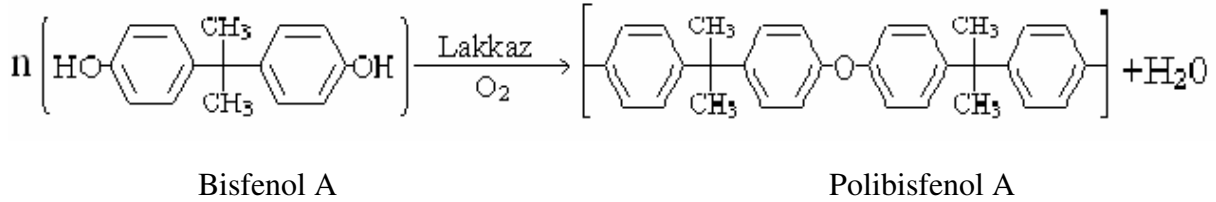
3.2. Polimerin karakterizasyonu

3.2.1. Polimerin saflaştırılması

Sarı renkte ve koyu bir süspansiyon halinde elde edilen polimer (Gün, 2009), iki santrifüj tüpüne alındı. Santrifüj cihazının içinde tüplerin kırılmaması ve sıvı haldeki polimerin zarar görmemesi için her iki tüpün ağırlığı eşit hale getirildi. Sıvı polimer santrifüj işlemi yardımıyla çöktürüldü. Çöken polimer temiz ve küçük bir spatül yardımıyla küçük bir saat camına alındı. Saat camına alınan polimer kurutulmak üzere 60 °C'ye ayarlanan etüve konuldu ve etüvde yaklaşık 10 saat bekletildi. Etüvden alınan kuru polimer beherine alındı. Polimerin saflaştırılma işlemi için üzerine bir miktar metanol eklenerek bir magnetik balık yardımıyla 3–4 dk. karıştırıldı. Daha sonra beherde bulunan çözelti halindeki polimer goch krozesi yardımıyla nuche erlenine alınıp süzme işlemi yapıldı. Nuche erlenindeki polimer, tekrar kuruması için 70 °C de etüve alınarak 10 saat bekletildi. Kurutulan polimer, nuche erleninden alınarak fizikokimyasal ve karakteristik özelliklerinin incelenmesi için ependor tüplerinde muhafaza edildi.

Reaksiyon sırasında su gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Burada en önemli şart monomerin çok fonksiyonel bir yapıya sahip olmasıdır. -OH, -COOH, -NH₂ vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme vb. reaksiyonlarla genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂, vb. gibi küçük moleküller çıkararak

kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Bu tür polimerizasyonlarda; reaksiyon boyunca polimerlerin molekül ağırlıkları sürekli artar (Orta, 2007). Polimeri olası reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



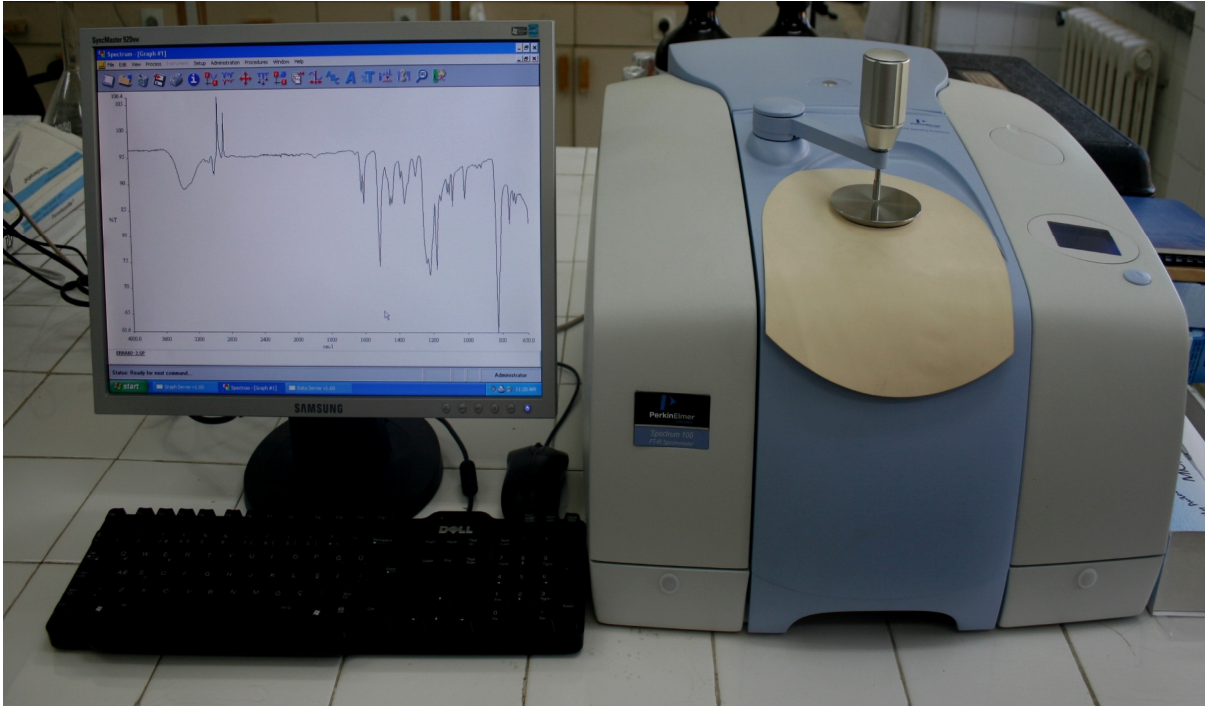
Çizelge 3.1. Bisfenol A'nın Özellikleri

Genel adı	Bisfenol A
IUPAC adlandırması	2,2-bis(4-hidroksifenil)propan
Kimyasal formülü	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Yapısal formülü	(CH ₃) ₂ -C-(C ₆ H ₄ -OH) ₂
Moleküler ağırlığı	228.9
Erime sıcaklığı	153-156 °C
Kaynama sıcaklığı	220 °C(0.5 kPa)
Alevlenme sıcaklığı	270 °C(1 atm basınçta)
Uçuculuğu	193 °C

3.2.2. FTIR analizi

Titreşim spektroskopisinin akademik ve endüstriyel araştırmalarda geniş uygulama alanları vardır. Molekül yapılarının açıklanmasında, molekül etkileşimlerinin anlaşılmasında, katı yüzeylerin incelenmesinde kullanılır. IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu forma göre örnek hazırlama farklıdır. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. IR spektrumunda 3600–1200 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200–600 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki

spektrumlarla da karşılaştırılabilir. Fonksiyonel grupların varlığını tespit eden bir yöntemdir. Örneklerin hazırlanması kolaydır. Eskiden sadece KBr tabletler ile spektrum alınabiliyordu. Yeni gelişen bir yöntem olan ATR yönteminde (Attenuated total reflectance) toz veya kurutulmuş örnek elmasın üzerine direk konur ve yansıma ölçülür. Diğer yöntemlere göre yorumu kolaydır. Ancak yapı tayini için yetersizdir (Aktaş, 2005).



Şekil 3.1. FTIR (Flourer Transform Infrared) analizi cihazı

Bu çalışmada BPA ve Poli(BPA)'nin FTIR analizleri Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Emler Spectrum 100 FTIR Spectrometer marka cihazın ATR (Attenuated total reflectance) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz Şekil 3.1 de gösterilmiştir.

3.2.3. DSC analizi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile termal karakterizasyon ise değişimlerin absorplanan veya açığa çıkan ısıнын, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi ve tanımlanması temeline dayanmaktadır. DSC yöntemi ile maddelerin camsı geçiş sıcaklığı, erime, kaynama, kristallenme ve termal bozunma yapıları incelenir. DSC hücresi esas olarak iki adet kalorimetreden oluşur. Bunlardan birine örnek içeren kapsül diğerine referans içeren kapsül yerleştirilir. Değişen sıcaklıkla birlikte her iki kapsüle aktarılan ısı farkı milivolt olarak

algılanarak buradan örnek kapsülündeki örneğin aldığı veya verdiği ısı kayıt edilir. Bu ısı farkı organik veya inorganik esaslı herhangi bir malzemedeki enerji alışverişi ile paralel giden herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişimi sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak açıklayabilme olanağı verir. Bu tür termal analizde de örnek madde ve bir referans maddesi belli bir sıcaklık programı altında kontrollü olarak ısıtılır veya soğutulur. Bu esnada eğer referans maddede fiziksel ya da kimyasal bir değişiklik oluyorsa ya enerji açığa çıkacak ya da enerji absorplanacaktır. Dolayısıyla referans madde ve örnek sıcaklıklarını aynı düzeyde tutabilmek için sistem tarafından örnekten ısı alınması veya örneğe ısı verilmesi gerekir. Bu ısı alışverişi, örnek maddenin geçirdiği dönüşümde söz konusu olan enerji değişimi ile aynıdır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetrede (Differential Scanning Calorimetry) bu enerji dengesi gözlenir ve yorumlanır (Togrul, 1995).



Şekil 3.2. DSC (Differential Scanning Calorimetry) analizi cihazı

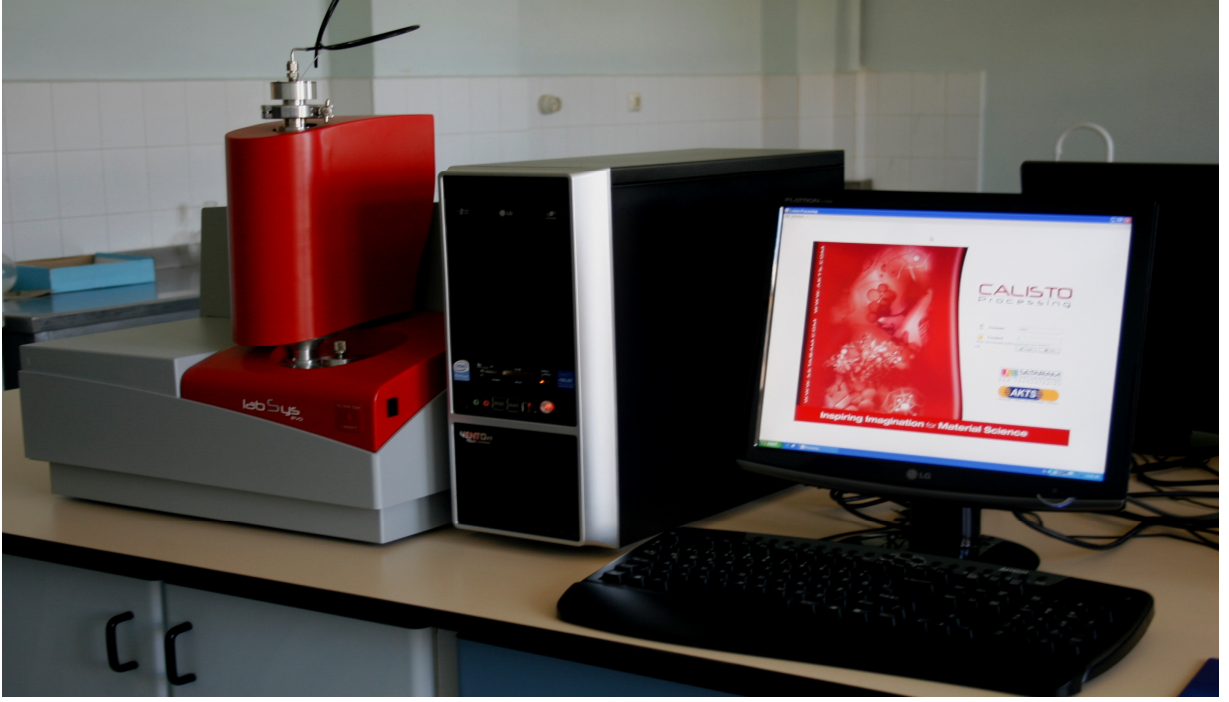
Bu çalışmada Poli(BPA)'nin DSC analizi Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan DSC131 Evo marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Polimer örneği ise 10 °C/dk ısıtma hızıyla ve 25-400 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Cihaz Şekil 3.2' de gösterilmiştir.

3.2.4. TGA analizi

Bu analiz tekniği bir maddenin sıcaklığındaki değişim sırasında meydana gelen dönüşümlerdeki ağırlık değişimlerini kantitatif olarak verir. Örneğin bir maddenin dehidratasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zaman veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemek olanağı vardır. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. Bu esnada ortaya çıkacak uçucu maddeler sistemden ayrılacağı için ağırlıkta azalma kaydedilir. TGA verileri çeşitli kimyasal tepkimelerin mekanizması ve termodinamiğini aydınatabileceği gibi oluşan ürünler hakkında da fikir verir (Togrul, 1995).

Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, DSC yönteminden elde edilen bilgilere oranla daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin analitin kütlesinde bir değişim oluşturması gerektiği içindir. Enerji değişimi yaratan dönüşümler (fiziksel veya kimyasal) mutlaka bir ağırlık değişimi yaratmayabilir. Böyle bir değişim prosesinin DSC termogramı alınabilecekken, termogravimetrik incelemede hiçbir şey gözlenmeyecektir. Saf bir katı maddenin erimesi buna örnektir. Erime sırasında dışarıdan enerji absorplanır fakat hiçbir ağırlık değişimi olmaz. Ancak bunun aksi doğrudur. Yani genellikle her ağırlık değişim prosesinde mutlaka bir enerji değişimi de olur. Bu esnada absorplanan veya serbest kalan enerji miktarı veya DSC yoluyla ölçülebilir (Skoog ve ark., 1998).

Bu çalışmada; BPA ve Poli(BPA)'nın TGA analizleri Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Labsys Evo marka cihaz (Şekil 3.3) ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla alınan monomer örneği 10 °C/dk ısıtma hızıyla 25 °C'den 350 °C'ye kadar, polimer örneği ise 10 °C /dk ısıtma hızıyla 25 °C'den 1050 °C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 3.3. TGA (Termogravimetrik Analiz) analiz cihazı

3.2.5. NMR analizi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. Tek sayılı nükleon içeren tüm çekirdekler ve çift sayılı olan bazı diğer çekirdeklerin bir manyetik momentleri vardır. En yaygın kullanılan çekirdekler hidrojen-1 ve karbon-13'dür, ancak çoğu başka elementin de bazı izotopları da gözlemlenebilir. NMR, bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışardan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönlenmesi bir elektromanyetik dalganın etkisiyle ile bozulur (Balcı, 2004).

Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momentinin yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır, biri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye, öbürü manyetik alana ters yönde olan, yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirir, dolayısıyla o frekansta bir rezonans gözlemlenir (Balcı, 2004).

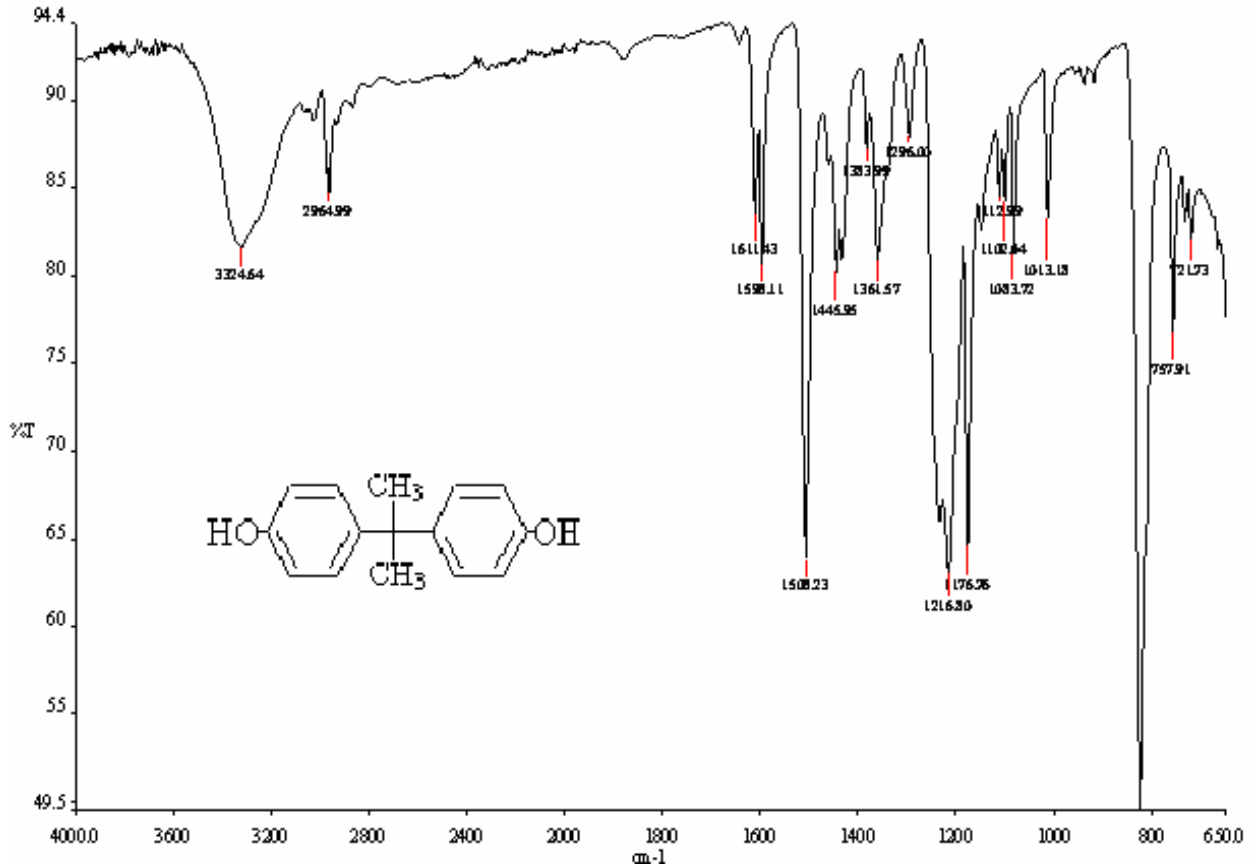
Bu rezonans, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve manyetik rezonans görüntülemeye kullanılır. NMR spektroskopisi bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir. Biyolojik moleküllerin

Çözelti içinde üç boyutlu yapıları hakkında ayrıntılı bilgi veren tek yöntemdir. Ayrıca, nükleer manyetik rezonans, basit kuantum bilgisayarlar oluşturmak için kullanılan tekniklerden biridir. Polimerin yapısal analizi ve polimerizasyon mekanizması hakkında bilgi edinmek için Poli(BPA)'nın NMR analizi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1. BPA'nın ve Poli(BPA)'nın FTIR analizleri

Saf monomer olan BPA'nın ve enzimatik olarak polimerleştirilen Poli(BPA)'nın FTIR görüntüleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de verilmiştir.



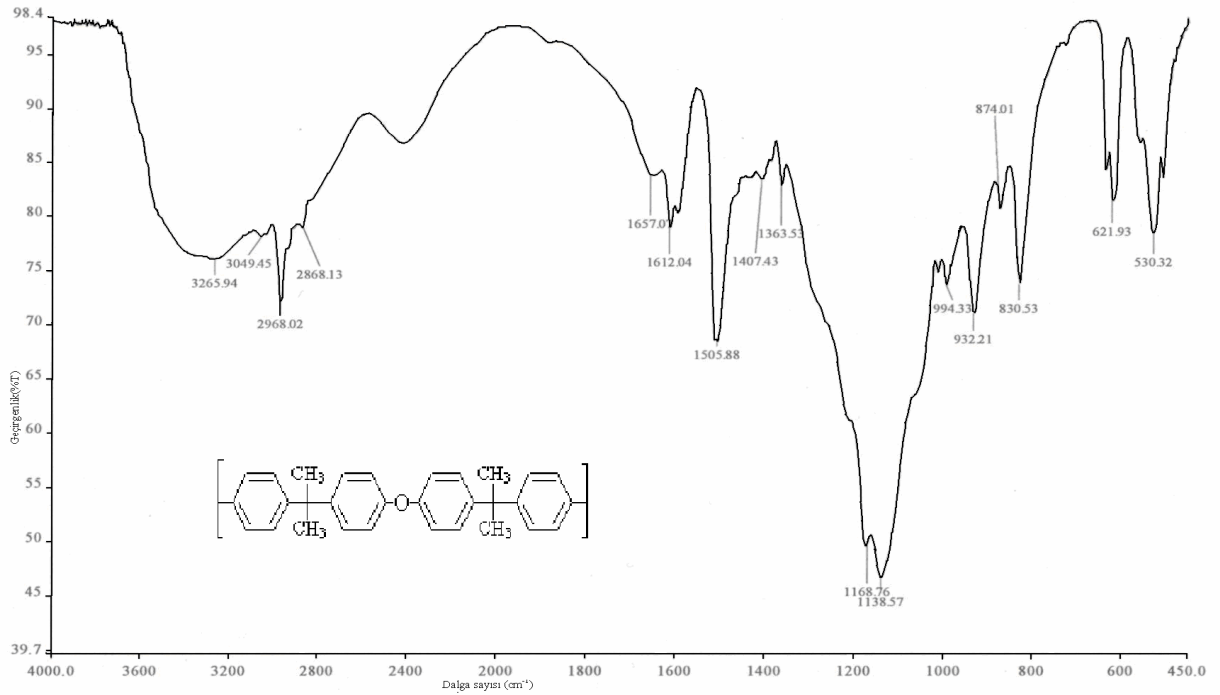
Şekil 4.1. BPA monomerinin FTIR spektrumu

Monomer (BPA)' in FTIR analizi (şekil 4.1) spektrum dalga sayısı 4000–1000 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilerek yapısal özellikler incelenmiştir.

Monomerin FTIR spektrumunda görülen gerilme pikleri, 1611–1598 cm⁻¹ gerilme pikleri aromatik C=C, 2964 cm⁻¹ gerilme piki alifatik C-H (-CH₃), 3060-3015 cm⁻¹ arasındaki gerilme pikleri aromatik C=C-H ve 3324 cm⁻¹ gerilme piki ise -OH grubunu karakterize etmektedir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Bisfenol A'nın FTIR verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3324	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3060-3015	Aromatik C=C-H gerilme titreşimi
2964	Alifatik C-H (-CH ₃) gerilme titreşimleri
1598-1611	Aromatik çifte bağ C=C gerilme titreşimleri



Şekil 4.2. Poli(BPA)'nın FTIR spektrumu

Elde edilen poli(BPA)'nın FTIR analiziyle (şekil 4.2) yapısal özellikleri incelenmiştir. Spektrumlarda dalga sayısı 4000–1000 cm⁻¹ aralığında beklenen absorpsiyon tepeleri değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.3. Polibisfenol A'nın FTIR verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3265	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3049	Aromatik C=C-H gerilme titreşimi
2868-2968	Alifatik C-H (-CH ₃) gerilme titreşimleri
1505-1657	Aromatik çifte bağ C=C gerilme titreşimleri
1407	Alifatik C-H bükülmesi gerilme titreşimi
1138-1168	Ar-O-Ar gerilme titreşimleri

Şekil 4.2'de verilen FTIR spektrumunda Polibisfenol A bağlarına ait gerilme pikleri, ilk olarak 3265 cm⁻¹ arasında görülen titreşim bandı, fenolik O-H grubuna ait karakteristik gerilme titreşimini göstermektedir. 3049 cm⁻¹ civarında aromatik halkaya ait C=C-H titreşim bandı ve 2868 ve 2968 cm⁻¹ arasındaki gerilme pikleri ise alifatik C-H(-CH₃) olarak görülmektedir. 1505 ve 1657 cm⁻¹ arasındaki pikler, halkadaki aromatik çifte bağ olan C=C gerilme piklerini göstermektedir. 1407 cm⁻¹ piki, alifatik -C-H bükülme(bending) piklerini karakterize etmektedir. Polimerin oluştuğunu gösteren en önemli değerler 1138–1168 cm⁻¹ arasında görülmüştür ve bu pikler Ar-O-Ar gerilme piklerini göstermektedir.

Monomer ve polimere ait olan FTIR sonuçları karşılaştırıldığında, monomerin FTIR sonuçlarında pikler daha keskinken polimerin FTIR sonuçlarında ise pikler daha yayvandır. Bunun nedeni polikonjüge bağ yapısına sahip olan polimerin daha geniş dalga sayısı aralığında infrared ışığı absorblamasıdır (Orta, 2007).

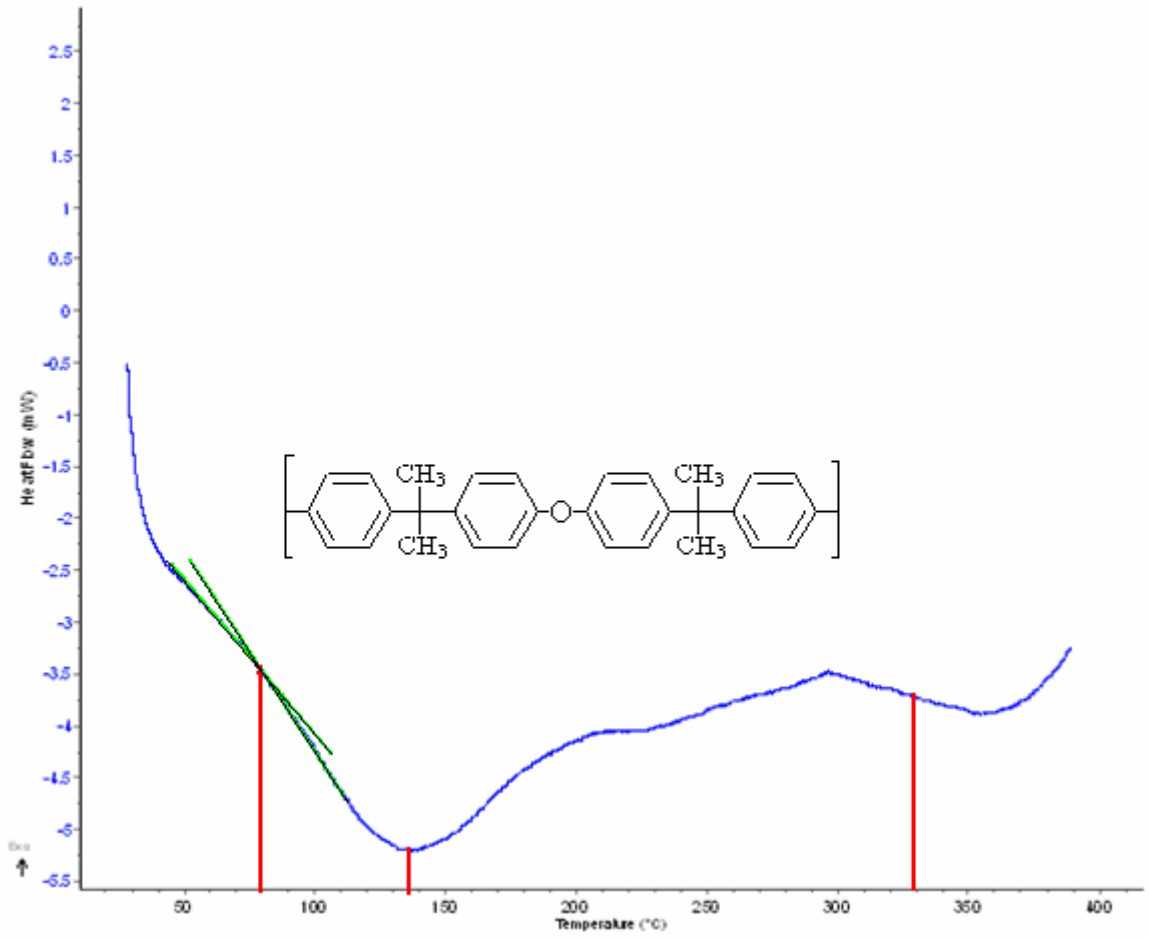
Poli(BPA)'nın FTIR spektrumunda gözüken pikler literatürle uyumludur (Aktaş, 2005). Pouchert (1975) yaptığı bir çalışmada, ν =3040 (aromatik, =C-H gerilimi), 1700 (C=O gerilimi), 1580 (C=C gerilimi), 1220 (C-N halka gerilimi) cm⁻¹ olarak bulmuştur.

4.2. DSC analizi

PoliBPA'nın DSC diyagramı şekil 4.3 de verilmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi Poli(BPA)'nın camsı geçiş sıcaklığının (T_g) yaklaşık değeri 80°C olarak belirlendi. Erimeye başlama sıcaklığı (T_e) ise yaklaşık olarak 138 °C ve bozunmaya başlama sıcaklığı (T_b) yaklaşık olarak 330 °C olarak gözlendi. Polimerler camsı geçiş sıcaklığından önce yarı kristal yapıya sahiptirler, yani camsı geçiş sıcaklığı değerinden önce yarı kristal özellik gösterirler. Dolayısıyla polimerimiz 80 °C sıcaklığı öncesinde yarı kristal haldedir. Polimer camsı geçiş

sıcaklığından sonra kristal yapıya geçer buda erime sıcaklığına kadar sürer. Yani camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı arasındaki değer polimerin kristal yapısını gösterir, buda yaklaşık olarak 80–138 °C arasında bir değere sahiptir.

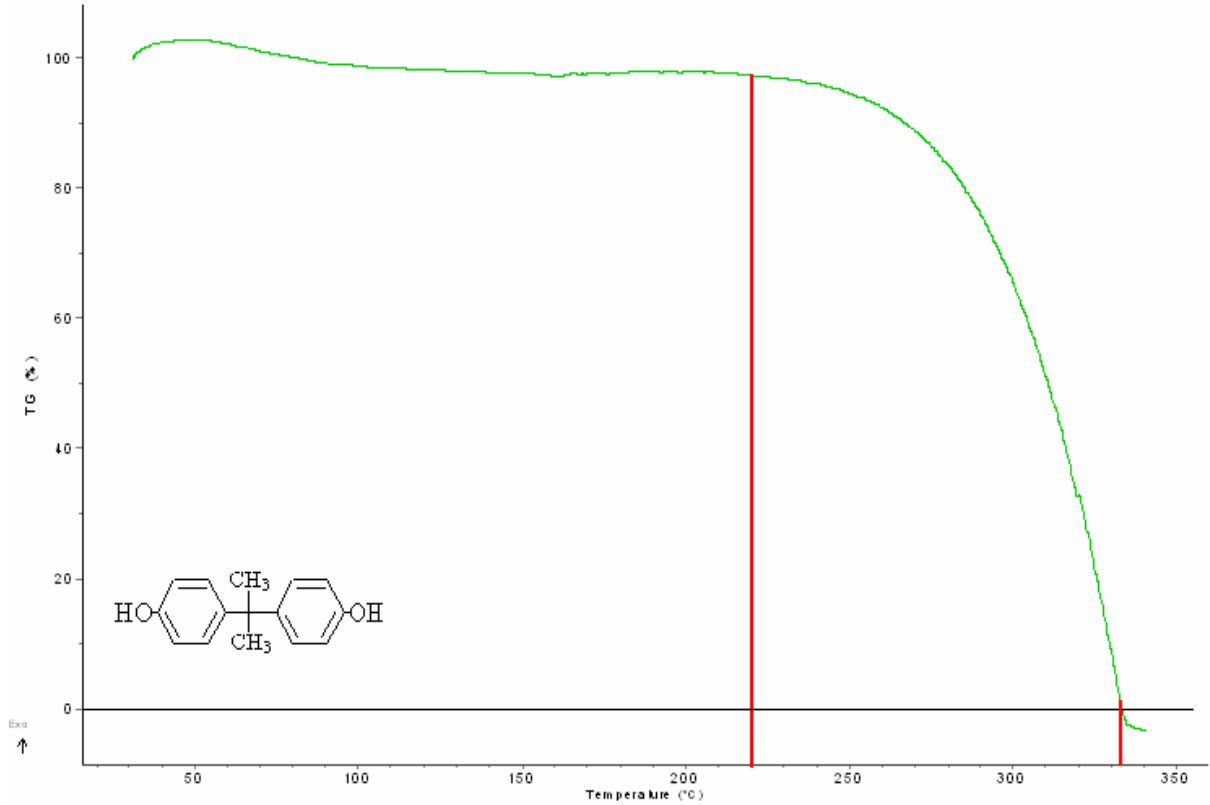
Baysal (1975) yaptığı bir çalışmada, poli (p-tolil metil metakrilat) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığını DSC ile ölçmüş ve poli (metil metakrilat)' ın camsı geçiş sıcaklığının 100-105 °C civarında olduğunu tespit etmiştir.



Şekil 4.3. Poli(BPA)'nın DSC eğrisi (10 °C/dk ısıtma hızı ile alındı).

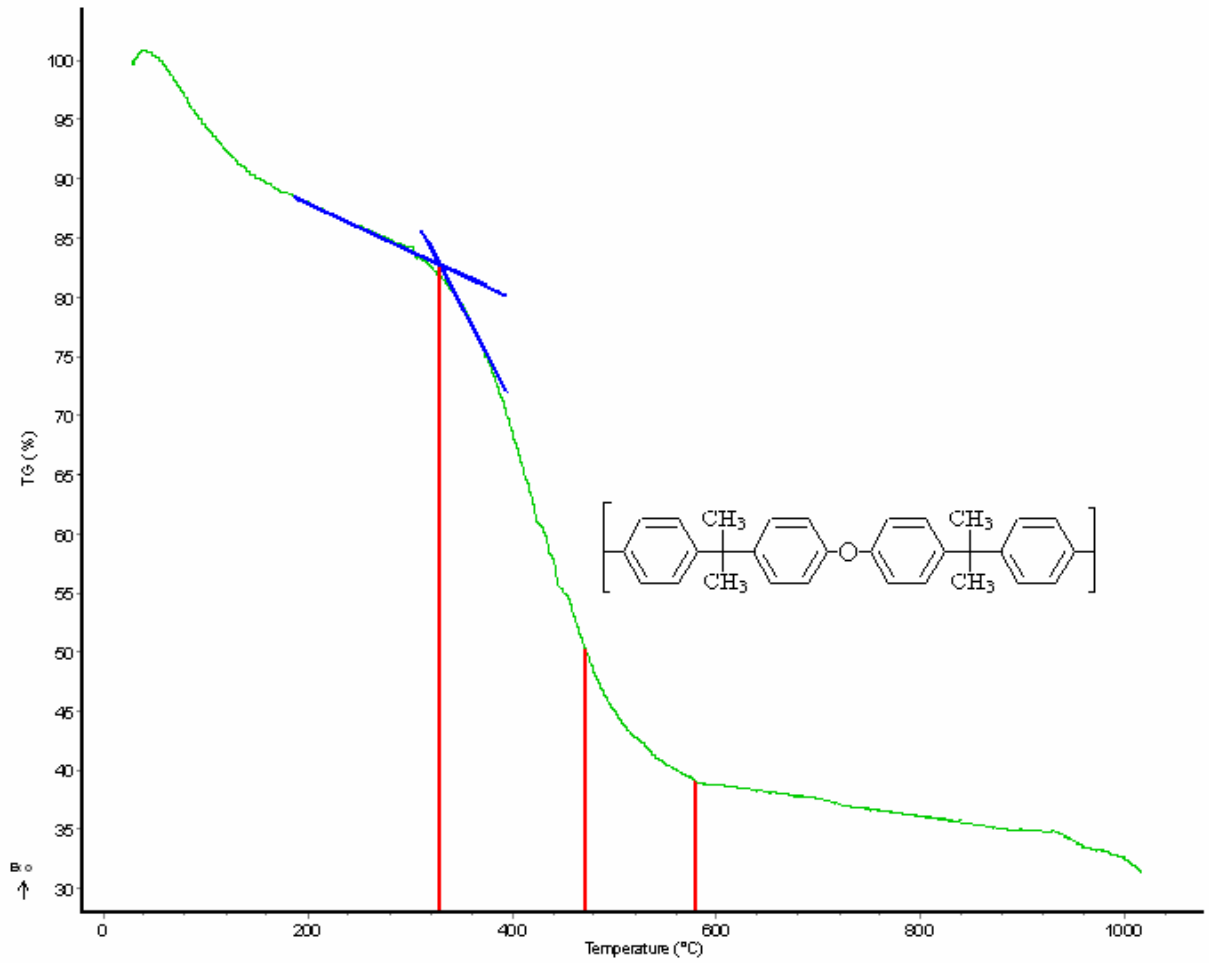
4.3. BPA'nın ve Poli(BPA)'nın TGA analizleri

Saf monomer olan BPA'nın ve enzimatik olarak polimerleştirilen Poli(BPA)'nın TGA eğrileri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. BPA monomerinin TGA eğrisi (10 °C/dk ısıtma hızı ile alındı).

Şekil 4.4'te görüldüğü BPA monomerinin termal kararlılığı termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Monomerin bozunmaya başlama sıcaklığı yaklaşık olarak 220 °C olarak belirlendi. Monomerin %20 bozunma sıcaklığı yaklaşık 280 °C, %50 bozunma sıcaklığı 310 °C, %80 bozunma sıcaklığı yaklaşık 325 °C ve tamamen bozulma sıcaklığı ise yaklaşık olarak 333 °C de meydana gelmiştir.



Şekil 4.5. Poli(BPA)'nın TGA eğrisi (10 °C/dk ısıtma hızı ile alındı).

Poli(BPA)'nın termal kararlılığı termogravimetrik analiz (TGA) ile analiz edildi. Şekil 4.5 incelendiğinde poli(BPA)'nın termal bozunmaya başlama sıcaklığı (T_b) yaklaşık 330 °C olduğu görülmektedir. Poli(BPA)'nın %20 bozunma sıcaklığı yaklaşık olarak 345 °C, %50 yani yarı ömür sıcaklığı ($T_{d1/2}$) ise yaklaşık olarak 475 °C olarak tespit edilmiştir. Bozunmanın sonlanma sıcaklığı (T_s) yaklaşık olarak 580 °C olarak gözlemlendi. Bozunma sıcaklığının 330 °C gibi yüksek sıcaklıkta başlaması ve 1000 °C de bile polimerde yaklaşık %68 kütle kaybının olması, sentezlenen polimerik malzemenin termal kararlı olduğunu göstermektedir. Buradaki TGA termogramında görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı kütle kaybı yani ısısal bozunma ortalama 330–580 °C gibi yüksek sıcaklıkta ve tek basamakta gerçekleşmiştir (Aktaş ve ark., 2003).

Poli(BPA)'nın DSC eğrisi (Şekil 4.3) incelendiğinde DSC eğrisinde gözlenen yaklaşık bozunma sıcaklığı TGA eğrisinde (Şekil 4.5) elde edilen yaklaşık bozunma sıcaklığı ile

örtüşmektedir. Her iki eğride de bozunma sıcaklığı yaklaşık olarak 330 °C olarak gözlenmiştir.

Monomerin TGA eğrisinde (Şekil 4.4.) görüldüğü gibi monomerin yaklaşık olarak bozunmaya başlama sıcaklığı 220 °C ve polimerin TGA eğrisinde (Şekil 4.5) ise polimerin bozunmaya başlama sıcaklığı yaklaşık olarak 330 °C olarak belirlendi. Monomer ve polimer arasındaki fark aslında monomerin polimer bir yapıya dönüştüğü ve dönüşürken de gösterdiği kararlılıktır. Bu da polimerin monomere göre sıcaklığa karşı daha sağlam ve kararlı olduğunu kanıtlar.

Polimerin, DSC eğrisinde (Şekil 4.3) yaklaşık olarak bozunmaya başlama sıcaklığı ile TGA eğrisindeki (Şekil 4.5) yaklaşık olarak bozunmaya başlama sıcaklıkları aynı ve 330 °C olarak gözlenmiştir. İki analiz sonucunun birbirini doğrulaması, elde edilen polimerik yapının doğrulanması ve polimerin termal stabilitesinin test edilmesi açısından son derece önemlidir. Polimerik yapının monomere göre termal stabilitesinin yüksek olması daha önce yapılan çalışmalarla da doğrulanmaktadır (Aktaş ve ark., 2003). Dos Santos ve ark. (1995), metakrilik asit ve metakrilatlı blok polimerlerinin sentezini gerçekleştirmiş, NMR ve TGA ile karakterize etmiştir.

4.4 Poli(BPA)'nın NMR analizi

Enzimatik olarak polimerleştirilen Poli(BPA)'nın NMR eğrisi şekil 4.6'da verilmiştir. Sentezlenen polimerik malzemenin ¹H- NMR spektrumu incelendiğinde, 8 ve 6 ppm deki pikin ArO-H bağındaki protonlara ait olduğu, 8.5 ve 6.5 ppm arasında gözlenen pikin ise süstitüe aromatik halkadaki (Ar-H) protonlara (hidrojenlere) ait olduğu söylenebilir. Yaklaşık 1.8 ve 0.9 ppm de gözlenen pik ise alifatik –CH₃ gruplarına ait protonları göstermektedir. Bu ¹H-NMR spetrumundaki sonuçlar, yapıda aromatik ve alifatik –CH₃ gruplarının olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlara bakılarak polimerizasyon mekanizması hakkında yorum yapılabilir. Sonuçlar açıkça göstermektedir ki; polimerizasyon mekanizması, kondenzasyon polimerizasyonudur ve yapıdan su ayrılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akkara, J. A., Kaplan, K. L., Vijay T. J., and Sukant, K., Tripathy, 1996. Enzyme-catalyzed polymerization. *Polymeric Materials Encyclopedia*, **3**: 2116.
- Aktaş, N., Tanyolaç, A., 2003. Kinetics of laccase-catalyzed oxidative polymerization of catechol. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **22**: 61-69.
- Aktaş, N., 2005 Optimization of biopolymerization rate by response surface methodology (RSM) *Enzyme and Microbial Technology* **37**: 441–447.
- Aktaş, N., Şahiner, N., Kantoğlu, Ö., Salih, B. and Tanyolaç, A., 2003. Biosynthesis and Characterization of Laccase Catalyzed Poly(Catechol). *Journal of Polymers and the Environment*, **11**: 3.
- Aktaş, N., Güreşir, M. and Tanyolaç, A., 2003. Influence of reaction conditions on the rate of enzymic polymerization of pyrogallol using laccase. *Process Biochemistry* **40**: 1175–1182.
- Atlow, S. C., Bonadonna-Aparo, L. and Klivanov, A. M., 1984. Dephenolization of industrial wastewaters catalyzed by polyphenol oxidase. *Biotechnology and Bioengineering*, **26**: 599.
- Balcı, M., 2004. Nükleer Manyetik Rezonans. **ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş.**, 452 , Ankara.
- Baysal, B., 1994. Polimer Kimyası. ODTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Ankara, 442s,
- Gan, P.P.a and Paul, R.D., 1994. Interaction Energies for Blends Based on Glycidyl Methacrylate Copolymers, *Polymer*, **35**: 16.
- Gün, S., 2009. “Bisfenol A ‘nın Enzimatik Olarak Sentezlenmesi ve Reaksiyon Koşullarının Optimize Edilmesi” . (yüksek lisans tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Dos Santos, G. C., Jenkins, A. D. and Walton, D. R., 1995. Synthesis, and NMR and Themogravimetric Characterisation of Block Polymers of Methyl Methacrylate and Methacrylic Acid. *Polymer Int.*, **37**.
- Jonathan, N.B., 2008. Bisphenol A and endocrin system. *Environmental Health Perspective* **28**: 124-129.
- Kassem, A.A., El-Sayed, M.e., El-Din, H.N., El-Toukhy, A.a. and Kandil, S.h., 1992. European Polymer Journal. **28 (10)**: 1231-1236.

- Kobayashi, S., Ikeda, R. and Uyama, H., 1995. Novel synthetic pathway to a poly (phenyleneoxide) laccase catalyzed oxidative polymerization of syringic acid. *Macromolecules*, **29**: 3053.
- Kobayashi, S., Shoda, S. and Uyama, H., 1998. Enzymatic polymerization,oligomerization. *Advances in Polymer Science*, **121**: 1-29.
- Kobayashi, S., Shoda, S. and Uyama, H., 1999. Enzymatic polymerization, *Polymeric Material Encyclopedia*. **3**: 2102-2115.
- Kobayashi, S., Uyama, H. and Kimura, S., 2001. Enzymatic polymerization. *American Chemical Society Chemistry Reviews*, **101**: 3793-3818.
- Madheswari, D., Nanzundan, S. and Venkata Reddy, A., 1992. Copolymers of p- Biphenyl Acrylate with Methyl Methacrylate: Synthesis, Characterisation and Monomer Reactivity Ratios. *Eur. Polym*, **28**.
- Orta, İ.E., 2007. “Furan Halkası İçeren Aromatik Azometin Aolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal Kararlılığı ve İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi”. (yüksek lisans tezi), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Pino, P., Giannini, U., Porri, L., Mark, H. F. and Bikales, N. M., Overberger, C. G.,Menger, G., Eds., 1985. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **2th ed.**, Wiley, New York, **8**.
- Piskin, E., 1987. “Polimer Teknolojisine Giriş”, *İnkılap Kitapevi*, Ankara, 1-199
- Pouchert, C.J., (1975), The Aldrich Library of IR, Aldrich Chemical Company, USA.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis 5th ed., *Saunders College Publishing, London*, 798-808, 546-553.
- Togrul, T., 1995. Enstrümental Analiz, Editör, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, 101-117.
- Yoshida, T., Lu, R., Han, S., Hattori, K., Katsuta, T., Kei-Ichi, T., Sugimoto, K. and Funoka, M., 2007. Laccase-Catalyzed Polymerization of Lignocatechol and Affinity on Proteins of Resulting Polymers. *Polymer Chemistry*. **47**: 824-832.
- http://tr.wikipedia.org/wiki/N%C3%BCKleer_manyetik_rezonans.

ÖZ GEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Erhan ÖZTÜRK

Doğum Yeri : TAŞLIÇAY / AĞRI

Doğum Tarihi : 01.01.1985

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Lise : Taşlıçay Lisesi

Lisans Eğitimi : Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü /
2003–2008

Yüksek Lisans : Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Fizikokimya Anabilim dalı / 2008–2011

Adres : Kazım Karabekir Caddesi bahçıvan mah. yıldız apt. no:4

VAN / MERKEZ

e-mail : kimyagERHAN@hotmail.com