



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**REAKTİF EKSTRÜZYON YÖNTEMİ İLE SİKLOOLEFİN
KOPOLİMERLERİN MODİFİKASYONU**

Murat TAMER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Aralık , 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 11.12.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Ali DURMUŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN
Yalova Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Tez çalışmaları ve TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Elif ELİBOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübeleriyle ve engin bilgi birikimi ile tez çalışmalarımda yol gösteren ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanma aşamasında sürekli olarak yardımlarını ve bilgilerini aldığım üzerimde emeği çok olan saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Ali DURMUŞ' a ve Yrd. Doç. Dr. Nevra ERCAN' a, analizlerin yapılabilmesi için ve katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e, Doç. Dr. Serkan EMİK hocalarıma ve tüm değerli bölüm hocalarıma en içten saygı ve teşekkürlerimi iletirim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca hep yanımda olan değerli arkadaşlarım Merve DOĞU, Çiler KOÇYİĞİT, Öznur YOLAÇAN ve Alper KAŞGÖZ'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Anadolu Üniversitesi'nde görev yapmakta olduğum süre boyunca tezimin yazım aşamasında verdiği destekler ile yanımda olan hocam Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU'na teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca hammadde ve malzeme desteği sağlayarak bu tez çalışmasına katkıda bulunan TOPAS Advanced Polymers' den Jörg Strack'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisansım süresince de desteğini hiç esirgemeyen ve hep yanımda olan Annem'e sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 'nun 213M638 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aralık, 2015

Murat TAMER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. POLİMERLERİN SENTEZİ.....	4
2.2. AŞI KOPOLİMERLER	5
2.3. SİKLO-OLEFİN KOPOLİMERLERİ.....	9
2.3.1. Kimyasal Yapısı.....	12
2.3.1.1. Monomerler	12
2.3.1.2. COC'nin elde edilme yöntemleri.....	12
2.3.3. COC'lerin özellikleri.....	13
2.3.3.1. Fiziksel özellikleri	13
2.3.3.2 Mekanik Özellikleri	14
2.3.3.3. Isıl özellikleri.....	16
2.4. REAKTİF EKSTRÜZYON	17
2.4.1.Reaksiyon Tipleri.....	18
2.4.2. Reaktif Ekstrüzyon Avantajları.....	19
2.4.3. Reaktif Ekstrüzyon Dezavantajları	19
2.4.4. Parametreler	20
2.5.SİKLOOLEFİN KOPOLİMERLERİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	21
2.6. MODİFİKASYON VE REAKTİF EKSTRÜZYON İLE İLGİLİLİTERATÜR ÇALIŞMALARI	22
2.6.1. Siklo-olefin Kopolimerlerinin Yüzeyinin Modifikasyonu ve Fonksiyonelleştirilmesi	22

2.6.2. Halkalı Yapıdaki Kopolimerlere Eriyikte Aşılama.....	23
2.6.3. Norbornen Ve Türevlerinin Kopolimerizasyonu	25
2.6.4. Poliolefinlerle Yapılan Aşılama Çalışmaları	27
2.6.4.1 PP için Karakterizasyon Yöntemleri.....	32
2.6.4.2 PE için Karakterizasyon Yöntemleri.....	34
2.7. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	36
2.7.1. Temas Açısının Ölçülmesi	36
2.7.2. Infrared Spektroskopik Yöntem.....	37
2.7.2. 1. Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi	37
2.7.3 Titrasyon Metodu (Yaş Metot)	39
2.7.4. Viskozite Tayini.....	40
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	41
3.1. MALZEMELER	41
3.2. REAKTİF EKSTRÜZYON YÖNTEMİ İLE AŞILAMA ÇALIŞMALARI.....	43
3.3. HAZIRLANAN ÖRNEKLERİN BİLEŞİMLERİ.....	45
3.4. HAZIRLANAN ÖRNEKLERİN YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	49
4. BULGULAR.....	51
4.1. AŞILANMA ORANLARININ TİTRASYON YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ.....	51
4.2 AŞILI KOPOLİMERLERİN FTIR ANALİZLERİ.....	59
4.3 AŞILI KOPOLİMERLER FİLMLEİN TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ.....	64
4.4 NMR ANALİZİ	70
4.5 DSC ANALİZİ	73
4.6 VİSKOZİTE ÖLÇÜMLERİ	74
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	76
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ.....	86

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri	4
Şekil 2.2: Aşı kopolimer	5
Şekil 2.3: Poli(etilen-aşı-stiren) kopolimeri eldesi	5
Şekil 2.4: Polibütadien İçerisinde Radikalik Bölgeler Oluşturulması	6
Şekil 2.5: Stiren Aşılansmış Polibütadien Eldesi	6
Şekil 2.6: Stiren Aşılansmış Polivinil Klorür Eldesi	7
Şekil 2.7: Akrilonitril Aşılansmış Poli(p-klorostiren) Eldesi	7
Şekil 2.8: Polimerik Asitler Üzerinde Aktif Merkezler Oluşturulması	8
Şekil 2.9: Polimerik Hidroperoksit Eldesi	8
Şekil 2.10: Polimerik Hidroperoksitten Aşı Kopolimer Eldesi	9
Şekil 2.11: Sikloolefin kopolimerin kimyasal yapısı	10
Şekil 2.12: TOPAS ürünü farklı tip ticari COC'lerin norbornen içeriğine göre	11
Şekil 2.13: Ticari TOPAS® Siklo-olefin kopolimer (COC) örnekleri	11
Şekil 2.14: Norbornenin kimyasal yapısı	12
Şekil 2.15: COC'lerin elde edilme yöntemleri	13
Şekil 2.16: EPDM ve EPDM-g-MA infraredspektrumu	24
Şekil 2.17: (a)P(NB/MA) sentezi. (b) P(NB/MA/AA) terpolimer sentezi	26
Şekil 2.18: Maleik Anhidritin Norbornen ile radikalik kopolimerizasyonu	26
Şekil 2.19: Maleik Anhidrit Modifikasyonu	27
Şekil 2.20: Toz ve Granül PP Aşılansma Eğrileri	28
Şekil 2.21: Toz ve Granül PP'nin MFI Değerleri	28
Şekil 2.22: Farklı Başlatıcıların Besleme Miktarı ile MFI Arasındaki Değişim	31
Şekil 2.23: PP'nin saflaşıtma işlemiyle Karbonil İndeksi (CI) değişimi	32
Şekil 2.24: PP için Dodesinil Süksinik Anhidrit ile hazırlanan Kalibrasyon Eğrisi	33

Şekil 2.25: Temas açısının ölçülmesi için deney düzeneği	36
Şekil 2.26: Temas açısının (θ_C) bulunması.....	37
Şekil 2.27: Polipropilenin kızıl ötesi (infrared) spektrumu	38
Şekil 3.1: Kullanılan vinil monomerlerin kimyasal yapıları	43
Şekil 3.2: Çift vidalı ekstruder hattına ait fotoğraflar.....	44
Şekil 3.3: Ekstruderin vida parçalarının dizilimi.....	44
Şekil 3.4: Filmlerin hazırlanmasında kullanılan (a) soğuk pres (b) sıcak pres.....	45
Şekil 3.5: Saflaştırma ve karakterizasyon yöntemlerinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 3.6: Temas açısı ölçüm cihazı.	50
Şekil 4.1: COC kopolimerin FTIR spektrumu.....	59
Şekil 4.2: Ağ. %10 MAh içeren filmin vakum etüvündeki ısıl işlem öncesi (MAh harman) ve sonrası (R0) FTIR spektrumları.....	60
Şekil 4.3: Ağ. %10 MAh ve %2 oranında farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları.	60
Şekil 4.4: Ağ. %10 MAh ve başlatıcı olarak farklı oranlarda DCP kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları.	61
Şekil 4.5: Ağ. %2 oranında DCP ve farklı oranlarda itakonik asit kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları.	61
Şekil 4.6: Ağ. %10 oranında maleimid (MI) ve MAh (B-1) kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.	62
Şekil 4.7: Ağ. %10 oranında <i>cis</i> -5-norbornen-endo-2,3-dikarboksilik anhidrit (NA) ve MAh (B-1) kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.8: MAh aşılı ürünlerin aşılama oranı ile karakteristik $-C=O$ pik intensitelerinin korelasyonu.....	63
Şekil 4.9: IA aşılı ürünlerin aşılama oranı ile karakteristik $-C=O$ pik intensitelerinin korelasyonu.....	64
Şekil 4.10: COC ve ağ. %10 MAh ve %2 oranında farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.	65
Şekil 4.11: Ağ. %10 MAh ve başlatıcı olarak farklı oranlarda DCP kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.	65

Şekil 4.12: Ağ. %2 oranında DCP ve farklı oranlarda MAh kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.....	66
Şekil 4.13: Ağ. %5 oranında IA ve başlatıcı olarak farklı oranlarda DCP kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.	66
Şekil 4.14: Ağ. %2 oranında DCP ve farklı oranlarda IA kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.....	67
Şekil 4.15: Ağ. %10 oranında norbornen di-karboksilik asit ve başlatıcı olarak DCP kullanılarak hazırlanan filmin temas açısı ölçüm görüntüsü.	67
Şekil 4.16: MAh aşılı ürünlerin aşılama oranı ile temas açısı değerlerinin korelasyonu.....	68
Şekil 4.17: IA aşılı ürünlerin aşılama oranı ile temas açısı değerlerinin korelasyonu ..	69
Şekil 4.18: COC'nin C-NMR spektrumu	70
Şekil 4.19: COC'nin H-NMR spektrumu	71
Şekil 4.20: B-1 örneğinin C-NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.21: B-1 örneğinin H-NMR spektrumu	72
Şekil 4.22: Ağ. %10 monomer ve %2 oranında farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin DSC eğrileri.....	73

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Siklo olefin kopolimerlerin bazı fiziksel özellikleri	14
Tablo 2.2: Sikloolefin kopolimerlerin bazı mekanik özellikleri	15
Tablo 2.3: Siklo olefin kopolimerlerin T_g ve T_{onset} sıcaklıkları	16
Tablo 2.4: Bazı Ticari Polimerlerin Elde Edilme Reaksiyonları	18
Tablo 2.5: EPDM ve EPDM-g-MA'in karakteristik infrared bant aralıkları	25
Tablo 2.6: LDPE/PP Harman Çalışması Aşılama Verimleri	29
Tablo 2.7: Bazı Peroksit Tipi Başlatıcılar ve Çözünürlük Değerleri	30
Tablo 2.8: FTIR ve Kalibrasyon eğrisinden kantitatif olarak % MAh 'ne geçilmesi	34
Tablo 2.9: Karbonil Bileşiklerinden anhidritlerin kızılötesi frekansları	39
Tablo 3.1: Çalışmalarda kullanılan TOPAS® marka COC'nin (5013) bazı fiziksel özellikleri	41
Tablo 3.2: Tez çalışmalarında kullanılan peroksit tipi başlatıcıların bazı fiziksel özellikleri	42
Tablo 3.3: Maleik anhidrit (MAh) ve itakonik asit (IA) ve farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin bileşimleri	45
Tablo 3.4: Sabit MAh ve değişken DCP oranlarında hazırlanan örneklerin bileşimleri	46
Tablo 3.5: Sabit DCP ve değişken MAh oranlarında hazırlanan örneklerin bileşimleri	46
Tablo 3.6: Sabit itakonik asit (IA) ve değişken DCP oranlarında hazırlanan örneklerin bileşimleri	47
Tablo 3.7: Sabit DCP ve değişken itakonik asit (IA) oranlarında hazırlanan örneklerin bileşimleri	47
Tablo 3.8: DCP ile farklı yapıda monomerler kullanılarak hazırlanan örnek bileşimleri	48
Tablo 3.9: Farklı COC Tipleri –LP – MAh Karışımları Titrasyon Sonuçları	52

Tablo 3.10: Farklı COC Tiplerinin Tahmini Norbornen/Etilen Yüzdeleri	52
Tablo 3.11: Maleik anhidrit (MAh), itakonik asit (IA) ve farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri ...	53
Tablo 3.12: Sabit MAh ve değişken DCP oranlarında hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri	54
Tablo 3.13: Sabit DCP ve değişken MAh oranlarında hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri.....	55
Tablo 3.14: Sabit itakonik asit (IA) ve değişken DCP oranlarında hazırlanan örnek temas açıları değerleri ve aşılama yüzdeleri.....	56
Tablo 3.15: Sabit DCP ve değişken itakonik asit (IA) oranlarında hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri	57
Tablo 3.16: DCP ile farklı yapıda monomerler kullanılarak hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri.....	58
Tablo 4.1: Saf Kloroform ve Aşılammış Farklı Fiziksel Durumdaki COC-5013'lerin Viskoziteleri	74
Tablo 4.2: Saf Kloroform ve COC 5013–DCP–MAh Karışımının İçsel Viskozite Değerleri	75

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
γ_{GS}	: Gaz ve Katı Arasındaki Yüzey Gerilimi
γ_{GL}	: Gaz ve Sıvı Arasındaki Yüzey Gerilimi
γ_{LS}	:Sıvı ve Katı Arasındaki Yüzey Gerilimi
θ_C	:Temas Açısı
η_{inh}	:İçsel Viskozite

Kısaltmalar	Açıklama
BP	: Benzoi Peroksit
COC	:Sikloolefin Kopolimeri
CI	: Karbonil İndeksi
DCP	:Dikünil Peroksit
EPDM	:Etilen Propilen Dien Monomer
HDPE	:Yüksek Yoğunluklu Polietilen
IA	: İtakonik Asit
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen (DYPE)
LLDPE	: Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen
LP	: Lauril Peroksit
MA	: Maleik Anhidrit (MAh)
NB	:Norbornen
PA	:Poliamid
PBT	:Polibütillen Tereftalat
PC	: Polikarbonat
PE-g-MA	:Maleik Anhidrit aşılınmış Polietilen
PET	: Polietilen Tereftalat
PEx	:Çapraz bağlanmış Polietilen
PP	:Polipropilen
PPRc	:Polipropilen Random Kopolimeri
PS	: Polistiren
PU	: Poliüretan
SEBS	: Stiren Etilen Bütillen Stiren
SBS	: Stiren Bütadien Stiren
Tg	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tonset	:Isıl Bozunma Başlangıç Sıcaklığı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

REAKTİF EKSTRÜZYON YÖNTEMİ İLE SİKLOOLEFİN KOPOLİMERLERİN MODİFİKASYONU

Murat TAMER

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Tez kapsamında, üstün fiziksel özelliklere sahip yeni nesil termoplastiklerden olan siklo-olefin kopolimerlere (COC) farklı yapıdaki vinil monomerlerin reaktif ekstrüzyon yöntemiyle aşılması ve hazırlanan modifiye kopolimerlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmalarında, peroksit tipi başlatıcıların kullanımı ile farklı yapıdaki vinil gruplu monomerlerin COC zincirine aşılması lab. ölçekli çift vidalı ekstruderde gerçekleştirildi. Elde edilen ürünlerin yapısal ve fiziksel özellikleri kimyasal ve spektroskopik analiz yöntemleri ve ısı ve mekanik testler ile analiz edilerek, monomer tipi ve oranı, başlatıcı tipi ve oranı, ekstrüzyon koşulları gibi bileşim ve proses değişkenlerinin modifiye kopolimerlerin özelliklerine etkileri incelendi.

Spektroskopik analiz yöntemi ile yapılan karakterizasyon çalışmalarında polimer matrisine farklı yapıdaki vinil gruplu monomerlerin başarılı bir şekilde aşılandığı kalitatif olarak belirlendi.

Titrasyon metoduna dayanan kantitatif analizler ile bu aşılmanın oranlarına geçilmeye çalışıldı.

Monomer miktarının ve başlatıcı konsantrasyonunun artması ile aşılma etkinliğinin yükseldiği gözlemlendi. Numunelerin yüzey temas açısı yöntemi ile elde edilen

sonuçlarına bakıldığında diğer yöntemlerle elde edilen değerler ile uyum içerisinde olduğu saf haldeki 102,5°'lik temas açısına sahip olan sikloolefin kopolimerine göre polaritenin arttığı görüldü. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) analizi ile yapıya katılan monomerin polimerin hangi bölgesine aşılandığı bulunmaya çalışıldı, ancak yeterli hassaslıkta değerlendirmeler yapılamadı. Son olarak viskozimetre ölçümleriyle yapılan işlem sonucu polimerin molekül ağırlığının önemli ölçüde değişmediği belirlendi.

Çalışmalarda elde edilen % 1,7 aşılanma oranı kısa süreli bir sistemde elde edilebilecek iyi bir değere sahip olduğu için çalışmanın başarılı olduğu dşnlmektedir. Tüm bu çıktılara bakarak, hazırlanan fonksiyonel sikloolefin kopolimer (COC)'lerin COC esaslı polimerik harman ve kompozitlerin üretiminde matris ve/veya uyumlaştırıcı olarak kullanılabilereği sonucuna varılmıştır.

Aralık 2015, 99Sayfa.

Anahtar kelimeler: Reaktif Ekstrüzyon, Sikloolefin kopolimer, Aşılama

SUMMARY

M.Sc. THESIS

MODIFICATION OF CYCLOOLEFIN COPOLYMERS BY REACTIVE EXTRUSION METHOD

Murat TAMER

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Chemical Engineering Department

Supervisor : Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ

In the scope of thesis study, it was studied on the subjects of grafting of various vinyl monomers onto the cyclic-olefin copolymer which are considered as the novel type thermoplastics by reactive extrusion methods and investigation of structural and physical properties of modified copolymers.

Reactive grafting of various types of vinyl monomers onto the COC structure was performed in a laboratory scale twin screw extruder by using of different types of peroxide initiators. Structural and physical properties of modified products were quantified by the chemical and spectroscopic analyses, thermal and mechanical tests. Thus, the effects of compositional and processing variations such as type and amount of monomer and initiator and extrusion conditions on the properties of modified copolymers.

By characterization studies based on spectroscopic methods, it was qualitatively specified that vinyl groups which have different chemical structures were grafted on the polymer matrix successfully.

With quantitative analyses based on titration method, it was tried to determine grafting ratio of samples prepared by reactive extrusion method. Increasing amount of monomer and initiator concentration resulted in an increase on the grafting ratio. When the samples' contact angle and wetting properties specified by surface contact angle analysis are compared with results obtained other methods, it can be seen that they are

in good agreement and the polarities of the processed samples were higher than pure cycloolefin copolymer surface polarity value which is $102,5^\circ$. Also, studies were carried out to find where the monomer is grafted on polymer structure by using NMR spectroscopy analysis. However, it couldn't be determined. By measuring viscosities of samples processed by thermal and chemical treatments, it was concluded that polymer molecular weight was not altered substantially.

This study is considered as successful since 1.7% grafting ratio is achieved in a relatively fast process. Considering all the outputs of this study, it is thought that functional cycloolefin copolymers modified can be used to produce COC based polymeric blends and composites as compatibilizers and/or matrix.

December 2015,99 Pages.

Keywords: Reactiveextrusion, Cycloolefin copolymer, Grafting

1. GİRİŞ

Tez kapsamında üstün fiziksel özelliklere sahip yeni nesil termoplastiklerden olan sikloolefin kopolimerlere (COC) farklı yapıdaki vinil monomerlerin reaktif ekstrüzyon yöntemiyle aşılması ve hazırlanan modifiye kopolimerlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Farklı tip ve özellikteki polimerlerin, dolgu ve katkıların karışımından oluşan polimer harman, kompozit ve kompaundların otomotiv plastikleri, elyaflar ve diğer tekstil ürünleri ve ambalaj filmleri gibi birçok farklı sektörde geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Özellikle son yıllarda gerek fonksiyonel katkılar gerekse yapısal özellikleri düzenlenmiş yeni polimer ve kopolimerlerin üretimi konusundaki gelişmeler ışığında, plastik sektöründeki hammadde çeşitliliği ve özel uygulama alanları için fiziksel özellikleri öngörülebilir, mikro ya da nano boyutlu bir veya birkaç dolguyu ve/veya farklı yapıdaki birkaç polimer ve katkıyı birlikte içeren, ara-ürün formunda polimer karışımlarının hazırlanması çalışmaları hızla yaygınlaşmaktadır. Bu alanda, termoplastik polimerlerin kullanıldığı uygulamalarda karşılaşılan en önemli zorluklar; karışım homojenliğinin, dağılım ve korunum (yeniden topaklanmanın önlenmesi) etkinliğinin sağlanamaması ve buna bağlı olarak düşük maliyetli ve hızlı üretim yöntemleri ile ürünlerin fiziksel özelliklerinde iyileşmeler elde edilememesidir.

Plastik sektöründe kullanımı olan harman ve kompozitlerin formülasyonlarında son üründe istenilen fiziksel özelliklere bağlı olarak çok çeşitli termoplastikler [örn. poliolefinler, poliamidler (PA), poliesterler (PET, PBT vs.), polistiren (PS), polikarbonat (PC), poliakrilatlar, poliüretanlar (PU), elastomerik kopolimer ve terpolimerler (örn. EPDM, SBS, SEBS, poliolefinelastomerler vs.) gibi] ve farklı kimyasal yapı, tanecik şekli, büyüklüğü ve geometrisi gibi özelliklere sahip dolgular [örn. kil, kalsit, talk, silika gibi doğal mineraller ve mineral-benzeri sentetik inorganikler, karbon siyahı, cam elyaf, karbon elyaf, polimer elyaf, mineral elyaf ve lignoselülozik elyaf gibi sürekli ya da kırık elyaflar vs.] ve yardımcı bileşikler [plastikleştiriciler, kaydırıcılar, proses yardımcıları, yanma geciktiriciler, antioksidanlar, ısı stabilizörleri ve pigmentler vs.] kullanılmaktadır. Bu malzemelerde farklı kimyasal yapılara sahip bileşenlerin kullanılması ve bu bileşenlerin polaritelerinin farklı olması nedeniyle “polimer-polimer” ve “polimer-dolgu” etkileşimleri zayıftır. Özellikle poliolefinler gibi apolar yapıları termoplastiklerin kullanıldığı uyumsuz harmanlarda bileşenler arası ara-yüzey gerilimlerinin düşürülmesi yoluyla makro ölçekte kısmen

uyumluluğun sağlanması ya da kompozitlerde takviye bileşeninin matris yapı içinde yüksek oranda dağıtılabilmesi ve polimer-dolgu etkileşiminin sağlanarak ürünlerin fiziksel özelliklerinin iyileştirilebilmesi için polar grup içeren yardımcı bileşiklerin ve/veya polimerlerin uyumlaştırıcı olarak kullanımları teknik bir zorunluluktur.

Termoplastiklerin reaktif ekstrüzyon yöntemi ile kimyasal modifikasyonları uzun yıllardır endüstriyel uygulamalar ve yeni ürün geliştirme çalışmaları açısından önemli araştırma alanlarından birisidir. Endüstriyel olarak en çok kullanılan termoplastik grubu olan poliolefinlerin düşük adhezyon ve polar polimerler, dolgu ve katkılarla uyumsuzluğunu gidermek amacıyla özellikle polietilen ve polipropilene farklı kimyasal yapılara sahip monomer aşılması ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur. Fonksiyonel poliolefinlerineldesi; α -olefinlerin fonksiyonel monomerler ile doğrudan kopolimerizasyonu ya da poliolefinlerin ikincil kimyasal reaksiyonlarla modifikasyonu şeklinde gerçekleştirilmektedir. Doğrudan polimerizasyon yönteminde fonksiyonel monomerlerin polimerizasyon katalizörünü zehirlenmesi proste karşılaşılan en büyük sorunlardan biridir. 1960'lı yıllardan itibaren geliştirilen reaktif ekstrüzyon yöntemi ile akrilik asit, metakrilik asit, maleik asit gibi polar monomerler poliolefinlere aşılanabilmektedir.

Son yıllarda, polimer sentez -ve özellikle katalizör- teknolojisindeki gelişmeler ışığında, bilinen ticari termoplastiklerden daha üstün fiziksel özelliklere sahip, özel uygulama alanlarında kullanımı hedeflenen yeni tip polimer/kopolimerler (örn: sindiyotaktik polistiren, likit kristal polimerler vs.) geliştirilmektedir. Bu gruptaki termoplastiklerin en yeni üyelerinden biri poliolefinlerin halkalı yapılar içeren kopolimerleridir.

Sikloolefin kopolimerler, farklı oranlardaki etilen ve norbornen monomerlerinin kopolimerleştirilmesiyle üretilen, ısıl ve mekanik özellikleri bakımından mühendislik termoplastikleri ile benzer özelliklere sahip, ekstrüzyon, enjeksiyon gibi eriyik şekillendirme süreçleri ile kolaylıkla şekillendirilebilme avantajları olan amorf termoplastiklerdir. Fakat kimyasal yapıları nedeniyle; poliolefinlerin sahip olduğu "apolar yapı", "diğer termoplastiklerle uyumsuzluk" gibi yapısal dezavantajları da bulunmaktadır. Bu nedenle COC esaslı harman ve kompozitler gibi çok bileşenli malzemelerde "polimer-polimer" ve "polimer-dolgu" güçlü ara-yüzey etkileşimleri sağlanamamaktadır. COC esaslı harman ve kompozitlerde, kuvvetli ara-yüzey etkileşimlerinin sağlanması için, poliolefin grubu diğer termoplastiklerde kullanılan ve etkinlikleri bilinen uyumlaştırıcıların da (örn. PE-g-MA, PE-co-GMA, iyonomerler vs.) başarı sağlamadığı gözlenmektedir. Bu nedenle, COC esaslı çok bileşenli malzemelerde yapısal ve fiziksel kusurlara yol açan etkilerin ortadan kaldırılması amacıyla uyumlaştırıcı olarak kullanılabilir ve matris ile benzer yapıda fonksiyonel polimerlere veya uyumlaştırıcıya ihtiyaç duymadan matris olarak kullanılabilir polimerlere gereksinim vardır.

Endüstriyel kullanımları bilinen, farklı norbornen içeriğine sahip ticari COC'ler mevcut olmasına rağmen, fonksiyonel grup içeren herhangi bir modifiye COC bulunmamaktadır. Literatürde COC'lerin modifikasyonu konusunda yapılmış birkaç

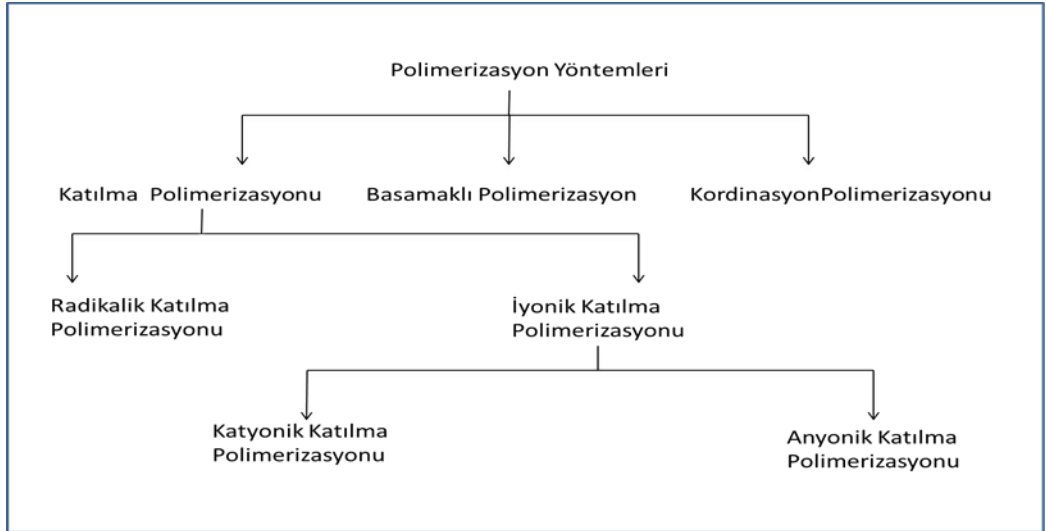
Çalışma da, genellikle film olarak şekillendirilmiş son ürünlerin fiziksel yöntemlerle (plazma, yüksek enerjili ışınlar vs.) yüzey fonksiyonelleştirilmesi konusundadır. Bu nedenle, tez çalışmalarının en özgün yanı; farklı yapıdaki vinil gruplu fonksiyonel kopolimerlerin kimyasal reaksiyonla COC zincirine aşılanması yöntemiyle modifiye kopolimerlerin hazırlanmasıyla hem farklı yapıda yeni kopolimerlerin üretilecek hem de COC esaslı çok bileşenli malzemelerde kullanım potansiyelleri açısından önemli teknik bilgiler elde edilecek olmasıdır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERLERİN SENTEZİ

Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri sonucu polimere dönüşür ve bu olaya polimerizasyon (polimerleşme) denir. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) adı altında ikiye ayrılır.

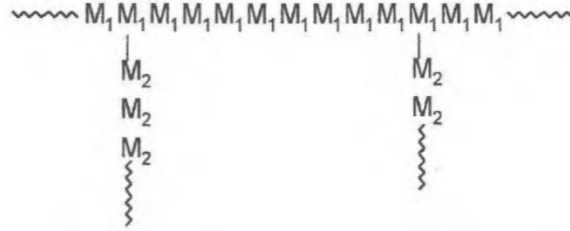
Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler, Şekil 2.1’de toplu olarak verilmiştir. Şekilde verilen yöntemler çoğaltılabilir ya da alt gruplara ayrılabilir. Halka açılması polimerizasyonu, ara yüzey polimerizasyonu, elektro-polimerizasyon bunlardan birkaçıdır. Uygulama tekniği açısından farklılık gösteren bu polimerizasyon yöntemleri ilerleyiş biçimi açısından basamaklı ya da katılma polimerizasyonu yöntemine uygun olarak gelişir. Örneğin elektrokimyasal polimerizasyon, elektrolizle başlatılan ve radikalik veya iyonik karakterde yürüyen katılma polimerizasyonudur. Ara yüzey polimerizasyonu ise basamaklı polimerizasyondur [1].



Şekil 2.1: Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri [1].

2.2. AŞI KOPOLİMERLER

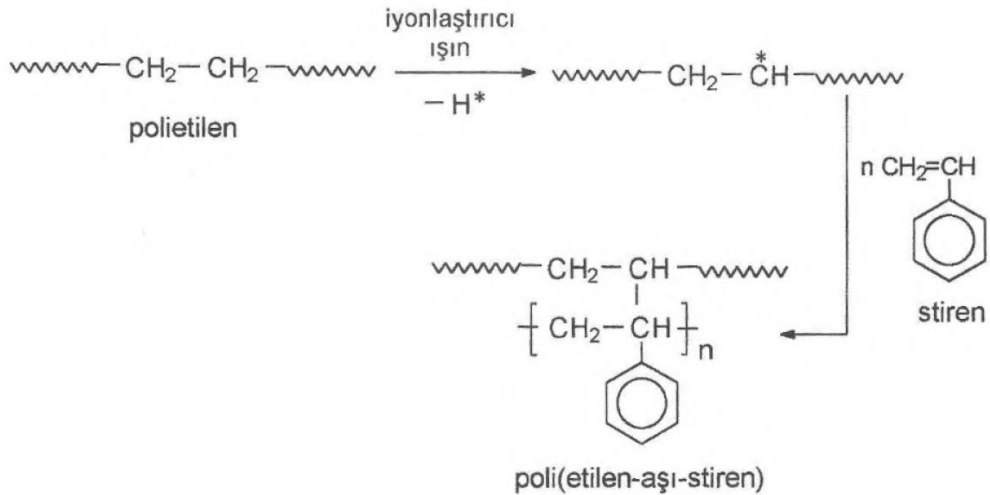
Aşı kopolimerlerde bir homopolimerik zincir, diğer tür homopolimerik zincirle yan dal verecek şekilde birleşmiştir.



Şekil 2.2:Aşı kopolimer [1].

İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar. Bu nedenle aşı kopolimer elde edilebilmesi için bir polimer zinciri üzerinde bir yerde aktif merkez oluşturmak ve buradan başka tür bir monomerin polimerizasyonunu sağlamak gerekir.

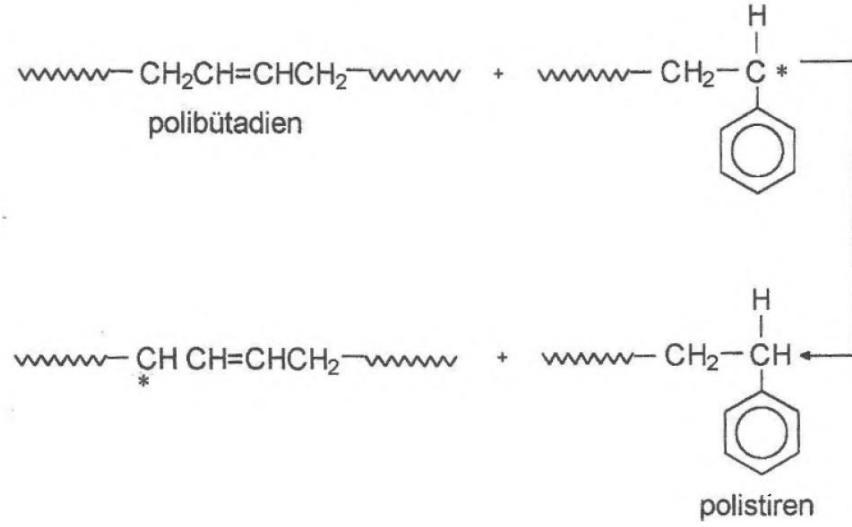
i) Örneğin; çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer başka bir monomer yanında iyonlaştırıcı ya da ultraviyole ışınlar ile etkileştirilirse aşı kopolimer verebilir. Poli(etilen-aşı-stiren) kopolimeri bu yöntemle elde edilebilir. Polietilen zincirleri üzerinden ışın etkisiyle hidrojen kopması sonucu oluşan polimerik radikallere ortamda bulunan stiren moleküllerinin artarda katılmasıyla polimerizasyon ilerler.



Şekil 2.3:Poli(etilen-aşı-stiren) kopolimeri eldesi[1].

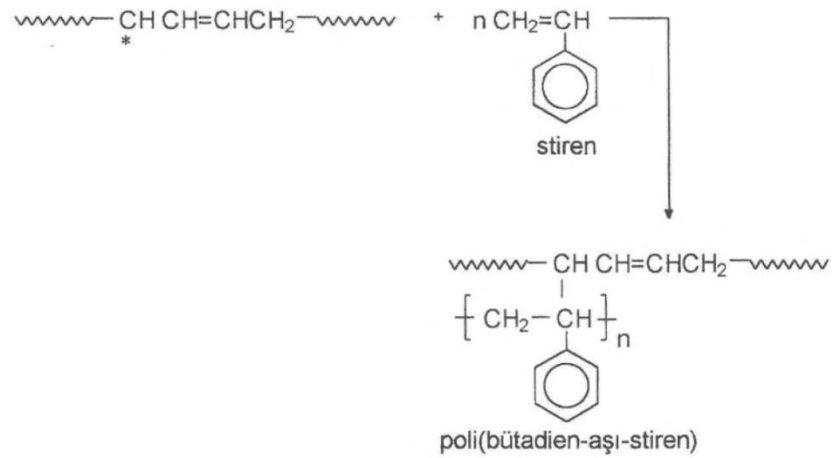
Bu yöntemde, polimerizasyon ortamında çoğu kez aşılana monomerin homopolimeri de oluşur.

ii) Radikalik katılma polimerizasyonunun yürüdüğü bir ortamda diğer tür bir polimer de varsa, polimere zincir transfer tepkimeleri sonucu bu polimerin zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Polibütadienin bulunduğu bir ortamda stiren polimerizasyonu gerçekleştirilirse, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar.



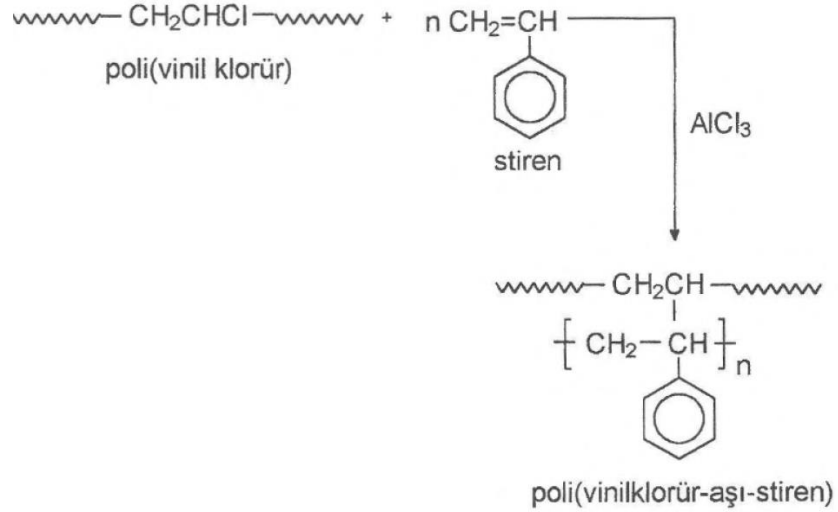
Şekil 2.4: Polibütadien İçerisinde Radikalik Bölgeler Oluşturulması [1].

Daha sonra bu aktif merkezlere stirenin katılması ile poli(bütadien-aşı-stiren) elde edilir.



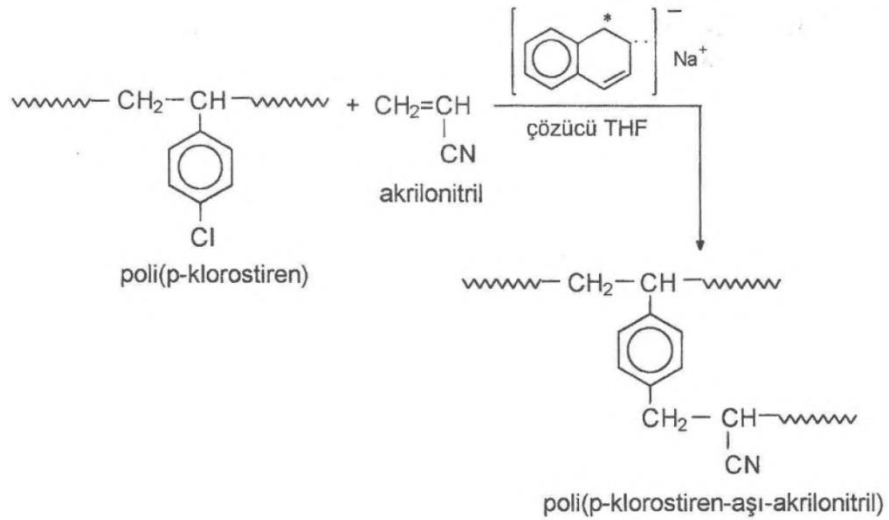
Şekil 2.5: Stiren Aşılantı Polibütadien Eldesi [1].

iii) İzobütülen ve bütadienin aşılı kopolimeri katyonik yolla elde edilebilir. Benzer şekilde stiren, poli(vinil klorür) üzerine $AlCl_3$ ile aşılabilir.



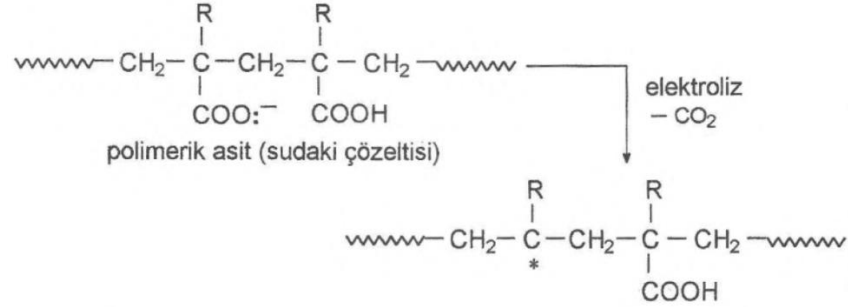
Şekil 2.6:Stiren Aşılanmış Polivinil Klorür Eldesi

iv) Poli(p-klorostiren-aşı-akrilonitril) kopolimeri, akrilonitrilin poli(p-klorostiren) üzerine anyonik polimerizasyon yöntemiyle aşılmasıyla elde edilebilir. Anyonik başlatıcı sodyum naftalin ve çözücü tetrahidrofurandır (THF).



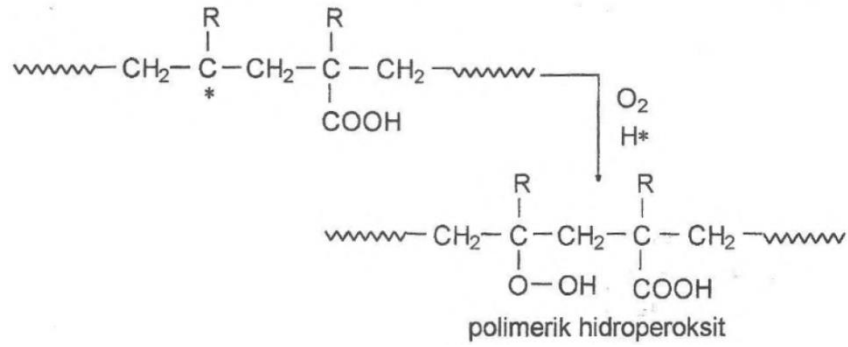
Şekil 2.7:Akrilonitril Aşılanmış Poli(p-klorostiren) Eldesi[1].

v) Elektrokimyasal yöntemlerle de aşırı kopolimer elde edilebilir. Poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit) gibi polimerik asitlerin sulu çözeltileri elektroliz edilirse (Kolbe elektrolizi), CO_2 çıkışıyla polimerik asit zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşur.



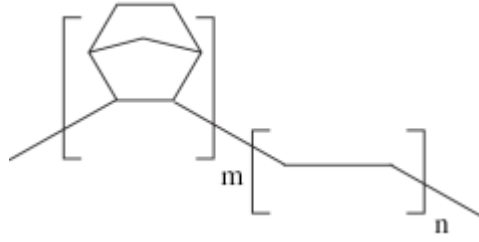
Şekil 2.8: Polimerik Asitler Üzerinde Aktif Merkezler Oluşturulması[1].

Ortamdaki O_2 ve H^* varlığında ileri tepkimelerle hidroperoksitler oluşur.



Şekil 2.9: Polimerik Hidroperoksit Eldesi[1].

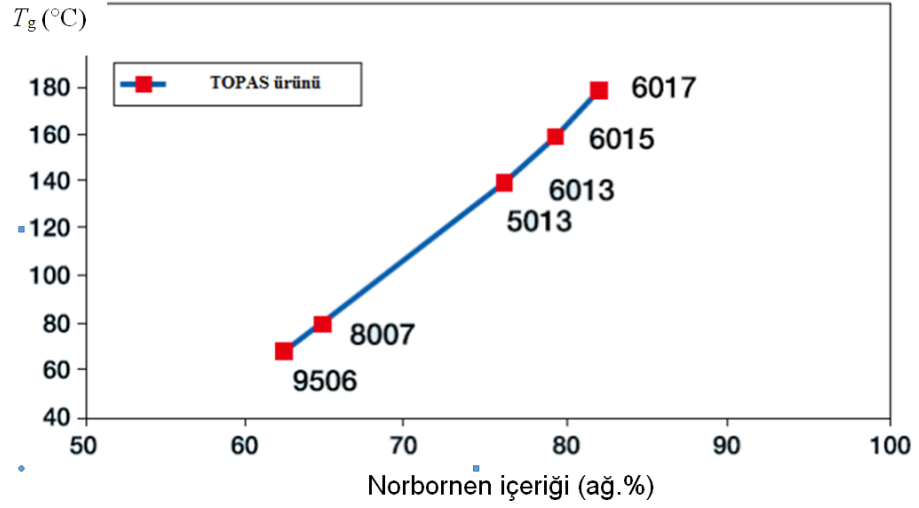
Hidroperoksit grupları içeren bu polimerin bir monomer (M) yanında ısıtılması sonucu aşırı kopolimer elde edilir.



Şekil 2.11: Sikloolefin kopolimerin kimyasal yapısı [2].

Sikloolefin kopolimerleri, poliolefin sentezinde, özellikle metallocene katalizörlerin kullanımıyla üretilen moleküler yapısı düzenlenmiş yeni nesil poliolefinlerin üretim teknolojisi ile birlikte geliştirilmiş yeni polimerlerdendir. COC sentezi ilk olarak Kaminsky tarafından çalışılmış ve yayınlanmıştır [3]. Sikloolefin teknolojisi konusundaki öncü çalışmalarda, polinorbornen yapısında, yani tamamen sikloolefin gruplarından oluşan bir poliolefinin erime sıcaklığının 600 °C'nin üzerinde olduğu belirtilmiştir [4]. Fakat yeni nesil bu malzemeler, işlenebilirlik özelliğine de sahip olmaları amacıyla sikloolefin homopolimer yapıdan çok etilen, propilen gibi monomerlerle birlikte kopolimerler olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır. Şekil 2.12'de TOPAS marka ticari COC'lerin yapılarındaki norbornen oranına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıklarının değişimleri verilmiştir [5].

COC'ler, bilinen ticari poliolefin homopolimer (HDPE, LDPE, LLDPE, PP, PEx vs.) ve kopolimerlerde (PPRc, aşılı poliolefinler vs.) görülmeyen; mükemmel şeffaflık, düşük nem içeriği ve dayanımı, üstün mekanik dayanım ve boyutsal kararlılık, yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve yüksek ısıl bozunma sıcaklığı gibi birçok üstün fiziksel özelliğe sahiptir. COC'lerin amorf yapılı ve oldukça şeffaf olmaları, ayrıca yoğunluğunun cam yoğunluğunun yaklaşık yarısı olması ve yine cama oranla yüksek kırılma dayanımı nedeniyle optik amaçlı kullanımları oldukça yaygındır. Örneğin; lenslerde, veri depolama araçlarının (CD, VCD) üretiminde, LCD (liquid crystal display) ekranların dijital ışıklı pano/panellerinde, optik filmlerde vs. özel kullanıma sahiptir. Ayrıca, gıda ambalaj malzemelerinde, medikal ve diğer elektronik cihazların bazı parçalarında da kullanılmaktadır. Yüksek ısıl dayanımları nedeniyle, COC'den üretilen parçalara, ısı (otoklavlama) ve radyasyon ile sterilizasyon da yapılabilmektedir [5].



Şekil 2.12: TOPAS ürünü farklı tip ticari COC'lerin norbornen içeriğine göre camsı geçiş sıcaklığının değişimi [www.topas.com].



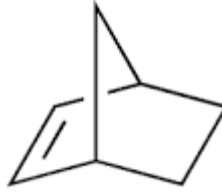
Şekil 2.13: Ticari TOPAS® Siklo-olefin kopolimer (COC) örnekleri [www.topas.com].

2.3.1. Kimyasal Yapısı

2.3.1.1. Monomerler

COC'lerin yapısındaki düz zincirli monomer olarak en yaygın olarak kullanılan bileşik etilendir. Alternatif olarak alfa-olefinlerde kullanılabilir. COC'leri diğer ticari termoplastiklerden ayıran özellikleri ise yapılarındaki çift halkalı (*bi-cyclic*) monomerlerdir. Çift halkalı monomer olarak norbornen ve disiklopentadien kullanılabilir olsa da ticari uygulamalarda tercih edilen bileşik norbornendir.

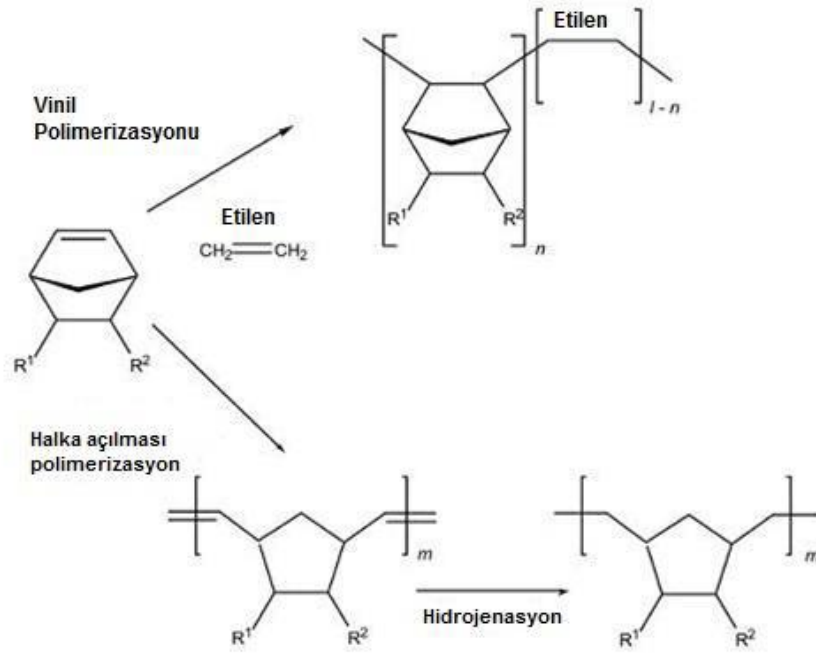
Norbornen bir adet çift bağı bulunan altı karbonlu ve köprülü yapıdaki halkalı monomer olarak tanımlanabilir (Şekil 2.14). Halka üzerindeki köprü çift bağı ekstra uzamasını sağlar ve çift bağı kopolimerizasyon reaksiyonları için oldukça reaktif hale getirir. Renksiz ya da beyaz renkteki kendine has kokuya sahip olan norbornen 46 °C'nin üstünde düşük viskoziteli bir sıvı halini alır. Alifatik ve aromatik çözücülerde kolaylıkla çözünebilmektedir [6].



Şekil 2.14:Norbornenin kimyasal yapısı

2.3.1.2. COC'nin elde edilme yöntemleri

Siklo-olefin kopolimerlerin eldesi için iki yöntem bulunmaktadır. Bunlar vinil kopolimerizasyon yöntemi ve halka açılması kopolimerizasyon yöntemleridir. Vinil kopolimerizasyonu yönteminde, halkalı ve lineer yapıdaki monomerlerin kopolimerizasyonu yapılır. Kopolimerizasyon reaksiyonunun katalizörü olarak nikel, alüminyum, kobalt gibi metaller içeren bileşikler kullanılır ve reaksiyon halkadaki çifte bağı açılmasıyla birlikte radikalik mekanizmaya göre ilerler. Diğer yöntemde ise, halkalı yapının çifte bağları açılarak oluşan beş karbonlu yapı etilen gruplarına bağlanır. Daha sonra etilen yapıları hidrojenasyon yapılarak doyurulur ve siklo-olefin kopolimer yapısı elde edilir. Halka açılması kopolimerizasyonu yönteminde tungsten, molibden ya da metal hali ve oksitleri katalizör olarak kullanılabilir. Şekil 2.15'de bu iki yöntem şematize edilmiştir [6].



Şekil 2.15: COC'lerin elde edilme yöntemleri.

2.3.3. COC'lerin özellikleri

2.3.3.1. Fiziksel özellikleri

COC'lerinin yapısındaki halkalı bloklar bu kopolimerlerin düz zincirli poliolefin kopolimerlere oranla yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmalarına neden olur. Kopolimerdeki halkalı yapıların oranlarının istendiği gibi ayarlanarak isteğe uygun şartlarda COC üretilebilmesi de bu kopolimerlerin bir diğer avantajıdır. Dört farklı gruptaki bütün COC'ler farklı türde halkalı yapılar içerse de, birçok fiziksel özellik bakımından yaklaşık aynı performansa sahiptirler. Tablo 2.1'de dört sınıfa ait COC'lerden farklı oranlarda norbornen içerenlerinin bazı fiziksel özellikleri özetlenmiştir [6].

Tablo 2.1:Siklo olefin kopolimerlerin bazı fiziksel özellikleri

COC	THD (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Işık geçirgenliği (%)	Refraktif indeks
A1	60	1.02	91	1.54
A2	70	1.02	91	1.54
A3	95	1.03	90	1.54
A4	115	1.04	90	1.54
A5	135	1.04	90	1.54
A6	120	1.04	90	1.54
B1	123	1.01	92	1.525
B2	122	1.01	92	1.53
B3	99	1.01	92	1.53
C2	162	1.08	92	1.51
C3	162	1.08	92	1.51
D1	75	1.02	92	-
D3	150	1.02	92	-
D4	130	1.02	93	1.53
D5	170	1.02	92	-

2.3.3.2 Mekanik Özellikleri

COC'lerin mekanik özellikleri kopolimerin yapısına göre oldukça değişiklik gösterir. Yapısal olarak benzer olan A ve D gurubu COC'lerde temel farklanma halkalı yapının oranından, B gurubu kopolimerlerde ise yapıdaki dallanma miktarlarından kaynaklanmaktadır. A grubu COC'ler için yapıdaki halkalı monomer oranındaki artış kopma uzamasını ve darbe dayanımını düşürürken, çekme dayanımı ve modül değerini artırır. B gurubu COC'ler içinse yapıdaki dallanma kopma uzamasını düşürürken modüldeğerini artırmaktadır. Tablo 2.2'de tüm COC gurupları için bazı mekanik özellik değerleri verilmiştir[6].

Tablo 2.2: Sikloolefin kopolimerlerin bazı mekanik özellikleri

COC	Çekme Dayanımı	Bükülme Modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)	Darbe dayanımı (J/m ²)
A1	50	2400	100	45
A2	60	2500	60	35
A3	60	2700	3	25
A4	60	3000	3	25
A5	60	3200	3	25
A6	60	3200	3	25
B1	60	2100	40	23
B2	72	2500	10	20
B3	53	2100	60	19
C2	75	3000	15	8
C3	75	3000	15	7
D1	63	2600	4.5	20
D2	63	2900	2.7	15
D3	60	3000	2.5	15
D4	46	3200	1.7	13
D5	58	3000	2.4	15

2.3.3.3. Isıl özellikleri

Benzer yapıda olan A ve D gurubu COC'lerde, T_g değeri artan norbornen miktarı ile doğrusal olarak artmaktadır. B ve C gurubu COC'ler içinse T_g , yapıdaki dallanma miktarlarının farklanması ve halkalı yapının oranından etkilenir. En yüksek T_g değeri C sınıfı COC'lerde görülür. Bütün COC guruplarının ısıl bozunma başlangıç sıcaklıkları (T_{onset}) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 2.3'de verilmiştir [6].

Tablo 2.3:Siklo olefin kopolimerlerin T_g ve T_{onset} sıcaklıkları

COC	T_g ($^{\circ}C$)	T_{onset} ($^{\circ}C$)
A1	70	413
A2	80	416
A3	105	417
A4	129	-
A5	145	-
A6	139	-
B1	138	415
B2	139	407
B3	105	424
C2	171	-
C3	176	404
D1	83	412
D3	162	422
D4	137	417
D5	177	419

2.4. REAKTİF EKSTRÜZYON

Yüksek performanslı plastik malzemelere talep giderek arttığı için son yıllarda plastik endüstrisi çok hızlı bir şekilde gelişmektedir. Polimerler için sürekli akış reaktörü gibi olan ekstruderlerin polimerizasyon ve polimer modifikasyonu uygulamalarında kullanımı yüksek oranda ilgi görmektedir.

Basit anlamıyla ekstruderler polimerleri eriterek homojenizasyonunu sağlayıp çıkış bölümüne sürükleyen cihazlardır. Son yıllarda yüksek performanslı polimerlerin uygulamalarında yükselen bir ilgi olduğu için polimerlerin araştırma geliştirme (Ar-Ge) çalışmalarına yönelimde artış göstermiştir. Yeni tür polimerlerin sentezleri ve ticari olarak endüstriye girmesi azalmıştır. Polimer araştırmacıları yeni polimerler bulmanın peşinden gitmektense var olan plastiklerin eksikliklerini gidermeye yönelmişlerdir. Bunun için genellikle modifikasyon, reaktif harmanlama gibi yöntemler tercih edilmektedir.

Polimer modifikasyonu sonucu ürünlerin termal stabilite, mekanik, optiksel, adhezyon ve bozunma gibi özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır.

Reaktif ekstrüzyon iki işlemin bir arada yapıldığı bir prosestir.

- 1) Polimerik makromoleküllerin oluşturulması veya modifikasyon reaksiyonun gerçekleştirilmesi.
- 2) İstenilen plastik şeklinin son ürün olarak şekillendirilmesi

Klasik bir reaktif ekstrüzyon prosesinde reaktantlar ekstrüdere besleme bölümünden toplu olarak beslenebildiği gibi likit ve gaz reaktantların ekstruderin farklı bölgelerinden beslendiği spesifik çalışmalarda mevcuttur.

Kesikli bir reaktörde gerçekleştirilen polimerizasyonda ciddi oranda viskozite yükselmesi gerçekleşmektedir. Bu yükselme ısı ve kütle transferini kontrol edilemez hale getirmektedir. Ekstruderler böyle uygulamalarda ısı ve kütle transferi problemleri gibi temel sorunların çözülmesinde iyi bir alternatif olarak görülmektedir [7].

2.4.1.Reaksiyon Tipleri

Monomerler ve polimerler üzerine yapılan genel reaksiyon tipleri;

Monomerlerin veya oligomerlerin serbest radikal katılması, anyonik, katyonik, kondenzasyon ve koordinasyon polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesi, kontrollü degradasyon ve polimerlerin çapraz bağlanması (genellikle poliolefinler), yaygın polimerlerin fonksiyonelleştirilmesi gibi birçok çalışma mevcut olup bazı bilinen çalışmalar Tablo 2.4 'de gösterilmiştir [7].

Tablo 2.4: Bazı Ticari Polimerlerin Elde Edilme Reaksiyonları

Reaksiyon Tipi	Reaktantlar	Ürünler
Katılma	Polyol + Diizosiyanat +Aromatik Diamin	Poliüretan
Kondenzasyon	Bis(hidroksibütil) tereftalat	PET
Serbest radikal Polimerizasyonu	Stiren + Akrilonitril	SAN
Aşılama	Polietilen + Maleik Anhidrit	PE-g-MA
İyonik polimerizasyon	Kaprolaktam	Naylon 6
AnyonikKopolimerizasyon	1,3-dien + aromatikvinil bileşiği	1,3-dien ve aromatikvinil bileşiği blok kopolimeri
Hidroliz	Poliüretan atık	Polyol, aminler

2.4.2. Reaktif Ekstrüzyon Avantajları

Fonksiyonel monomer ya da kopolimerlerin reaktif ekstrüzyon yöntemi ile aşılmasının başlıca avantajları;

- Çözücü kullanılmaması,
- Sürekli bir proses olması,
- Reaksiyon süresinin kısa olması,
- Yüksek altyapı / proses maliyeti gerektirmemesi,
- Yüksek kapasitede ürün elde edilebilmesi olarak sıralanabilir [7].

2.4.3. Reaktif Ekstrüzyon Dezavantajları

- Reaktif ekstrüzyonda, polimer eriyiği elde etmek için yüksek sıcaklıklara çıkılması bunun sonucu olarak monomer ve/veya başlatıcının ortamdan reaksiyona girmeden uzaklaşması
- Bu sıcaklıklarda bozunma (degradasyon), çapraz bağlanma ya da yan ürünlerin oluşması

Polimerin bozunmasını önlemek için eriyik sıcaklığı, polimerin erime sıcaklığının çok üzerinde olmamalıdır. Yüksek sıcaklıkların aşılama etkinliği üzerine bir olumsuz etkisi de radikal başlatıcının etkinliğini değiştirmesidir.

Reaktif ekstrüzyon yönteminde “aşılama etkinliği” ve “aşılama verimi” eş anlamlı terimlerdir.

Aşılama veriminin yüksek tutulabilmesi için reaksiyonun yan reaksiyonlara yönlenmesinin engellenmesi gereklidir[7].

Genel olarak termoplastiklerin reaktif ekstrüzyonu sırasında karşılaşılan yan reaksiyonlar;

- 1) Oluşan polimer moleküllerinin kendi aralarında çapraz bağlanmaya yönelmesi
- 2) Başlatıcıların polimer moleküllerini parçalayarak zincir ayrılmasına sebep olması
- 3) Monomerlerin kendi aralarında homopolimerleşmesi [7].

2.4.4. Parametreler

Proses sürecinde reaksiyonun istenilen yönde devam etmesini sağlamak için başlıca dikkat edilmesi gereken parametreler;

- **Karıştırma etkinliği**

Reaksiyonların başarılı sonuçlar verebilmesi için polimer matrisi ile başlatıcı ve monomerlerin etkin bir biçimde karışması gerekmektedir. Karıştırma etkinliği tanım olarak bölgesel reaktankonsantrasyonunu ifade etmektedir. Aynı zamanda vida dizaynı, eriyik sıcaklığı basınç, reolojik özellikler ve polimer içinde monomer ve başlatıcının çözünürlüğünün fonksiyonudur.

- **Sıcaklık**

Sıcaklığın çok yüksek olması polimerlerin degradasyonuna ve başlatıcının yarı ömrünün düşmesine, düşük olması ise eriyiğin iyi karışmamasına neden olacağından aşılama veriminin düşük kalmasına sebep olur.

- **Ekstrüderde Kalma Süresi**

Reaksiyonda malzemelerin besleme-çıkış üniteleri arasındaki geçen zamandır. Etkileyen parametreler vida hızı, vida dizaynı, ekstrüder uzunluğu/kovan yarıçapı (L/D)'dir.

- **Vent çıkışı**

Polimer eriyiğinden ortamda kalan monomer, solvent, çözücü ve koagent gibi ürünlerin vakumlarak alındığı bölümdür.

- **Polimer Tipi**

Proses koşullarında polimerin molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı göz önünde bulundurulması gereken parametrelerdendir.

- **Monomer seçimi**

Polimer eriyiğinde monomerin çözünürlüğü, monomerin uçuculuğu, başlatıcıya karşı monomer reaktivitesi ve monomerin homopolimerizasyona yatkınlığı.

- **Başlatıcı**

Başlatıcının konsantrasyonu, yarı ömrü, uçuculuğu, toksisitesi ve monomer ve polimerdeki çözünürlüğü[7].

2.5.SİKLOOLEFİN KOPOLİMERLERİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

COC'ler genellikle mükemmel ışık geçirgenliğine, üstün mekanik özelliklere ve yüksek solvent direncine sahip malzemelerdir. Ayrıca yapıdaki norbornen ünitesinin molüne veya ağırlık oranına bağlı olarak diğer poliolefin türevleri ile kıyaslandığında oldukça yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahip polimerlerdir. Bu özellikte bu polimerlere herhangi bir fiziksel özelliğini kaybetmeden uzun süre servis ömrü sağlamaktadır. Mükemmel fiziksel özelliklerinin yanında COC'ler in en iyi özelliklerinden biride eriyikte kolay proseslenebilmeleridir.

Medikal, optik, film ve ambalajlama gibi alanlarda kullanımları mevcuttur. Ayrıca endüstriyel uygulamalar için gelecek vadeden polimerler arasındadır.

COC'nin görünür ve yakın dalga boylarındaki optik özellikleri, kırılma direnci ile birleştiğinde camdan daha üstün özelliklere sahip olmaktadır. Bu sayede özellikle hassas optik ve optiksel depolama cihazlarında kullanımlarında yoğun talep görülmektedir.

Yamazaki bu polimerlerin lens gibi optik uygulamalarda, medikal ve gıda ürünlerini paketlenmede, yarı iletken ve LCD gibi uygulamalarda hangi özelliklerinden dolayı tercih edildiğini "siklik olefin kopolimerlerinin endüstriyel uygulamaları ve bu uygulamaların geliştirilmesi" adlı çalışmasında derlemiştir[8].

Siklo olefin kopolimerlerinin saf halde incelendiği birçok basılı yayın mevcut olup farklı açılardan COC'leri değerlendirmişlerdir. Chang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yapıdaki lineer ve siklik bileşenlerin yönlendirilmesi ve bu yönlendirmelerin camsı geçiş sıcaklığı ve termal bozunma sıcaklığı gibi termal özellikleri üzerinde etkisi irdelenmiş [9], He ve arkadaşları ise COC'nin termal degradasyonu kinetik olarak incelemiştir [10]. Ayrıca diğer çalışmalarda da COC'lerin termodinamik, reolojik, gaz absorpsiyon özellikleri değerlendirilmiştir [11-12].

Sikloolefin kopolimerleriyle yapılan harman çalışmaları literatürde mevcuttur. Bunlardan biri Khanarian'ın yaptığı COC'nin farklı tip kauçuklarla mekanik özelliklerini iyileştirirken optik özelliklerinin kaybolmasının istenmediği harmanlama çalışmasıdır. Bu çalışmada da elastomerlerin COC matrisi içerisindeki oldukça küçük partikül boyutlarında ve iyi dağılımda olması gerektiği söylenmiş ancak elastomerlerin enerjii absorplayıcı bir merkez gibi davranarak mekanik özellikleri iyileştirebilmesi içinde belirli bir partikül boyutuna ihtiyaç duyduğu gibi sıkıntılardan söz edilmiştir. Ayrıca prosesleme sıcaklığında farklı yapıların iyi eşleşebilmesi için molekül ağırlıklarının yakın olması gerektiği ve elastomerlerin iyi adezyon özellik göstermesi gerektiği söylenmiştir [13]. Doshev ve arkadaşları COC ve reaktif olmayan etilen okten kopolimerlerini (EOC) harmanlamış. Hazırlanan harmanın ayrı fazlar oluşturduğunu ve karışmayan harman morfolojisine sahip olduğunu gözlemiştir [14].

Başka bir harman çalışmasında da Sahli ve arkadaşları polimerlerin baskılama işlemlerinde prosesleme koşullarının optimize edilmesi için Siklo olefin kopolimerini başka bir amorf termoplastik olan Polimetilmetakrilat (PMMA) ile harmanlamış ve reolojik özelliklerini değerlendirmiştir [15].

Literatürde karbon dolgularla ve farklı inorganik dolgularla yapılmış COC kompozit çalışmaları da bulunmaktadır. Yang ve arkadaşları TiO_2 ile kompozitler hazırlayıp termogravimetrik ve FTIR analizleri ile siklo olefin kopolimerlerinin termal oksidasyon kinetiğini incelemiştir [16]. Dorigato ve arkadaşları da polihedral oligomerik silseskuokzan ile COC'lerin nanokompozitlerini hazırlayıp bileşenlerin fiziksel özelliklerini incelemiş ve dolgu etkisini yorumlamışlardır [17]. Ou&Hsu 'nun yaptığı çalışmada da dolgu olarak silika (SiO_2) kullanılmış ve çözeltiden harmanlama yöntemine gidilmiştir. %10 dolgu oranına kadar optik özelliklerin değişmediği, yapıya dolgu girmesiyle camsı geçiş sıcaklığının, termal bozunma sıcaklıklarının yükseldiği ve saf polimere göre oksijen geçirgenliğinin iyileştiği analiz edilmiştir [18].

Çalışma grubumuz ve başka çalışma grupları tarafından yapılmış yapısal olarak farklı tipteki karbon dolgular ile COC kompozitlerinin hazırlandığı çalışmalar ve yayınlar mevcut olup, bu çalışmalarda genellikle hazırlanan son ürünlerin reolojik, mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde durulmuştur. Özellikle farklı poliolefin kopolimerlerinin dolgularla arayüzey etkileşimini artırabilmek için yapıya uyumlaştırıcı katılması ve katkıların yinede etkileşimi arttırmada etkisiz kalması bizi bu soruna çözüm oluşturmaya itmiştir [19-24].

2.6. MODİFİKASYON VE REAKTİF EKSTRÜZYON İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.6.1. Siklo-olefin Kopolimerlerinin Yüzeyinin Modifikasyonu ve Fonksiyonelleştirilmesi

COC düşük maliyet, kolay fabrikasyon ve iyi solvent dayanımına sahip bir polimerdir. Fakat hidrofobik yapısından dolayı biyoanalitik uygulamalarda bazı kısıtlamaları mevcuttur. Hidrofobik polimer yüzeyleri kan, serum, protein ve DNA gibi biyolojik akışkanlarla temas halinde bulunduğu bu tür biyolojik molekülleri adsorplar. Bu durumdatrombosis, koagülasyon ve hücre tutulması gibi sonuçların ortaya çıkmasına sebep olur. Özellikle yüzeyinin hidrofilitisini arttırmak ve protein adsorpsiyonunu düşürmek ve COC'nin hidrofobikliğinden gelen sınırlı kullanımını genişletmek için COC yüzeyine farklı modifikasyon çalışmaları yapılmaktadır. Fotograflama ile yapılan bir çalışmada COC'nin doğal haldeki 88° olan yüzey açısının 45° 'lere, protein adsorpsiyonunun ise %78 oranında düştüğü tespit edilmiştir [25,26].

Radyo frekansı kullanarak argon ve oksijenlenmiş argon plazma uygulaması ile gerçekleştirilen bir çalışmada hazırlanan örneklerin AFM ve yüzey temas açalarına

bakarak oksijenlenmiş argon plazma uygulamasının COC'nin yüzeyinin ıslanabilirliğinin daha fazla arttırdığı bulunmuştur[26].

Nitrojen plazma uygulaması ile yapılan bir çalışmada ise oksijenli ve argonlu plazma uygulamalarına göre yüzeyin hidrofilitesi nitrojenli yöntemde Bio-MEMS uygulamaları için daha fazla arttırıldığı tespit edilmiştir [27].

Benzer bir yöntemle COC'nin oksijen atmosferinde plazma uygulaması ile yüzey modifikasyonunu gerçekleştirilmiş. Sonuçlar yüzey temas açısı, AFM ve X-ışını fotoelektron spektroskopisiyle (XPS) değerlendirilmiştir. Plazma uygulamasının zamanı arttıkça C-O ve C=O polar fonksiyonel gruplarının arttığı görülmüştür [28].

Nikolova ve ark. tarafından yapılan düşük basınç mikrodalga plazma yönteminde de sonuçlar metallere adhezyonun açısından değerlendirilmiştir. Plazma yöntemindeki etkili olan iki önemli parametrenin uygulama süresi ve plazma gazının türü olarak olduğu belirtilmiştir [29].

Huang ve ark. ise plazma yönteminden farklı bir yöntem ile COC'yifonksiyonelleştirme ve kimyasal olarak modifiye etmeye gitmişlerdir. Yapılan çalışmada paladyum esaslı metalik katalizörler ile katyonik ve radikal mekanizmalara göre COC'nin çözelti ortamında bromlanması ile ilgili deneysel değişkenler incelenmiştir. Elde edilen halojenür modifiye COC'lerin yapısal karakterizasyonlarını da rapor eden bu çalışma, daha çok ana zincire aşılama -Br gruplarının, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ile -OH, COOH ve OR gruplarına dönüştürülebileceği ve bu modifiye COC'lerin elektro-optik ve medikal ürünler alanında kullanımlarının olabileceği konusunda tartışmalar içermektedir [30].

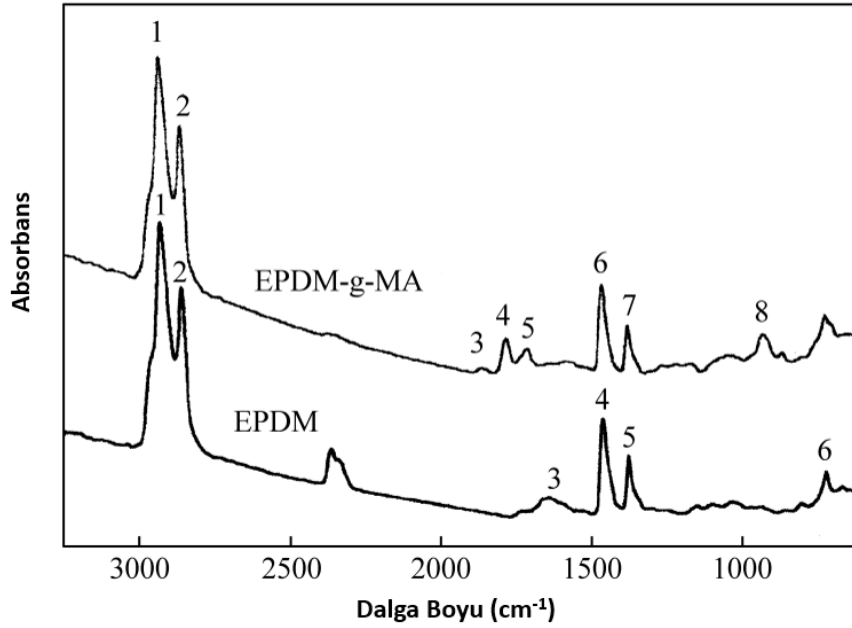
Yapılan yüzey ve fonksiyonelleştirme çalışmaları literatür çalışmalarından görüldüğü üzere kompleks teknikler ve uygulamalardır. Tekniklerin, çalışma gazlarının ve çözeltilerinin ticari boyutta dönüşümü çok zordur.

2.6.2. Halkalı Yapıdaki Kopolimerlere Eriyikte Aşılama

Elastomerik etilen-okten kopolimeri ve EPDM kauçuk gibi halkalı yapıdaki polimerlere aşılama çalışmalarına literatürde sık olarak rastlanmaktadır. Eriyik işleme ünitesi olarak çift vidalı ekstrüder kullanılmakta ve dikünil peroksit (DCP) başlatıcısı eşliğinde maleik anhidrit aşılama çalışmaları gerçekleştirilmektedir. Genellikle yapıda olabilecek değişimler lineer kısım üzerinden değerlendirilmekte ve incelemeler polietilen çalışmaları göz önünde bulundurularak yapılmaktadır. Etilen grubunun çapraz bağlanmaya ve degradasyon gibi yan reaksiyonlara yönlendiği için reaksiyon ortamına farklı katkıları (DimetilFormamit (DMF) inhibitörü gibi) ilave edilmektedir. Değişken parametreler olarak sıcaklık, başlatıcı ve monomer konsantrasyonu ve eriyik viskozitesi üzerinde durulmaktadır. Çalışmaların sonucunda "aşılama derecesinin" yüksek oranda başlatıcı ve monomer konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Fakat yüksek orandaki başlatıcı konsantrasyonu aşılama artırımının yanı sıra çapraz

bağlanmayı da beraberinde getirdiği görülmüştür. Çapraz bağlanmanın gerilim, dayanım ve kırılma gibi özelliklerinin üzerindeki etkileri incelenip değerlendirmeler yapılmıştır. Monomer konsantrasyonu açısından bakıldığında da maleik anhidrit konsantrasyonun belirli bir değerden sonra polimer matrisinde çözülmediği ve faz oluşturmaya başladığı belirtilmiştir. Sonuçların değerlendirilmesi için ise potansiyometrik titrasyon ve FTIR gibi karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır ve sonuçların kantitatif çıktıları kıyaslanmaktadır [31-32].

EPDM 'e M.A. aşılama çalışmasında özgün ve ağırlıklı olarak aşılama veriminin kantitatif ve kantitatif değerlendirmesi üzerinde durulmuş. Gravimetri, asit gruplarının titrasyonu, IR spektroskopisi karakterizasyon çalışması için yeterli hassasiyete sahip olmadığı öne sürülerek sonuçları değerlendirmek için "Multiple Reflectance FTIR" kullanılmıştır. Belirli pik değerlerinin şiddetlerini pik yüksekliğinden (derinliğinden) yola çıkarak Tablo 2.5'deki gibi gösterilmiş ve bağ yapılarının değişimi ve farkı kantitatif ve kantitatif olarak değerlendirilmiştir [33].



Şekil 2.16: EPDM ve EPDM-g-MA infraredspektrumu [33].

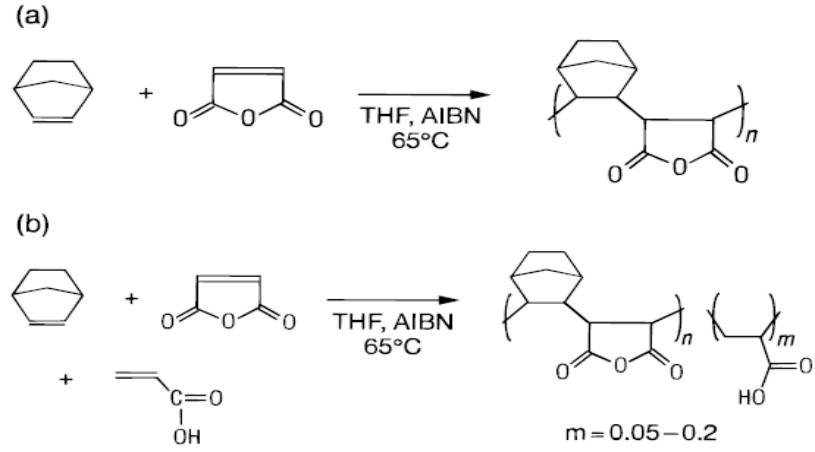
Tablo 2.5: EPDM ve EPDM-g-MA'nin karakteristik infrared bant aralıkları [33].

Band Numarası	Bant Şiddeti	Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Absorpsiyon	Gerilim tipi
EPDM				
1 ve 2	Güçlü	2925 ,2850	CH	gerilme titreşimi
3	Orta	1630	C=C	gerilme titreşimi açısal
4	Güçlü	1460	CH ₂	deformasyon açısal
5	Orta	1375	CH ₃	deformasyon açısal
6	Orta	720	CH ₂	deformasyon
EPDM-g-MA				
1 ve 2	güçlü	2925 ,2850	CH	gerilme titreşimi asimetrik
3	zayıf	1856	C=O	gerilme
4	orta	1780	C=O	simetrik gerilme
5	zayıf	1707	C=O	simetrik gerilme açısal
6	güçlü	1460	CH ₂	deformasyon açısal
7	orta	1375	CH ₃	deformasyon açısal
8	orta	922	OH	deformasyon

Ayrıca siklobüten, , -penten, heksen, hepten, okten (cis), cis ve trans büten 2 yapılarının maleik anhidritle kopolimerizasyonu incelenmiş. Olefin yapısındaki gerilme enerjilerinin ve sterik engel gibi etkilerin kopolimerleşmedeki reaktiviteyle yüksek oranda ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır [34].

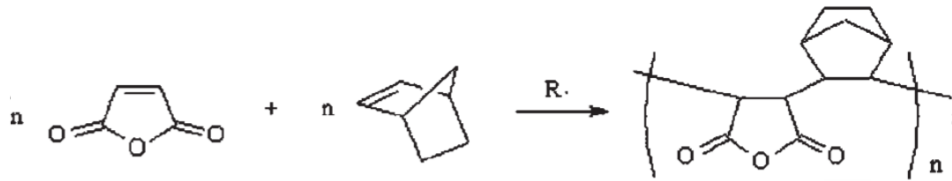
2.6.3. Norbornen Ve Türevlerinin Kopolimerizasyonu

193 nm ışık kaynağı olarak kullanılan fotolitografi gelecekte mikroelektronik cihazların fabrikasyonu için önemli bir yöntemdir. Kimyasal olarak iyileştirilmiş (amplifiye edilmiş) organik fotorezistörler 193 nm tek katman uygulamalarında kullanımı mümkün olmamaktadır. Bu yüzden son zamanlarda araştırmalar alternatif materyaller geliştirme kapsamındadır. Fotorezistör uygulamalarında sıkça kullanılan norbornen ve türevlerinin özelliklerini iyileştirebilmek için çeşitli kopolimer ve terpolimer sentezlerine gidilmektedir [35,36];

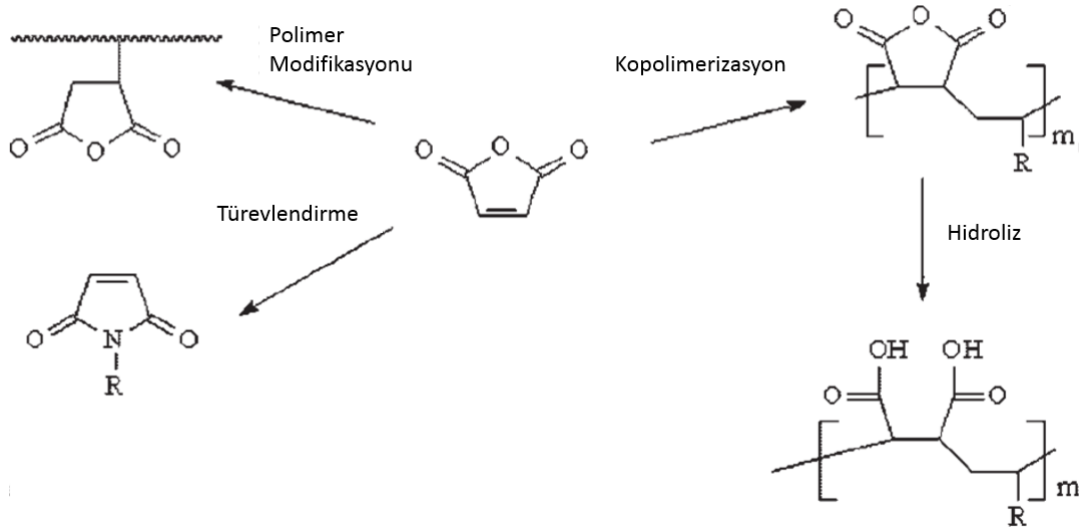


Şekil 2.17:(a)P(NB/MA) sentezi. (b) P(NB/MA/AA) terpolimer sentezi [35,36].

Kopolimerlere aşılama yaparken monomer olarak ağırlıklı maleik anhidrit tercih edilmektedir. Maleik anhidritin olefinik yapısı elektronca fakirdir. Bu yüzden homopolimerize olması zayıf olasılıktır. Fakat elektronca zengin olefinik monomerlerle kopolimerize olmaya yatkındır [37,38].



Şekil 2.18: Maleik Anhidritin Norbornen ile radikalik kopolimerizasyonu [37,38].

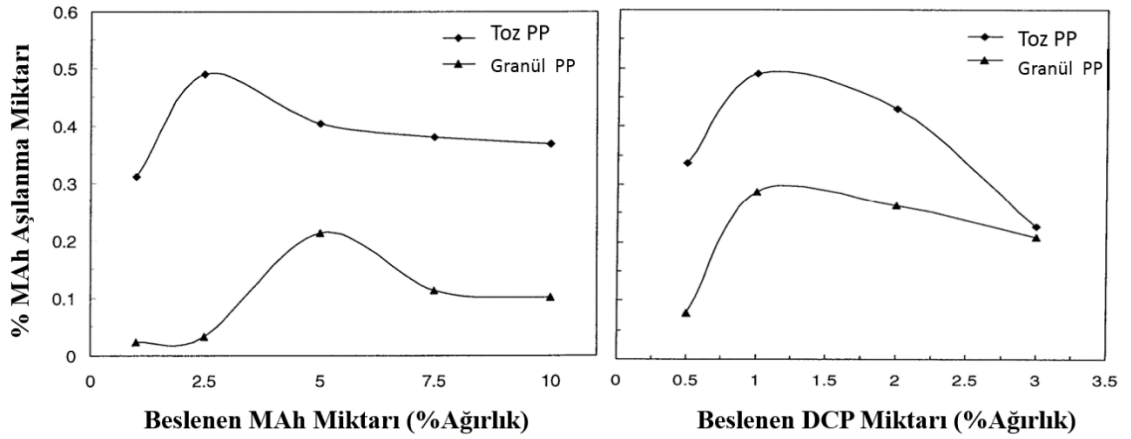


Şekil 2.19: Maleik Anhidrit Modifikasyonu [37,38].

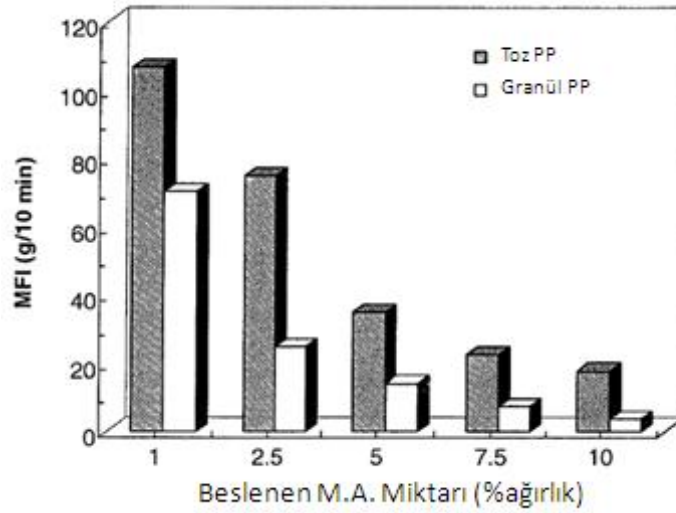
2.6.4. Poliolefinlerle Yapılan Aşılama Çalışmaları

Serbest radikal başlatıcısı olan organik peroksitlerle poliolefinlerin ana zincirine doymamış polar grupların eriyikte aşılama ile poliolefinlere fonksiyonallite katılması son yıllarda ilgi gören çalışmalardır. Çalışmalarda monomer olarak yüksek oranda maleik anhidrit tercih edilmektedir. Bunun sebebi genellikle MAh'in 190 °C'deki proses koşullarında homopolimerizasyona uğramasının mümkün olmadığı belirtilmiştir [39].

Toz ve granül haldeki polipropilene DCP başlatıcısı kullanarak maleik anhidrit aşılama çalışmaları yapıldığı bir çalışmada aşılama miktarları kıyaslandığında toz haldeki PP'nin daha yüksek verimlere çıkabildiği görülmüştür. Fiziksel olarak boyutların küçülmesi daha etkili karışımın ve aşılama sırasında daha az difüzyonel direncin oluşmasına sebep olmuştur. Ayrıca beslenen MAh miktarı arttıkça eriyik akış indeksi (MFI) önemli ölçüde düşmüştür.



Şekil 2.20: Toz ve Granül PP Aşılama Eğrileri [40].



Şekil 2.21: Toz ve Granül PP'nin MFI Değerleri [40]

Şekil 2.20 ve 2.21'den görüldüğü gibi MFI molekül ağırlığına ve dallanmaya bağlı olduğundan yapıya katılan monomer miktarı arttıkça PP için MFI düşmektedir.

DSC ile yapılan analiz sonuçlarına göre ise PP 'in erime sıcaklığının aşılama miktarının artması ile ters orantılı olarak azaldığı bulunmuş ve PP' nin işlenme sırasında zincir degradasyonuna uğramış olabileceği ve erime sıcaklığının azalmasının bundan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. % Kristalitenin aşılama ile doğru orantılı olarak artması ise yapıya giren polar grupların iç etkileşimleri arttırdığına ve bununda nükleasyon etkisi yaptığını bağlanmıştır [40].

Genellikle PE aşılama reaksiyonu sırasında yan reaksiyon olarak çapraz bağlanmaya yatkın iken, PP zincir ayrılmasına yönelim göstermektedir. Bu özellikleri olumlu yönde

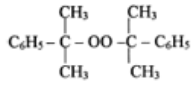
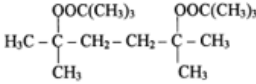
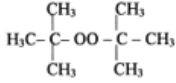
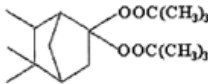
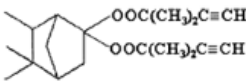
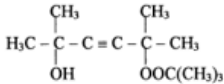
kullanmak için PE ve PP'nin harman çalışması gerçekleştirilmiştir. Harman durumunda olduklarında PE'nin çapraz bağlanarak eriyik viskozitesini arttırmasını ve PP'inde zincir ayrılmasına yönelmesi eriyik akışını düşürerek akış özelliklerini ve radikallerin ve monomerin iyi dağılımını sağlayabilmektedir. Yapılan çalışmada belirli eşik miktarından sonra bu durumun gerçekleştiği görülmüştür [41].

Tablo 2.6: LDPE/PP Harman Çalışması Aşılama Verimleri [41].

LDPE/PP	MAh	DCP	Aşılama Derecesi
100/0	1.5	0.1	0.62
95/5	1.5	0.1	0.62
90/10	1.5	0.1	0.71
80/20	1.5	0.1	0.69

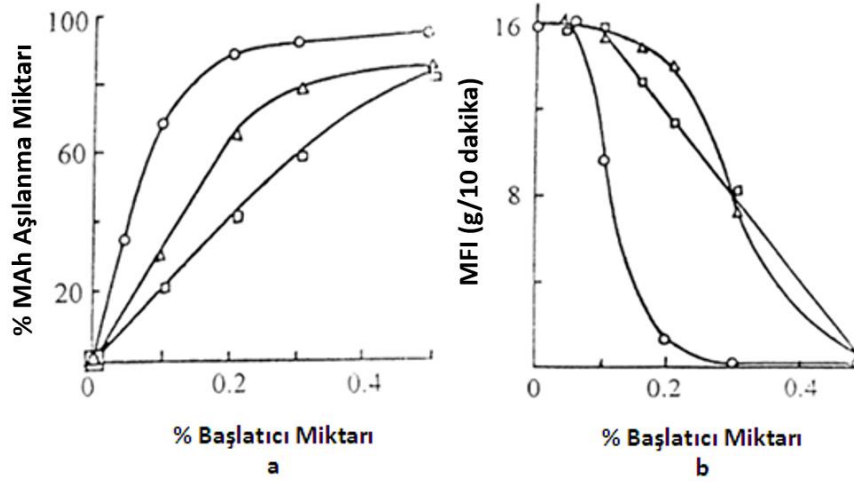
Reaktif ekstrüzyon işleminde önemli parametrelerden biride komponentlerin birbiri içinde çözünürlüğüdür. Bu durum özellikle tek vidalı ekstrüderlerde kolayca gözlenebilir. Düşük yoğunluklu PE'e itakonik asit aşılama üzerine yapılan bir çalışmada polimer matris, monomer ve başlatıcı karışımlarının çözünürlük parametresi değerlerinin karışımın fiziksel durumunu ve aşılama verimini nasıl etkileyeceği irdelenmeye çalışılmıştır.

Tablo 2.7: Bazı Peroksit Tipi Başlatıcılar ve Çözünürlük Değerleri

Peroksit	Kısaltma	Yapı Formülü	δ ($J\text{ cm}^{-3}$) ^{0.5}	Aktif Oksijen Konsantrasyonu (%)
Dikünil Peroksit	DCP		17.4	5.92
2,5 dimetil -2,5 di(tert-bütül peroksi)-hekzan	L-101		15.5	11.03
Tert Bütül Peroksit	TBP		15.3	10.95
2,2 di(tert-bütül peroksi)-5,5,6-trimetil bisiklo[2.2.1] heptan	D-1		16.1	10.17
2,2 di(3-metil-1-bütin-3-il peroksi)-5,5,6-trimetil bisiklo[2.2.1] heptan	D-2		16.3	9.57
2,5 dimetil -2 hidroksi-5-tert-bütül peroksi- hekzin	OP-2		19.1	7.5

DYPE için ölçülen çözünürlük faktörü $16,1 (J/cm^3)^{0.5}$ 'dir. D-1 ve D-2 peroksitlerine bakıldığında polimer matrisi ile en yakın çözünürlük faktörüne sahiptir ve en iyi karışım bu başlatıcılardan beklenmektedir. Karışımların arasında spesifik güçlü etkileşim eksikliği yoksa, δ değerleri arasındaki fark $2 (J/cm^3)^{0.5}$ 'den küçük ise karışabilme özelliğine sahip oldukları belirtilmiştir. Örneğin OP-2 'nin çözünürlük faktörü ele alındığında aradaki fark $2 (J/cm^3)^{0.5}$ 'den daha yüksektir. Bunun yanı sıra itakonik asit monomeri ile benzer hidroksil gruplarına sahiptir. Sonuç olarak reaktif ekstrüzyon sisteminde besleme karışımında ilk etkileşimin polimer matris ile başlatıcı arasında daha sonra oluşan makro moleküllerle monomer arasında oluşması beklenmektedir.

Çalışmada ayrıca başlatıcıların termal stabiliteleri incelenmiş. Tert-bütülperoksitin yüksek uçuculuğa sahip olduğu için verimin düşük kaldığı görülmüştür. DCP ve OP-2'nin en iyi termal stabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.22: Farklı Başlatıcıların Besleme Miktarı ile MFI Arasındaki Değişim [42].

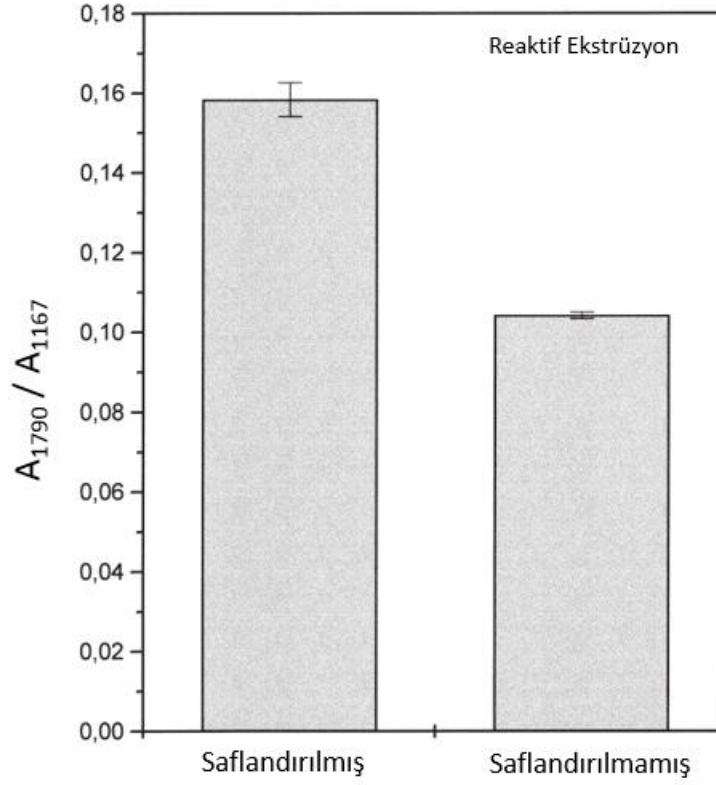
Hazırlanan karışımların aşılama derecesi ile birlikte eriyik akış indeksleride (MFI) değerlendirilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi başlatıcı miktarının artmasıyla L-101 için ani MFI düşmesi olduğu görülmüş, D-1 durumunda ise düşük oranlarda yüksek aşılama oranı olduğu belirtilmiş ve MFI değerinin çok az oranda değiştiği analiz edilmiştir [42].

Poliolefinlere aşılama monomer miktarlarının bulunması için genellikle tercih edilen yöntemler yaş metot ve FTIR analizidir. Analizlerin doğru ve güvenilir olarak yapılabilmesi için yapıda kalan bağlanmamış monomer ortamdan alınır ve ısı işlemler uygulanır.

Örneğin PP'e aşılama maleik anhidrit miktarını bulmak için aşılama monomer miktarını bulmak için aşılama maleik anhidritin ortamdan alınması gerekir. Yapılan işlemler sırası ile;

- Reflüks altında 130 °C'de 1 saat boyunca ksilende çözülür.
- Sıcaklık 45 °C'ye düşürülür ve aseton eklenmeye başlanır.
- Çöküntü asetonla tekrar yıkanır ve vakum altında çözücü uçurulur.

Saflaştırılmış ve saflaştırılmamış örnekler arasındaki farkın incelenmesi için ikisinden de 200 °C'de filmler basılıp incelenmiştir[43].



Şekil 2.23: PP'nin saflaştırma işlemiyle Karbonil İndeksi (CI) değişimi [43].

2.6.4.1 PP için Karakterizasyon Yöntemleri

Titrasyon Metodu (Yaş metot)

Gaylord ve Mishra tarafından geliştirilen teknik ile reaksiyona giren maleik anhidrit miktarı hesaplanır[43].

Ksilende çözülen örnekler etanol içinde çözülmüş KOH ile titre edilir. İndikatör olarak timol mavisi (dimetilformamit (DMF) içinde) kullanılır. Titrasyonun aşırısı izopropil alkol içerisinde çözülmüş HCl asit ile geri titre edilir.

FTIR Metodu

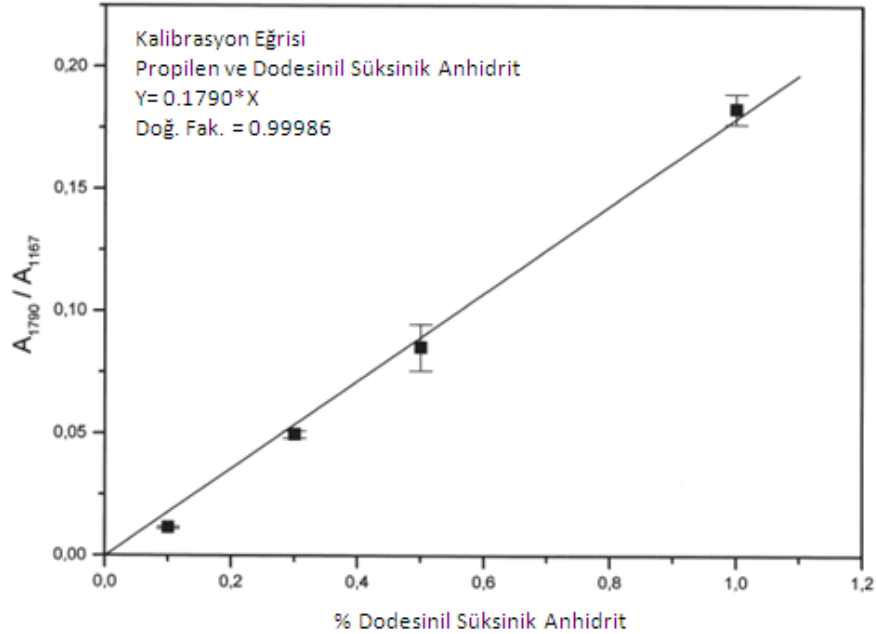
PP için aşılama miktarı FTIR ölçümlerinde “karbonil indeksi” olarak adlandırılan bir parametre ile belirlenir.

$$CI = \frac{A_{1790}}{A_{1167}}$$

A_{1790} : Karbonil grubunun karakteristik pikinin (1790 cm^{-1}) absorbansı

A_{1167} : PP'nin CH_3 grubunun karakteristik pikinin (1167 cm^{-1}) absorbansı

FTIR sonuçlarını kantitatif olarak değerlendirmek için süksinik anhidrit ile hazırlanan belirli karışım oranlarının absorbans değerlerinden kalibrasyon eğrisi çizilir. Aynı kalibrasyon eğrisi üzerinde reaktif ekstrüzyona tabi tutulan örneğin “Karbonil İndeksi” (CI) değerinden aşılamanın monomer miktarına geçilir [43].



Şekil 2.24:PP için DodesinilSüksinik Anhidrit ile hazırlanan Kalibrasyon Eğrisi [43].

Tablo 2.8: FTIR ve Kalibrasyon eğrisinden kantitatif olarak % MAh 'ne geçilmesi [43].

Örnekler	$\frac{A_{1790}}{A_{1167}}$	% MAh
Non-purified	0.06597 ± 0.0016	0.37 ± 0.009
PPT	0.05933 ± 0.0070	0.33 ± 0.039
Heat treatment 6 h (TT6)	0.06798 ± 0.0059	0.38 ± 0.033
Heat treatment 12 h (TT12)	0.06963 ± 0.0029	0.39 ± 0.016
Soxhlet 7 h 30 min (SOX1)	0.06983 ± 0.0028	0.39 ± 0.016
Soxhlet 12 h (SOX2)	0.06587 ± 0.014	0.38 ± 0.078

2.6.4.2 PE için Karakterizasyon Yöntemleri

Titrasyon metodu (Yaş Metot):

- Sıcak çözelti etanolik KOH ile titre edilir. (Mavi renk)
- İndikatör olarak DMF içerisinde çözülmüş timol mavisi kullanılır.
- Titrasyon aşırısı için izopropanolik HCl ile geri titrasyon yapılır. (Sarı renk). [44]

$$MA (\%) = \frac{N * (mL_{KOH} - mL_{HCl} - 0,1) * 98,06}{2 * W_{\text{örnek}} * 1000} * 100\%$$

N: KOH 'in normalitesi

W: Titre edilen örnek miktarı

0,1 ml aşılınmamış PE'nin titrasyon sarfiyatı ve 98,06 maleik anhidritin molekül ağırlığıdır [44].

FTIR Metodu

Samay, Kazel ve Kazmierczal'ın metotlarına göre PE'nin aşılama miktarına FTIR yöntemi ile geçmek mümkündür.

$A_{1830-1750}$: Karbonil grubunun absorpsiyon bant aralığı

$A_{1750-1660}$: Karboksil grubunun absorpsiyon bant aralığı

$A_{760-680}$: PE'in CH_2 serisi absorpsiyon bant aralığı

A_{1720} : Aşılammamış PE için absorpsiyon pik değeri (Anhidrit için)[44].

Reaksiyona girmeyen maleik anhidritin süblimasyona uğradığı veya siklizasyonunu tamamladığı 720 cm^{-1} 'deki kaybolan CH bant aralığından ve 1715 cm^{-1} 'deki karboksilik asite tekabül eden band aralığından gözlenebilir [45].

Titrasyon metodu için dikkat edilmesi gerekenler;

- KOH ve HCl 'in kullanılan solventte iyi çözünebilmesi gerekmektedir.
- Titrasyon çözeltilerinde kullanılan çözücü polimeri çözmek için kullandığımız çözücüde karışabilme özelliğine sahip olması gerekir[45].

Titrasyon sırasında reaksiyon mekanizması

- İndikatör katılmış örneğe alkolik (etanolik, metanolik, izopropanoik) çözelti eklenmesiyle fonksiyonel anhidrit gruplar alkolle reaksiyona girerek ester ve asit gruplarına dönüşür.
- Oluşan asit-ester formu kendisine eşdeğer baz ile reaksiyona girer [45].

Bunun yanısıra DYPE'e DCP başlatıcısı kullanılarak akrilik asit (AA), etil akrilat (EA) ve bütillakrilat (BA) aşılmasının yapıldığı çalışmalar ve poliolefinlere ağırlıklı olarak MA aşılma yapılarının karakterize edilmeye çalışıldığı birçok yayın literatürde mevcuttur [46-50].

Ayrıca aşılama işlemi sırasında meydana gelebilecek yan reaksiyonları (çapraz bağlanma, zincir ayrılması, homopolimerizasyon) engellemek için ve aşılama verimini

yükseltmek için reaksiyon karışımına bazı özel katkıların katıldığı çalışmalar vardır. Bu amaçla kullanılan katkılar genellikle stabilizörlerdir [51].

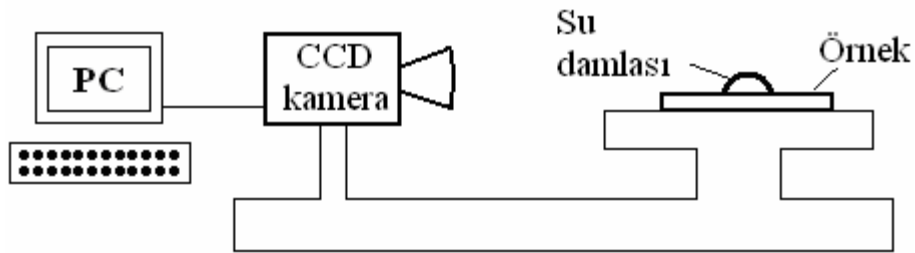
2.7. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

2.7.1. Temas Açısının Ölçülmesi

Katı bir yüzeye sıvı damlatıldığında damla yüzeyde yayılır. Su damlasının şekli damlatılan katı malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre şekil alır. Su damlası hareket edene kadar 3 fazın yüzey gerilimleri toplamı sıfırdır. Yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki bağıntı aşağıda verilmektedir.

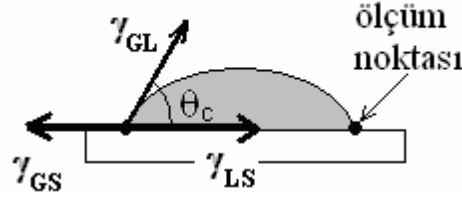
$$\cos\theta_c = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}}$$

Burada θ_c temas açısı, γ_{GS} gaz-sıvı arasındaki yüzey gerilimi, γ_{LS} sıvı-katı yüzey gerilimi ve γ_{GL} gaz-sıvı yüzey gerilimidir. Katı yüzeyler yüksek veya düşük enerjili olarak karakterize edilirler. Yüksek enerjili yüzeylerde su yüzeyde düzgün olarak dağılarak ince bir film oluşturur. Bu durumda temas açısı sıfırdır ve yüzey tamamen ıslanır ve hidrofilik denir. Benzer olarak düşük enerjili yüzeylerde su damlaları ayrı ayrı yerleşirler. Bunlarda temas açısı ($> 90^\circ$) ve yüzey hidrofobiktir. Su damlacıkları düşük enerjili yüzeylerden ayrılmaya çalışır. Temas açısı ölçümlerinin örnek üzerindeki damla hacminden bağımsızdır.



Şekil 2.25: Temas açısının ölçülmesi için deney düzeneği [52].

Temas açılarının ölçülmesi için kullanılan test düzeneği Şekil 2.17’de verilmiştir. Deiyonize su damlatılan polimer yüzeyin fotoğrafı CCD kamera kullanılarak çekilmiştir. Kamera çıkışı temas açısının ölçümü için bilgisayara bağlanmıştır. Alınan görüntü üzerinden Şekil 2.18’de görüldüğü gibi sağından ve solundan damlanın yüzeyle yaptığı temas açısı ölçülmüş, ortalaması alınmıştır [52].



Şekil 2.26: Temas açısının (θ_c) bulunması

2.7.2. Infrared Spektroskopik Yöntem

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopi denir ve ışımının madde (atomlar veya moleküller) tarafından soğurulması veya yayınması incelenirse, sırasıyla, soğurma (absorpsiyon) ve yayınma (emisyon) spektroskopileri olarak adlandırılır. Elektromanyetik ışımının organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne, v.b. bağlı olduğundan organik kimyada spektroskopik yöntemler, organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, yapılarının aydınlatılması, stereo kimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolü, v.b. gibi çok geniş bir alanda uygulanmaktadır [53].

2.7.2. 1. Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışımaları, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi verir.

- i) Organik bileşiklerin yapısında fonksiyonel gruplar bulunabilir ve soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonel grupların varlığı ve yokluğu teyit edilir.
- ii) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılabilir. Kırmızı ötesi spektrumlarının üstüste çakışması gerekir.

Kırmızı ötesi ışımının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bantları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir. Titreşme hareketi iki türdür.

- i) Gerilme titreşmesi
- ii) Eğilme titreşmesi

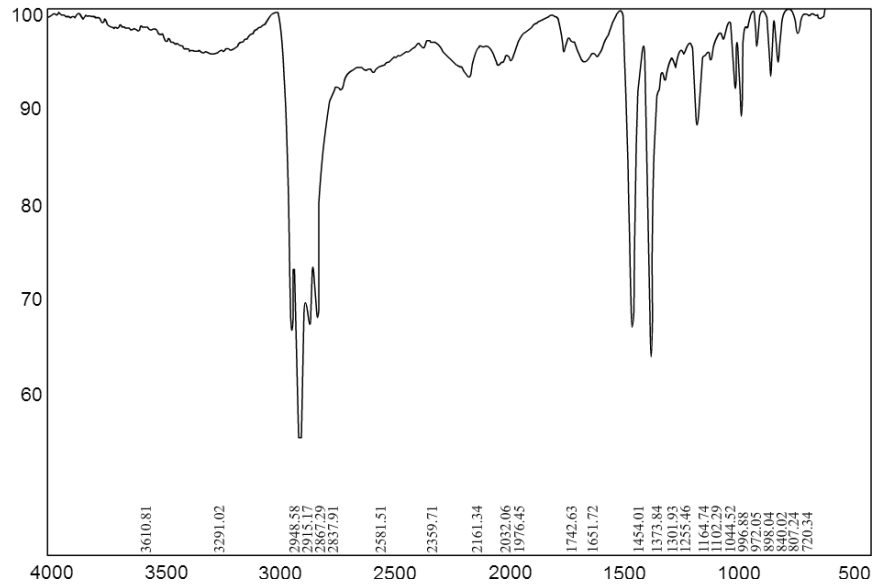
İki atomlu (m_A ve m_B) bir sistemin gerilme frekansının hesabı için basit titreşme yaptığı kabul edilmiştir. Hooke yasasına göre, titreşme frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad m_{ind} = (m_A \times m_B)/(m_A + m_B)$$

ve dalga sayısı,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}}$$

Kuvvet sabiti, k , atomların kütesine, elektronegatifliğine ve bağın uzunluğuna ve gücüne (dolayısıyla bunları belirleyen hibritleşmeye) bağlı kalarak değişir. Tek bağlar için $k = 500 \text{ N m}^{-1}$ olduğu halde ikili üçlü bağlarda, sırayla, yaklaşık iki ve üç katına çıkar [53].



Şekil 2.27: Polipropilenin kızıl ötesi (infrared) spektrumu

Tablo 2.9: Karbonil Bileşiklerinden anhidritlerin kızılötesi frekansları [53].

Fonksiyonel Grup (Anhidritler)	Frekans, cm ⁻¹	Dalga boyu, Mm	Yorumlama
Alkil	1830-1810	5,46-5,53	Bu iki band, 60 cm ⁻¹ kadar ayrılır ve yüksek frekansta olanı zincirsel, diğeri halkalı anhidritlerde şiddetlidir.
	1770-1750	5,65-5,71	
Aril ve α,β- doymamış	1830-1780	5,46-5,62	C=O asimetrik gerilmesi
	1770-1710	5,65-5,85	C=O simetrik gerilmesi
Bütün anhidritler	1300-1050	7,69-9,52	C-O gerilmesi
Doymuş beşli halkalı	1870-1820	5,34-5,49	C=O asimetrik gerilmesi
	1800-1750	5,57-5,71	C=O simetrik gerilmesi

2.7.3 Titrasyon Metodu (Yaş Metot)

Maleik Anhidrit gibi monomerlerin polimer yapısına aşılmasına asit numarası üzerinden geçilir. Asit sayısı materyalin direk olarak titrasyonundan elde edilir [54].

Asit numarası / değeri: 1 gram numuneyi nötralize etmek için gerekli olan miligram cinsinden potasyum hidroksit miktarı.

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{\text{Sarfiyat (ml)} \times \text{Çözelti Normalitesi} \times 56,1}{\text{Örnek Miktarı (gr)}}$$

Yöntem;

Etanolik KOH ile örnek (ksilen/toluen/kloroform) titre edilir. Uygun indikatör eşliğinde renk dönüşümünde sarfiyat kaydedilir.

Dikkat edilmesi gerekenler;

- Renk dönüşümünün en az 10 saniye kalıcı olması gerekmektedir.
- Erlen titrasyon sırasında hızlı bir biçimde karıştırılmalı.
- Titrasyon olabildiği kadar hızlı bir sürede gerçekleştirilmeli. [54]

2.7.4. Viskozite Tayini

İçsel viskozite sabit sıcaklıkta konsantrasyonu bilinen bir çözeltinin ve saf çözücünün bir kapiler viskozimetredeki akış zamanlarından yola çıkarak tanımlanır. İçsel viskozite moleküler ağırlık ve kompozisyonla ilişkilidir. İçsel viskozite aşağıda belirtilen formül ile hesaplanır [55].

$$\eta_{inh}(30^{\circ}C, \%0,5) = \frac{\ln \eta_r}{C}$$

$\eta_{inh}^{30^{\circ}C}$: 30°C'deki içsel viskozite değeri

η_r : Relatif viskozite (t/t_0)

t : Çözeltinin ortalama akma süresi

t_0 : Çözücünün ortalama akma süresi

C : Polimer çözeltisinin konsantrasyonu

Alternatif olarak Billmeyer eşitliğinde viskozite hesaplamasına gidilebilir.

$$\eta = 0,25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / C$$

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

Çalışmalarda sikloolefin kopolimer (COC) olarak, TOPAS® marka, 5013 kod numaralı ticari polimer, aşılama yapılacak ko-monomer olarak farklı kimyasal yapılara sahip vinil monomerler (maleik anhidrit, itakonik asit, itakonik anhidrit, maleimid, asit gruplu norbornen türevleri vb.) ve farklı kimyasal yapılara, aktivasyon sıcaklıklarına ve yarılanma sürelerine sahip peroksit tipi başlatıcılar (dikünil peroksit, benzoil peroksit ve lauril peroksit) kullanılmıştır.

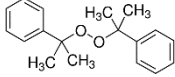
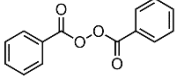
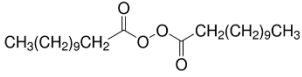
Tablo 3.1' de denemelerde kullanılan COC'nin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1: Çalışmalarda kullanılan TOPAS® marka COC'nin (5013) bazı fiziksel özellikleri

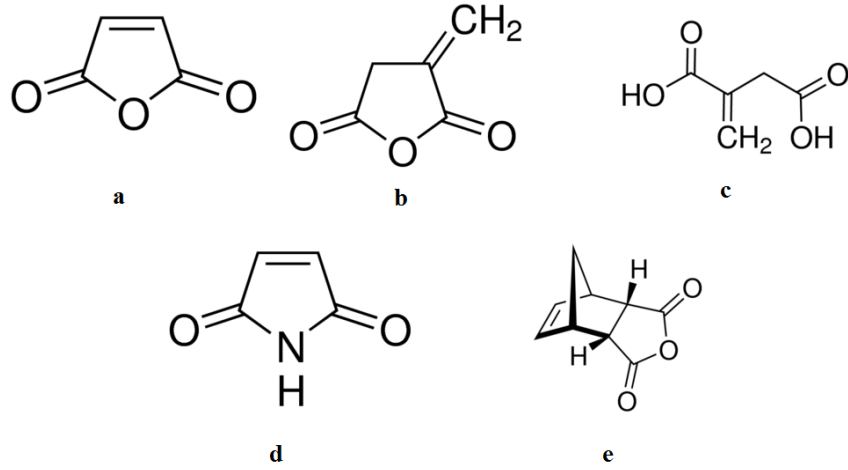
Fiziksel Özellik	
T _g (°C) (DSC)	138
MVR (ml/10 dak.)(260 °C, 2.16 kg)	14
Yoğunluk (g/cm ³)	1.02
Su absorpsiyonu (%) (23 °C, 24 saat), ISO 62	<0.01
Çekme modülü (MPa)	2900
Çekme dayanımı (MPa) ISO 527-2/1A	60
0.45 MPa yük altında ısıl deformasyon sıcaklığı (°C) ISO 75	150
Charpy kırılma dayanımı (kJ/m ²), ISO179/1eU	15

Reaktif aşılama çalışmalarında kullanılan, Sigma-Aldrich ürünü, peroksit yapılı başlatıcıların bazı fiziksel özellikleri de Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.2: Tez çalışmalarında kullanılan peroksit tipi başlatıcıların bazı fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellik	Başlatıcı		
	Dikünil peroksit	Benzoil peroksit	Lauril peroksit
Molekül formülü	$[C_6H_5C(CH_3)_2O]_2$	$C_{14}H_{10}O_4$	$C_{24}H_{46}O_4$
Kimyasal yapı			
Molekül ağırlığı (g/mol)	270.37	242.23	398.62
Erime noktası (°C)	39-41	104-106	55-57
Yarılanma süresi (dakika)			
100 °C	29	890	5.70
150 °C	0.38	9.2	0.045
200 °C	0.013	0.25	0.00097

Tez çalışmalarında kullanılan vinil monomerlerin kimyasal yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1:Kullanılan vinil monomerlerin kimyasal yapıları (a) maleik anhidrit, (b) itakonik anhidrit, (c) itakonik asit (d) maleimid, (e) *cis*-5-norbornen-endo-2,3-dikarboksilik anhidrit.

3.2. REAKTİF EKSTRÜZYON YÖNTEMİ İLE AŞILAMA ÇALIŞMALARI

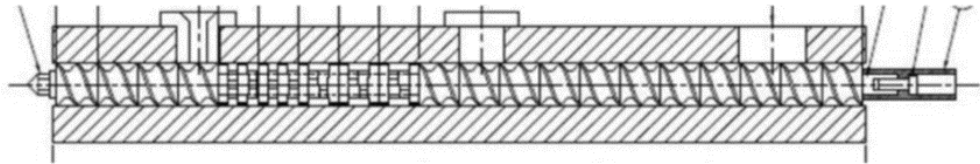
Reaktif ekstrüzyon yöntemiyle aşılama çalışmaları laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruder hattı [RONDOL, Microlab model, eş-yönlü, çift vidalı ekstruder cihazı, vida çapı: 10 mm, L/D: 20] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşılama çalışmalarında, ekstruder kovanı boyunca, giriş bölgesinden kafa çıkışına doğru, sıcaklık profili; 110-180-200-230-230°C ve vida hızı 50 devir/dak. olarak uygulanmıştır. Ekstrüder çıkışı soğutma banyosundan geçirilerek kırıcı ile granül haline getirilmiş ve hem bileşim homojenizasyonunu sağlamak hem de eriyikte işlem süresini arttırmak için bu granüller ikinci kez, aynı şartlarda ekstruderden geçirilmiş ve granül hale getirilmiştir. Kullanılan çift vidalı ekstrüderde, 50 devir/dak. vida hızı ve kullanılan vida dizilimi için, malzemenin ekstruderde kalma süresi yaklaşık 2 dakikadır.

Hazırlanan granüller, sıcak ve soğuk pres ile ince film haline getirilmiştir. Pres koşulları, 220 °C'de, 2 dakika 10 kg/cm², 2 dakika 50 kg/cm² ve 1 dakika süreyle 100 kg/cm² basınçla basma ve takiben 50 kg/cm² basınç altında yaklaşık 40 °C/dak. hızla soğutma şeklinde uygulanmıştır.

Şekil 3.2’de çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruder hattına ait fotoğraflar, Şekil 3.3’de ekstruder vida parçalarının dizilimini gösteren şematik çizim ve Şekil 3.4’te ise sıcak ve soğuk preslerin fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 3.2:Çift vidalı ekstruder hattına ait fotoğraflar.



Şekil 3.3:Ekstruderin vida parçalarının dizilimi.



(a)

(b)

Şekil 3.4:Filmlerin hazırlanmasında kullanılan (a) soğuk pres (b) sıcak pres.

3.3. HAZIRLANAN ÖRNEKLERİN BİLEŞİMLERİ

Farklı tip monomer ve başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin bileşimleri Tablo 3.3 ve 3.4'de listelenmiştir. Bu tablolarda verilen numunelerin bileşimlerine ilişkin detaylı açıklamalar, Bulgular bölümünde verilmiştir.

Tablo 3.3: Maleik anhidrit (MAh) ve itakonik asit (IA) ve farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin bileşimleri

Örnek	COC (ağ.%)	Başlatıcı tipi (ağ.%2)	Monomer (ağ. %10)
B-1	88	DCP	MAh
B-2	88	BP	MAh
B-3	88	LP	MAh
B-4	88	DCP	IA

Tablo 3.4: Sabit MAh ve değişken DCP oranlarında hazırlanan örneklerin bileşimleri

Örnek	COC (ağ.%)	Başlatıcı (DCP) (ağ.%)	MAh (ağ.%)
M-1	89.5	0.5	10
M-2	89.0	1	10
B-1	88.0	2	10

Tablo 3.5: Sabit DCP ve değişken MAh oranlarında hazırlanan örneklerin bileşimleri

Örnek	COC (ağ.%)	Başlatıcı (DCP) (ağ.%)	MAh (ağ.%)
M-3	96	2	2
M-4	95	2	3
M-5	93	2	5
M-6	91	2	7
B-1	88	2	10

Tablo 3.6: Sabit itakonik asit (IA) ve değişken DCP oranlarında hazırlanan örneklerin bileşimleri

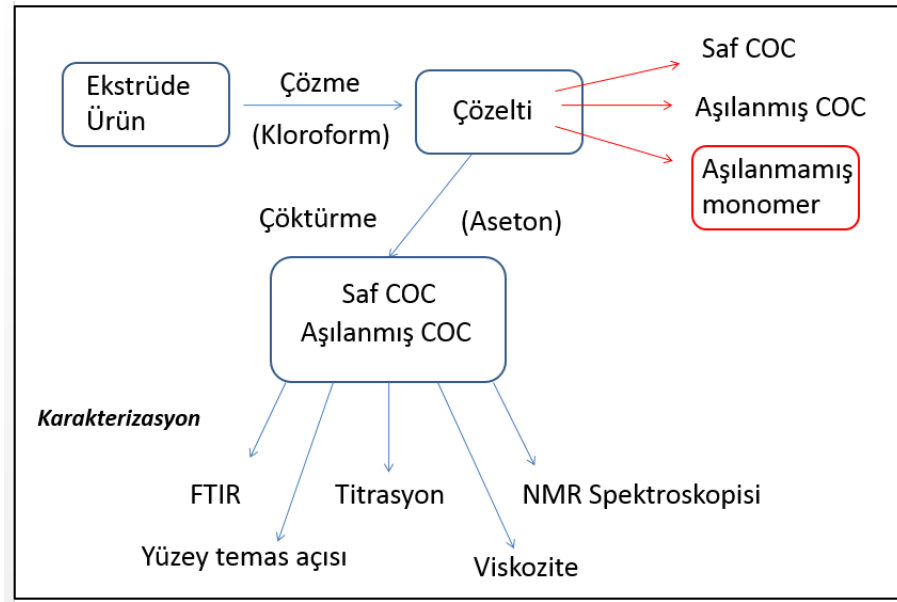
Örnek	COC (ağ.%)	Başlatıcı (DCP) (ağ.%)	IA (ağ.%)
IA-1	94.5	0.5	5
IA-2	94.0	1	5
IA-3	93.0	2	5
IA-4	92.0	3	5

Tablo 3.7: Sabit DCP ve değişken itakonik asit (IA) oranlarında hazırlanan örneklerin bileşimleri

Örnek	COC (ağ.%)	Başlatıcı (DCP) (ağ.%)	IA (ağ.%)
IA-5	95	2	3
IA-3	93	2	5
IA-6	91	2	7
B-4	88	2	10

Tablo 3.8: DCP ile farklı yapıda monomerler kullanılarak hazırlanan örnek bileşimleri

Örnek	COC	Başlatıcı (DCP)	monomer
	(ağ. (%))	(ağ.%)	(ağ. %10)
MI	88	2	maleimid
NA	88	2	norbornen dikarboksilik anh.

**Şekil 3.5:** Saflaştırma ve karakterizasyon yöntemlerinin şematik gösterimi

3.4. HAZIRLANAN ÖRNEKLERİN YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hazırlanan aşılınmış kopolimerlerin kimyasal yapı özellikleri Agilent marka Cary 630 model Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopi cihazında incelenmiştir.

Hazırlanan örneklerde, aşılınan monomer oranı (ağ. %), ASTM D664-11a standartına göre, titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Analizde, kloroformda çözülen örnekler (0,25/g/10 ml), izopropil alkolde (IPA) hazırlanmış potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile ve brom timol mavisi indikatörü kullanılarak titre edilmiştir. İndikatörün kalıcı renk verdiği noktaya kadar titrasyonda sarf edilen titrant çözeltisinin hacmine (S, ml) göre, aşılınma yüzdesi;

$$\text{Aşılınma oranı (\%)} = \frac{(N \times f \times S) \times M_1}{2 \times M_2 \times 1000} \times 100$$

formülü ile hesaplanmıştır. Denklemden, N; KOH çözeltisinin normalitesini (0.05 N), f; KOH çözeltisinin faktörünü, M₁; analiz edilen ko-monomerin molekül ağırlığını (g/mol) ve M₂; analiz edilen numune miktarını (g) belirtmektedir.

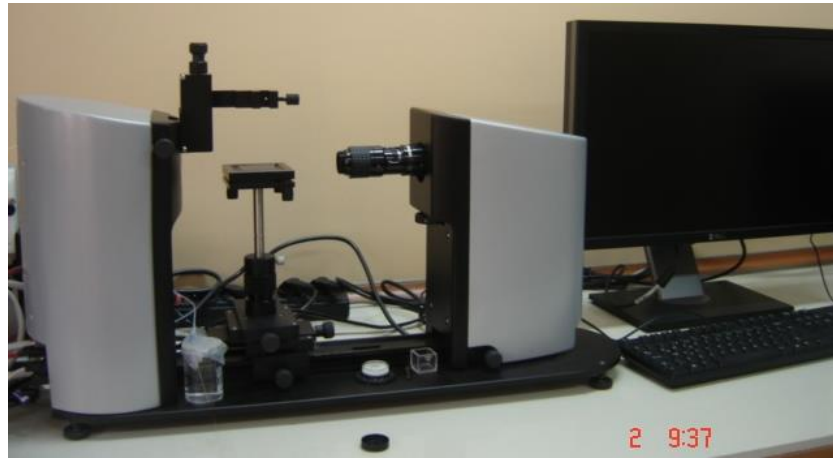
Titrasyonlar, sıcak-soğuk preste film olarak şekillendirilerek, etüvde, 150 °C'de ve vakum altında 24 saat süreyle bekletilen numunelere uygulanmıştır. Bu ısıl işlem, numunelerdeki aşılınmamış serbest ko-monomerlerin yapıdan ayrılarak, titrasyon numunesinin saflaştırılması amacıyla uygulanmıştır. Vakum etüvünde bekletilen filmlerde herhangi bir fiziksel deformasyon ve ısıl bozunma/degradasyon belirtisi gözlenmemiştir. Aşılınma oranı analizleri, hazırlanmış olan numunelerin kloroformda çözülmesi ve takiben alkol su karışımında çöktürülmesi ile saflaştırılmış örneklerde de gerçekleştirilmiş ancak yukarıda bahsedilen şekilde serbest monomerlerin ısıtılarak

uzaklaştırıldığı örneklerin analiz sonuçları ile belirgin bir farklılık görülmediğinden analiz örneklerine çöktürerek saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Modifiye kopolimerlerin içsel viskozite değerleri Ubbelohde viskozimetresi (1B) ile ASTM 2857-95 nolu standarta göre belirlenmiştir. Ölçümlerde çözücü olarak kloroformun kullanıldığı analizler $25\pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

^1H ve ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) analizi İ.Ü. Merlab'ta bulunan Varian UNITY marka INOVA 500 model cihazında gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak döteryumlanmış kloroformun (CDCl_3) kullanıldığı analizler 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Aşılı kopolimer filmlerin, yüzey polaritelerindeki değişim, Attension Theta marka optik temas açısı ölçüm cihazında, saf su kullanılarak yapılan ıslanma açısı ölçümleri sonuçları ile değerlendirilmiştir. Cihazın fotoğrafı Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6: Temas açısı ölçüm cihazı.

4. BULGULAR

4.1 AŞILANMA ORANLARININ TİTRASYON YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

Ekstrüzyon ile reaktif aşılama çalışmalarında, ilk olarak COC tipini belirlenmesi için LP ve MAh ile iki set ekstrüzyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.9' da iki set yapılan çalışmanın % aşılama oranları verilmiştir.

Daha sonra ağ. %10 maleik anhidrit (MAh) ile harmanlanan ve peroksit başlatıcı içermeyen, belirlenen proses koşullarında hazırlanan ve analiz edilen örneğin (R0 kod numaralı) titrasyon sonucu karşılaştırma ve referans numune olarak kullanılmıştır. Bettini ve Agnelli 'de yaptıkları PP'e reaktif ekstrüzyon ile aşılama çalışmasında kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta ısıl işlem ile saflandırmanın ne kadar etkili olduğunu araştırmıştır. Yapılan termogravimetrik analiz çalışmasında ağırlık kaybınının % 0,02 civarlarına düştüğünü göstermişlerdir [43].

Tez çalışmasında ise R0 örneğinin analizi sonucuna göre %0.18 oranında MAh içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonucun, reaksiyon koşulları gereği COC zincirine herhangi bir aşılama olmasa dahi, proses sonrası vakumda uygulanan ısıl işlem ile numunedeki serbest MAh'in tamamının uzaklaştırılmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Başlangıçta COC'ye ağ. %10 oranında MAh ilavesi ile hazırlanan harmanın MAh oranınının ısıl saflştırma işlemi ile %0.18'e düşmesi, ısıl işlem ile reaksiyona girmemiş MAh'ın uzaklaştırılma etkinliğinin en az %98 olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.11'de verilen bileşimlerle, ko-monomer olarak görece yüksek maleik anhidrit ile farklı tip başlatıcılar kullanılarak B-1, B-2 ve B-3 kod numaralı numuneler hazırlanmış ve öncelikle hangi peroksit yapılı başlatıcının aşılama reaksiyonunda etkin olduğu incelenmiştir.

Tablo 3.9: FarklıCOC Tipleri –LP – MAh Karışımları Titrasyon Sonuçları

COC-LP-MA	Farklı COC Örnekleri Aşılama Oranları	
	Aşılama oranı-1 (%)	Aşılama-2 (%)
COC-5013	0,33	0,29
COC-8007	0,2	0,24
COC-9903	0,14	0,14

Tablo 3.10: Farklı COC Tiplerinin Tahmini Norbornen/Etilen Yüzdeleri

	Yüzde Mol Oranları Hesabı (Tahmini)						
	Ağırlıkça (%)		Mol Yüzdesi				
	Norbornen	Etilen	Norbornen	Etilen	Top.	Norbornen %	Etilen%
COC-5013	77	23	0,79	0,82	1,61	0,49	0,51
COC-8007	65	35	0,67	1,25	1,92	0,35	0,65
COC-9903	55	45	0,57	1,60	2,17	0,26	0,74

Tablo 3.11: Maleik anhidrit (MAh), itakonik asit (IA) ve farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri

Örnek	COC ağ.%	Başlatıcı tipi (ağ.%2)	Monomer (ağ. %10)	Temas açısı (°)	Aşılama oranı (%)
B-1	88	DCP	MAh	82.5	1.71
B-2	88	BP	MAh	90.8	0.33
B-3	88	LP	MAh	96.5	0.64
B-4	88	DCP	IA	97.8	0.52

Tabloda 3.11’ de verilen sonuçlara göre, eriyik ortamında görece fazla ko-monomer bulunması durumunda, DCP kullanımı ile hazırlanan numunede en yüksek aşılama oranının (%1.71) elde edildiği tespit edilmiştir. Benzoil peroksit ile hazırlanan ürünün aşılama oranının ise en düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; diğer bileşim parametrelerinin incelendiği denemelerde başlatıcı olarak DCP kullanılmıştır. Ağ. %10 oranında itakonik asit ve DCP kullanımı ile hazırlanan B-4 kod numaralı örnekte ise aşılama oranının %0.52 olduğu tespit edilmiştir.

Bu gruptaki örneklerin polaritelerindeki değişimlerin belirlenmesi amacıyla yapılan temas açısı ölçümlerinin sonuçları da Tablo 3.11’de listelenmiştir. COC filmin temas açısı değeri 102.5° iken, hazırlanan aşılı kopolimerlerin temas açısı değerlerinin 82-98 arasında değiştiği görülmektedir. Ölçülen temas açısı değerlerinin de titrasyon yöntemi ile belirlenen aşılama oranları ile uyumlu bir değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Bu grup numunelerde en yüksek aşılama oranına sahip B-1 kod numaralı örneğin temas açısı değerinin en düşük (82.5) olduğu yani COC ve diğer numunelere oranla, bu numunenin polar fonksiyonel grup olan asit grupları içeriğinden kaynaklanan daha yüksek polariteye sahip olduğu gözlenmiştir.

İlk grup örneğin sonuçlarına göre, uygulanan çalışma koşullarında en etkin başlatıcı olduğu tespit edilen DCP ile yine sabit bir MAh oranı ve değişen başlatıcı oranlarında

hazırlanan numunelerin aşılama yüzdesi ve temas açısı değerleri Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12: Sabit MAh ve değişken DCP oranlarında hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri

Örnek	COC (ağ.%)	başlatıcı (DCP) ağ.%	MAh (ağ.%)	Temas Açısı (°)	Aşılama oranı (%)
M-1	89.5	0.5	10	97.7	0.65
M-2	89.0	1	10	95.4	0.91
B-1	88.0	2	10	82.5	1.71

Tablo 3.12’ de görüldüğü gibi; DCP oranının azalması, ağ. %10 MAh kullanımı durumunda, aşılama verimini de düşürmekte ve elde edilen numunelerin temas açısı değerleri de B-1 kod numaralı numuneye oranla daha yüksek olmaktadır. Bu sonuçlara göre, COC zincirine MAh aşılmasında, en yüksek verimin %2 oranında DCP kullanılarak hazırlanan numunede olduğu belirlenmiştir.

Ağ. %2 DCP ve farklı oranlarda MAh kullanımı ile hazırlanan numunelerin aşılama oranı ve temas açısı değerleri ise Tablo 3.13’de görülmektedir.

Tablo 3.13: Sabit DCP ve değişken MAh oranlarında hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri

Örnek	COC (ağ.%)	Başlatıcı (DCP, ağ.%)	MAh (ağ.%)	Temas Açısı (°)	Aşılama oranı (%)
M-3	96	2	2	89.4	
M-4	95	2	3	95.8	1.11
M-5	93	2	5	93.6	0.89
M-6	91	2	7	98.1	0.86
B-1	88	2	10	82.5	1.71

Tablodaki analiz sonuçlarına göre, ağ. %3 oranında MAh kullanımı ile aşılama oranı %1.11 iken, MAh oranının %5 ve %7 olması durumunda aşılama oranının bir miktar azaldığı belirlenmiştir.

Sabit bir itakonik asit oranı ve değişken başlatıcı oranlarında hazırlanan numunelerin aşılama oranları ve temas açısı değerleri Tablo 3.14’de listelenmiştir.

Tablo 3.14: Sabit itakonik asit (IA) ve değişken DCP oranlarında hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri

Örnek	COC ağ.%	başlatıcı (DCP)ağ.%	IA ağ.%	Temas Açısı (°)	Aşılama oranı (%)
IA-1	94.5	0.5	5	96.2	0.96
IA-2	94.0	1	5	94.3	0.89
IA-3	93.0	2	5	95.4	0.61
IA-4	92.0	3	5	98.0	0.47

İtakonik asit ile hazırlanan numunelerde dikkat çeken önemli bir bulgu; MAh ile hazırlanan örneklerin tersine, başlatıcı miktarındaki artma ile aşılama oranının azalmasıdır. Bu grup örnekler içinde, hem IA hem de DCP oranı daha yüksek olan ve analiz sonuçları Tablo 3.11’de verilen B-4 numunesinin aşılama oranının %0.52 olması da bu durumu doğrulamaktadır. Bu grup örnekler içinde en yüksek aşılama oranı, ağ. %0.5 DCP kullanımı ile hazırlanan IA-1 kod numaralı örnekte elde edilmiştir.

Tablo 3.15’ de ise, ağ. %2 DCP ve farklı oranlarda itakonik asit kullanımı ile hazırlanan numunelerin aşılama oranı ve temas açısı değerleri görölmektedir.

Tablo 3.15: Sabit DCP ve değişken itakonik asit (IA) oranlarında hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri

Örnek	COC (ağ.%)	Başlatıcı (DCP) ağ.%	IA (ağ.%)	Temas Açısı (°)	Aşılama oranı (%)
IA-5	95	2	3	98.8	0.38
IA-3	93	2	5	95.4	0.61
IA-6	91	2	7	94.4	0.78
B-4	88	2	10	97.8	0.52

Tablo 3.15’ deki analiz sonuçlarına göre, ağ. %5 ve %7 oranında IA kullanımı ile hazırlanan örneklerin aşılama oranlarının diğer örneklerden bir miktar daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Monomer oranı ile önce artan aşılama oranı yüksek monomer oranında tekrar azalmıştır.

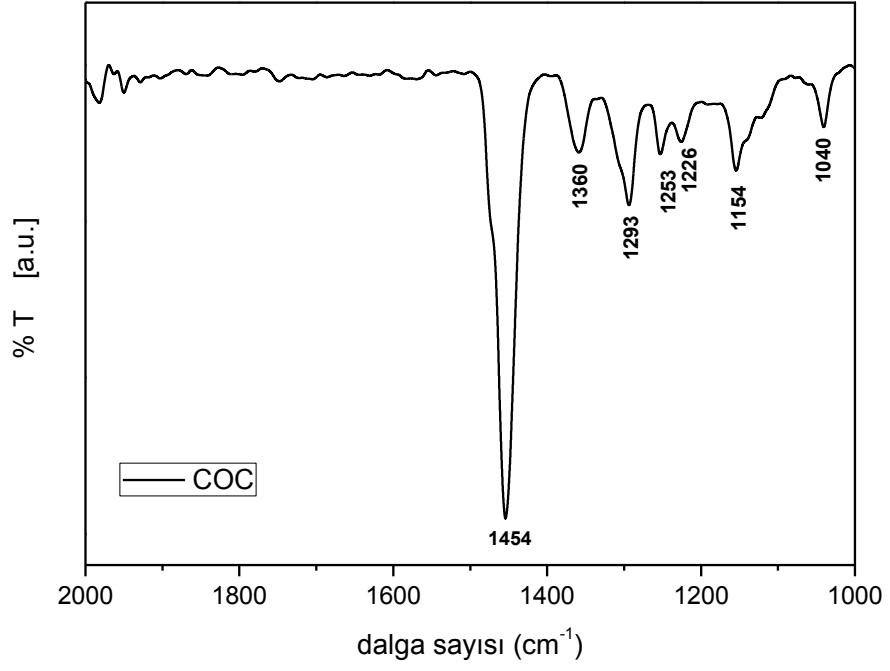
Tablo 3.16: DCP ile farklı yapıda monomerler kullanılarak hazırlanan örneklerin temas açısı değerleri ve aşılama yüzdeleri

Örnek	COC (% ağı.)	Başlatıcı (DCP) ağı.%	Monomer (ağı. %10)	Temas Açısı (°)
MI	88	2	maleimid	-
NA	88	2	norbornen dikarboksilik anh.	84.6

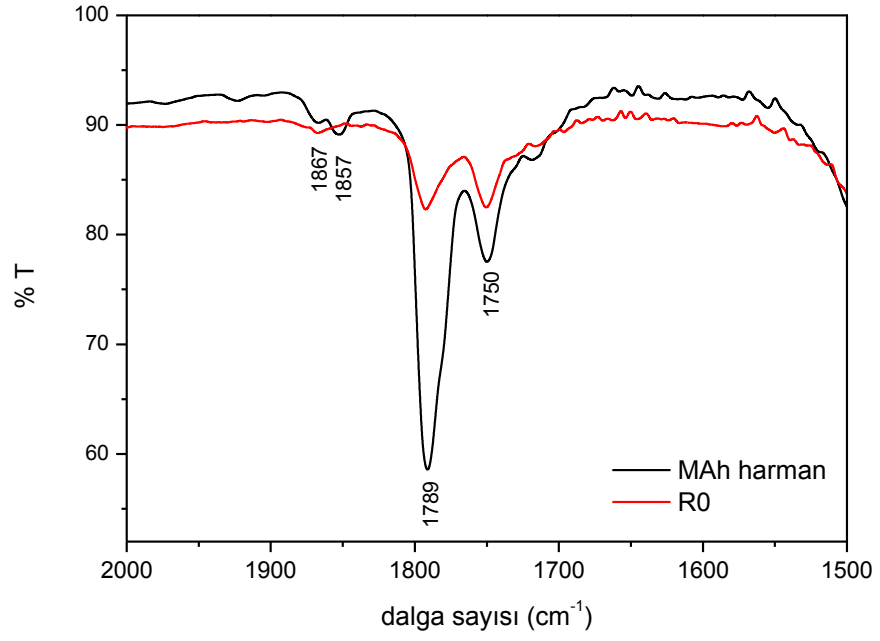
Tablo 3.16’da ise maleimid ve norbornen-di-karboksilik anhidrit monomerlerinin kullanıldığı örnekler verilmektedir. Bu örneklerden maleimid ile hazırlanan numune asit sayısı analizi ile aşılama oranının hesaplanmasına uygun olmadığından, norbornen-di-karboksilik anhidrit ile hazırlanan numune ise oldukça koyu renkli olması nedeniyle titrasyonda indikatörün dönüm noktasının belirlenmesinde sorunlara yol açtığından yaş yöntemiyle analiz edilememişlerdir. Fakat bu numunelerin FTIR analizi ve temas açısı ölçümleri sonuçları, monomerlerin COC zincirine aşılama olmuş olduklarını düşündürmektedir.

4.2AŞILI KOPOLİMERLERİN FTIR ANALİZLERİ

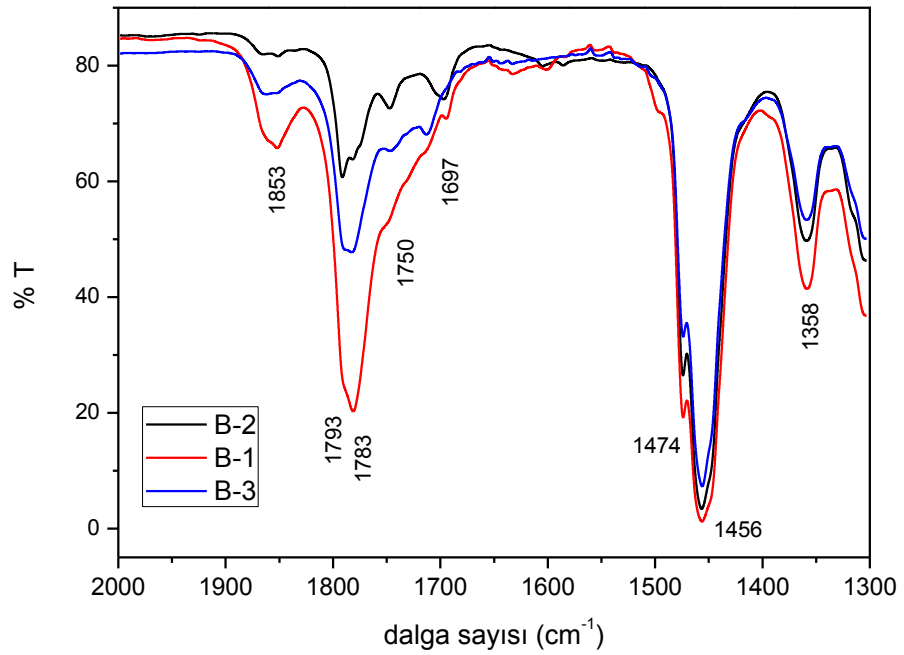
Tez çalışmalarında kullanılan COC'nin, 1000-2000 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumu Şekil 4.1' de verilmiştir.



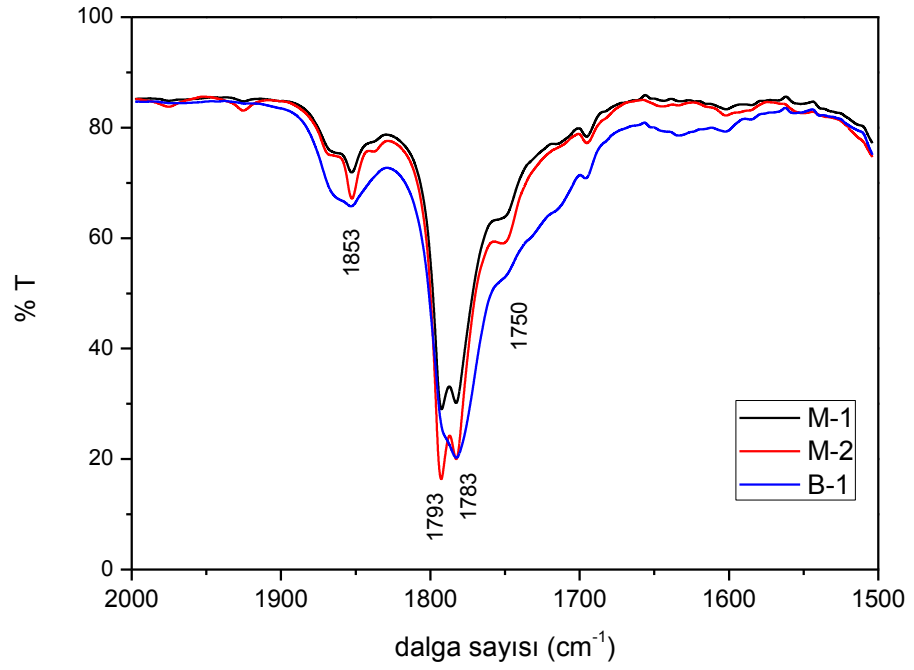
Şekil 4.1: COC kopolimerin FTIR spektrumu.



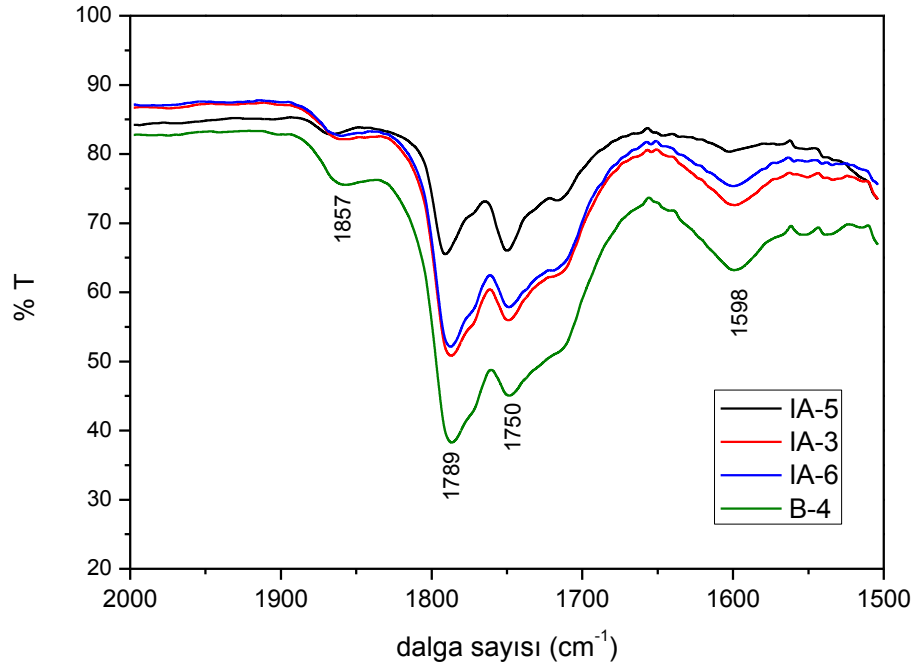
Şekil 4.2:Ağ. %10 MAh içeren filmin vakum etüvündeki ısıl işlem öncesi (MAh harman) ve sonrası (R0) FTIR spektrumları.



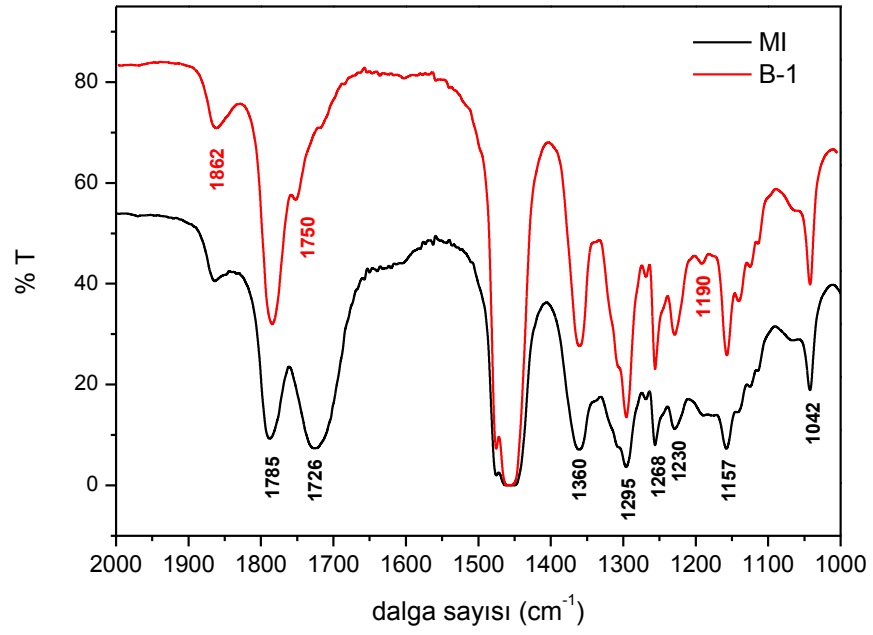
Şekil 4.3:Ağ. %10 MAh ve %2 oranında farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları.



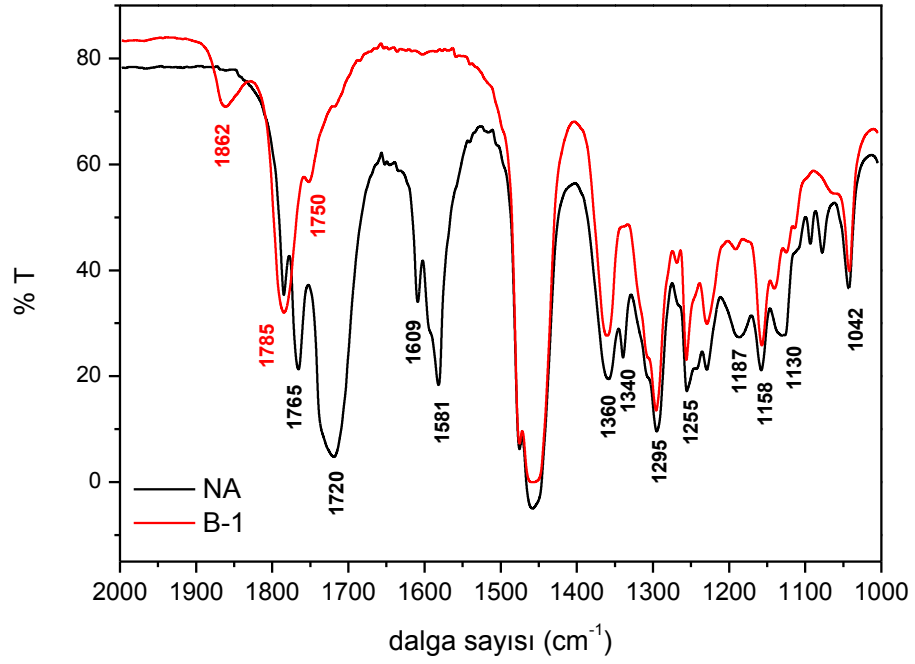
Şekil 4.4: Ağ. %10 MAh ve başlatıcı olarak farklı oranlarda DCP kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları.



Şekil 4.5: Ağ. %2 oranında DCP ve farklı oranlarda itakonik asit kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları.

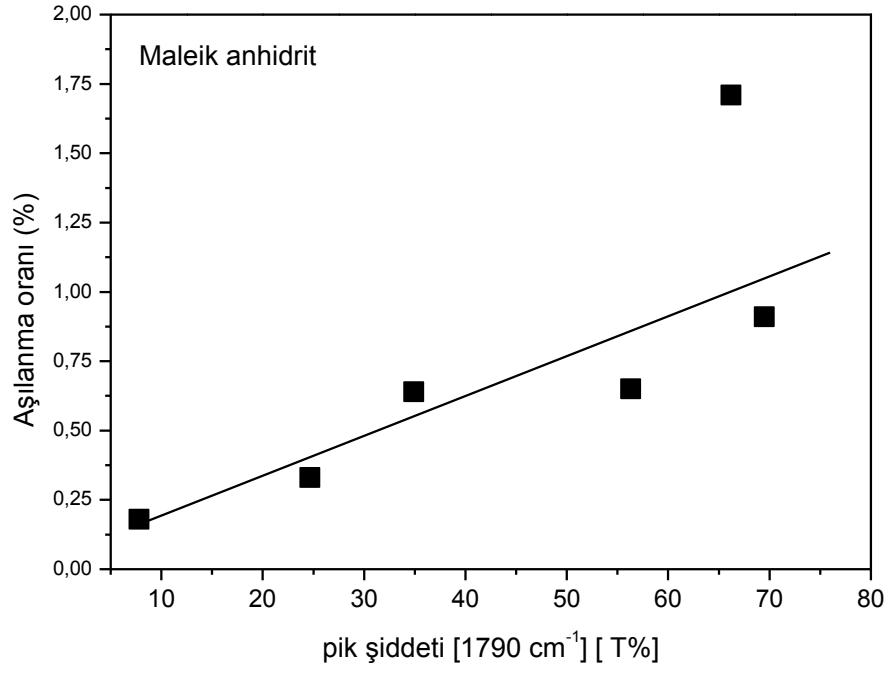


Şekil 4.6: Ağ. %10 oranında maleimid (MI) ve MAh (B-1) kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.

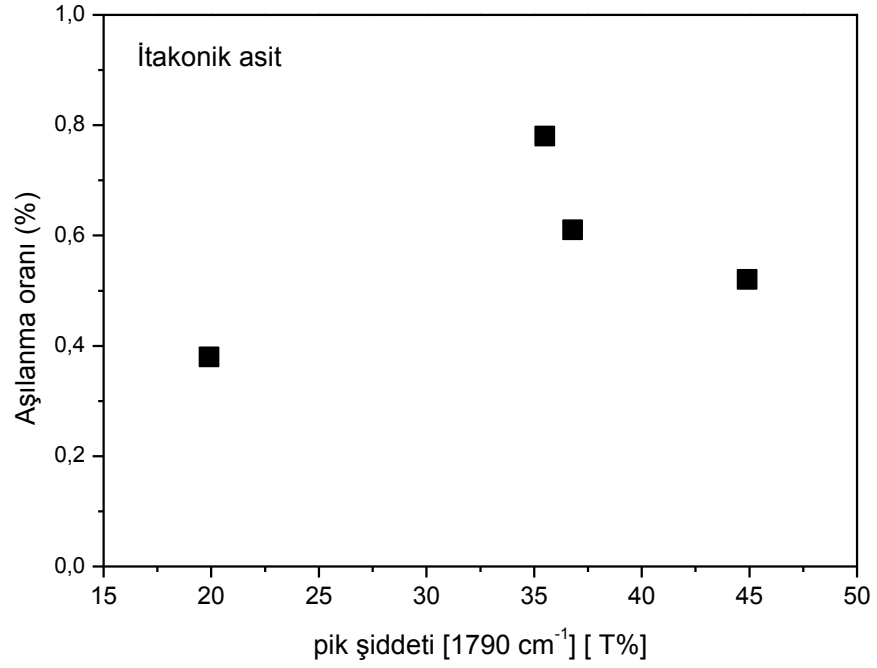


Şekil 4.7: Ağ. %10 oranında *cis*-5-norbornen-endo-2,3-dikarboksilik anhidrit (NA) ve MAh (B-1) kullanılarak hazırlanan örneklerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.

MAh ve IA kullanılarak farklı bileşim oranlarında hazırlanan film örneklerinin titrasyon yöntemi ile belirlenen aşılama oranları ile numunelerin FTIR spektrumlarındaki karakteristik $-C=O$ pikinin şiddetinin değişimini gösteren korelasyon grafikleri Şekil 4.8 ve 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.8:MAh aşılı ürünlerin aşılama oranı ile karakteristik $-C=O$ pik intensitelerinin korelasyonu

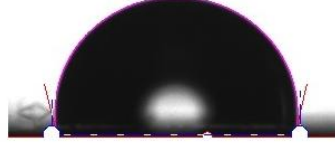


Şekil 4.9:IA aşılı ürünlerin aşılama oranı ile karakteristik –C=O pik intensitelerinin korelasyonu

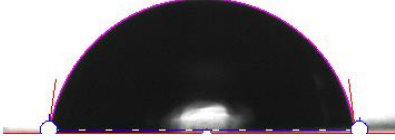
4.3AŞILI KOPOLİMERLER FİLMLEİN TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ

Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan aşılı kopolimer filmlerin temas açısı ölçümlerine ait görüntüler Şekil 4.10 - 4.15'e kadar olan kısımda görülmektedir. Bu ölçümlerin sonuçları ve temas açısı değerleri Bölüm 4.1'de verilen tablolarda listelenmiş ve tartışılmıştır.

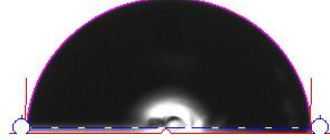
COC



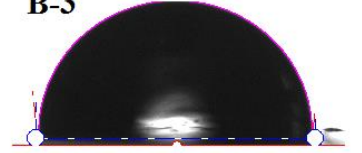
B-1



B-2

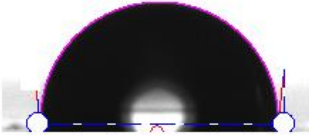


B-3

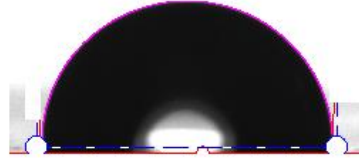


Şekil 4.10:COC ve ağ. %10 MAh ve %2 oranında farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.

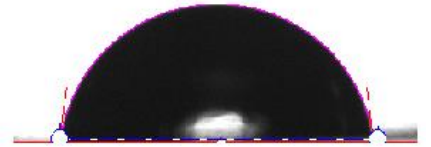
M-1



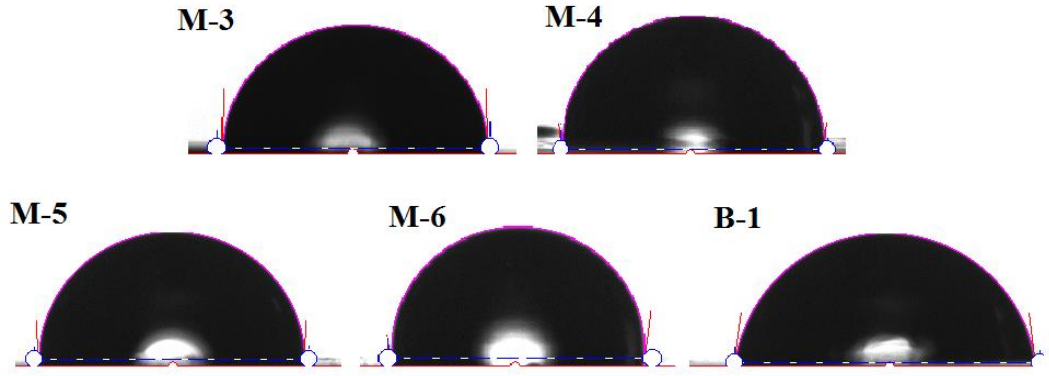
M-2



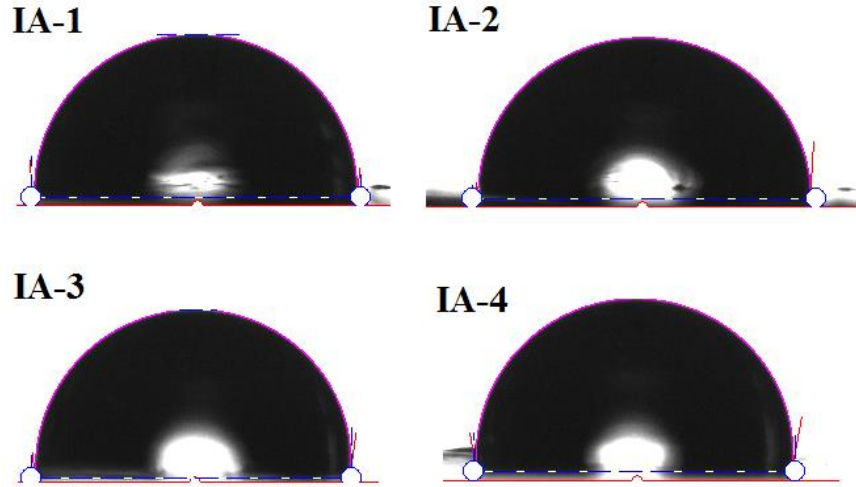
B-1



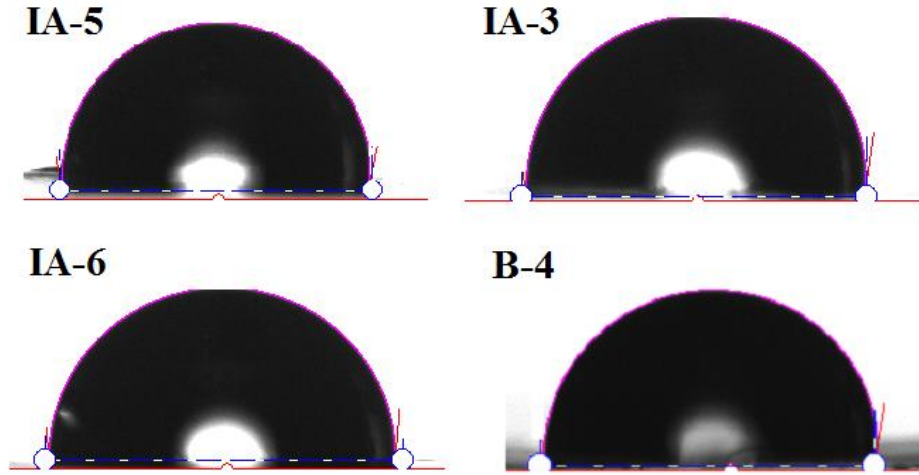
Şekil 4.11:Ağ. %10 MAh ve başlatıcı olarak farklı oranlarda DCP kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.



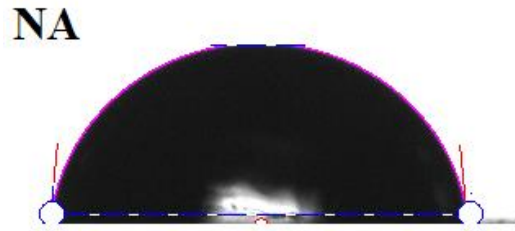
Şekil 4.12:Ağ. %2 oranında DCP ve farklı oranlarda MAh kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.



Şekil 4.13:Ağ. %5 oranında IA ve başlatıcı olarak farklı oranlarda DCP kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.



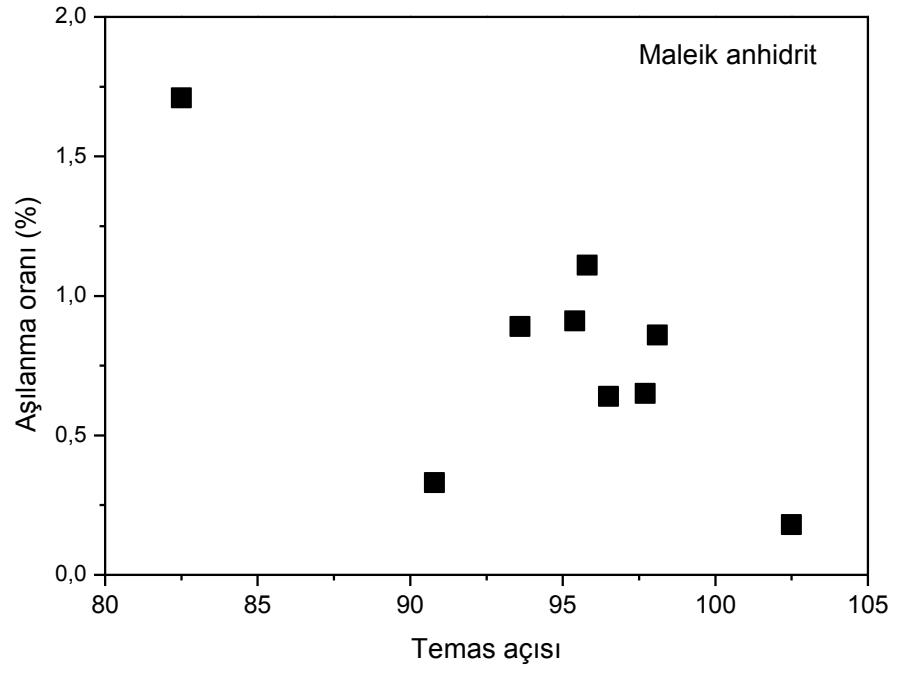
Şekil 4.14: Ağ. %2 oranında DCP ve farklı oranlarda IA kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açısı ölçüm görüntüleri.



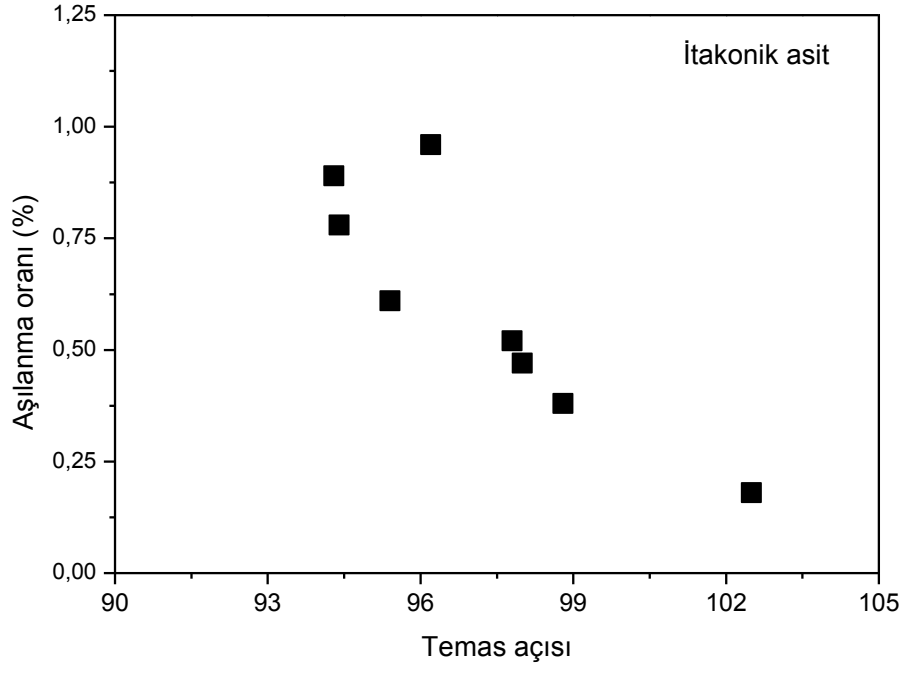
Şekil 4.15: Ağ. %10 oranında norbornen di-karboksilik asit ve başlatıcı olarak DCP kullanılarak hazırlanan filmin temas açısı ölçüm görüntüsü.

Ayrıca, MAh ve IA kullanılarak farklı bileşim oranlarında hazırlanan film örneklerinin titrasyon yöntemi ile belirlenen aşılama oranları ile temas açısı değerlerinin değişimini gösteren korelasyon grafikleri Şekil 4.16 ve 4.17’de verilmiştir.

Beklendiği gibi, her iki monomerle hazırlanan örneklerde, aşılama oranının artması nedeniyle örneklerin polaritesindeki artışa paralel olarak filmlerin temas açısı değerlerinin de azaldığı görülmektedir.



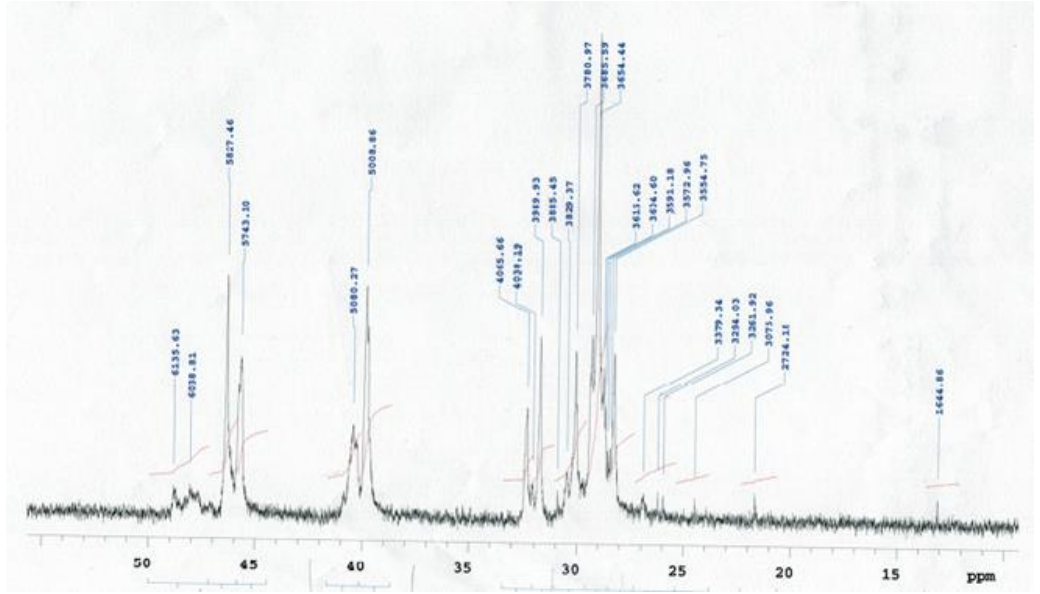
Şekil 4.16:MAh aşılı ürünlerin aşılama oranı ile temas açısı değerlerinin korelasyonu



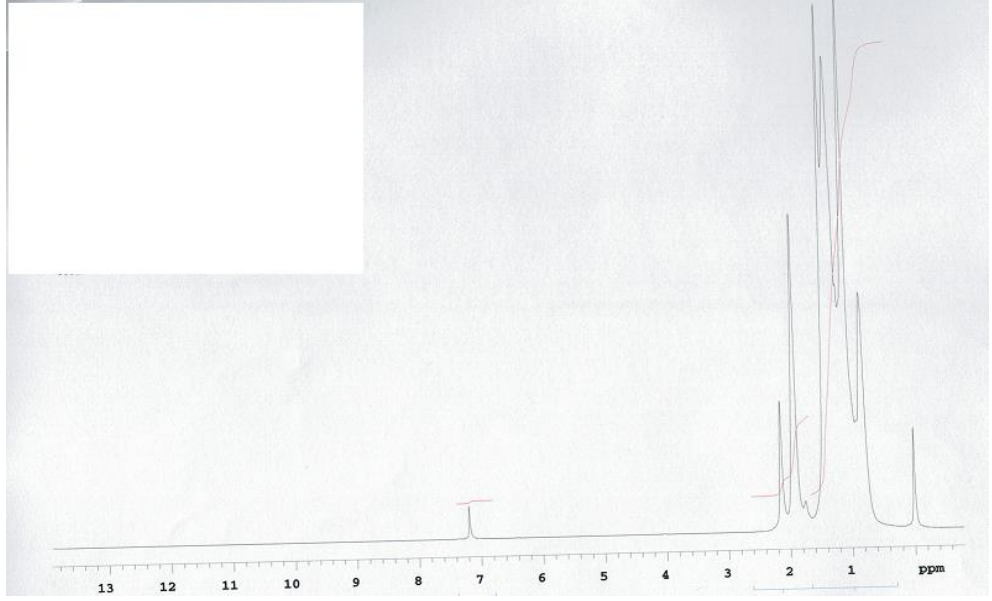
Şekil 4.17:IA aşılı ürünlerin aşılama oranı ile temas açısı değerlerinin korelasyonu

4.4 NMR ANALİZİ

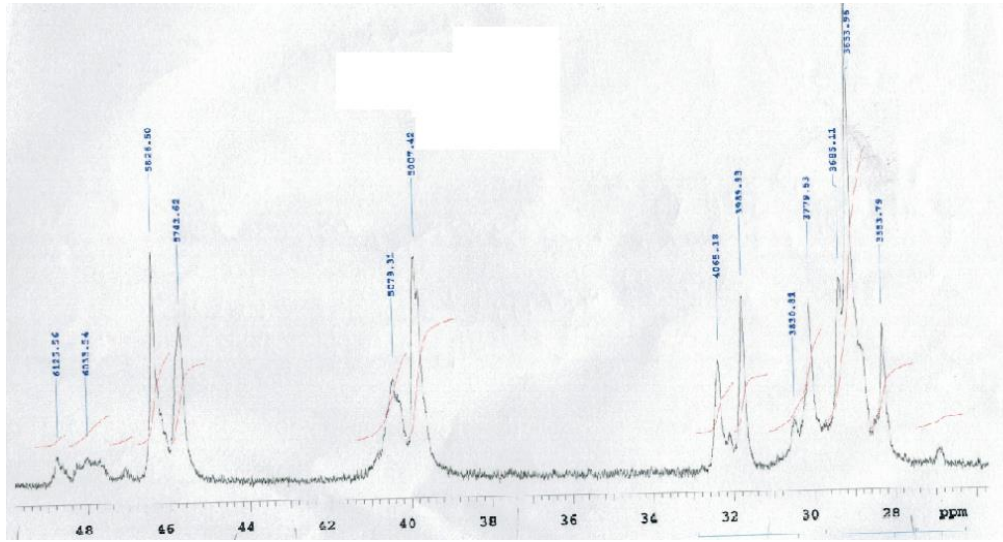
^1H ve ^{13}C NMR analizlerinde hammadde olarak kullanılan sikloolefin kopolimere (COC) ait spektrum ile deneysel şartlar içerisinde en yüksek oranda aşılmanın gerçekleştiği (B-1) örneğine ait spektrumlar Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.



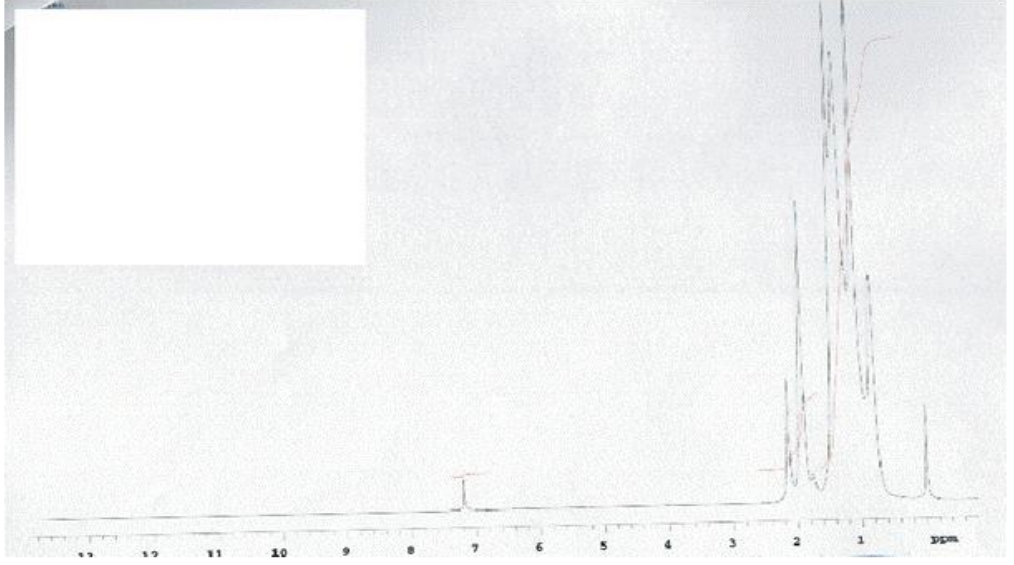
Şekil 4.18: COC'nin C-NMR spektrumu



Şekil 4.19:COC'nin H-NMR spektrumu



Şekil 4.20:B-1 örneğinin C-NMR spektrumu

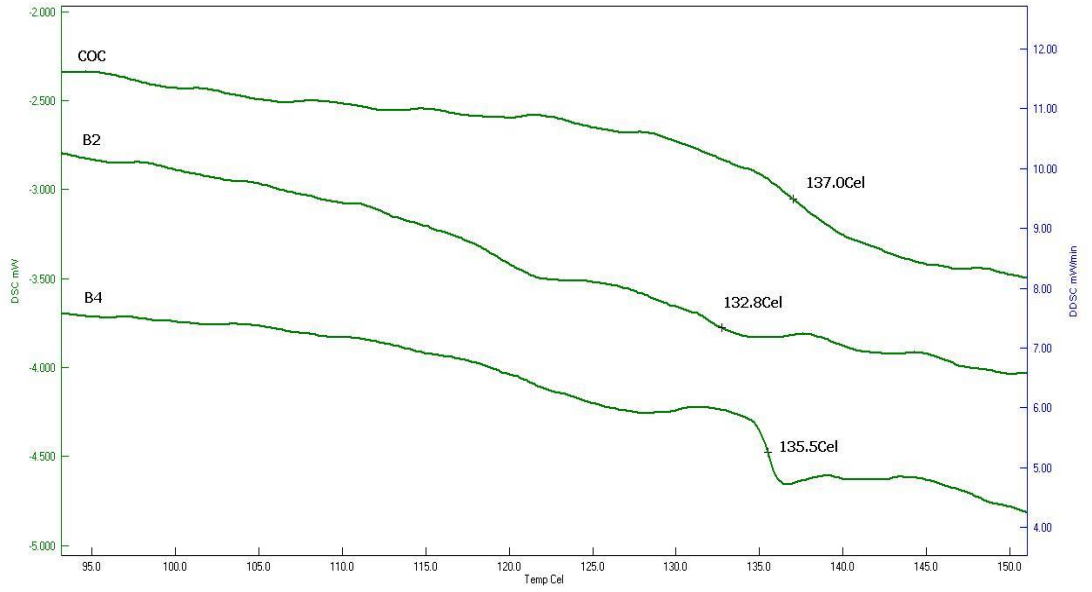


Şekil 4.21:B-1 örneğinin H-NMR spektrumu

Spektrumlarından da görüleceği gibi örneklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları karşılaştırıldığında, aralarında anlamlı bir farklanmanın olmadığı, aşılınmış örnekte aşılınmış olan asit gruplarına ait piklerin net olarak gözlenmediği belirlenmiştir. Ayrıca aşılınan monomerlerin sikloolefin kopolimerinin zincir yapısında bulunan norbornen yada etilen grubundaki hangi karbon atomuna bağlandığı ile ilgili anlamlı bir işaret de görülmemiştir. Bunun kopolimere aşılınan monomer oranlarının çok düşük oranda kalması ve NMR analizinin hassasiyetinin de çok yüksek olmamasından kaynaklandığı düşünülmüş ve bu durumda NMR analizine bağlı yapısal bir değerlendirme yapılmamıştır.

4.5 DSC ANALİZİ

Denemelerde kullanılan COC ve ağ. %10 monomerve %2 oranında farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin DSC eğrileri Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22: Ağ. %10 monomer ve %2 oranında farklı tip başlatıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerin DSC eğrileri

4.6 VİSKOZİTE ÖLÇÜMLERİ

Tablo 4.1: Saf Kloroform ve Aşılammış Farklı Fiziksel Durumdaki COC-5013'lerin Viskoziteleri

	Saf Kloroform	COC 5013 Granül + Kloroform	COC5013 Çöktürülmüş + Kloroform	COC5013 Kırılmış + Kloroform
1)	61,03	71,48	71,87	70,91
2)	60,63	71,43	71,16	71,13
3)	61,35	71,19	71,63	70,84
4)	60,93	71,3	71,2	71,33
5)	61,06	71,12	71,88	71,01
6)	61,15	71,01		70,92
Ortalama	61,03	71,255	71,548	71,02
Sapma	0,24	0,18	0,35	0,18

Tablo 4.2: Saf Kloroform ve COC 5013–DCP–MAh Karışımının İçsel Viskozite Değerleri

	Saf Kloroform	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1)	61,03	70,93	70,78	71,69	71,19	71,49	70,95	70,92	70,85	71,66
2)	60,63	71,07	70,89	71,63	71,17	71,53	71,14	70,89	70,78	71,37
3)	61,35	71,02	70,71	71,51	71,15	71,47	70,97	70,83	70,56	71,36
4)	60,93	70,73	70,96	71,4	71,07	71,79	70,91	70,89	70,8	71,22
5)	61,06	70,68	70,94	71,68	71,25	71,60	70,96	70,82	70,77	71,43
6)	61,15	70,60	70,93	71,47	71,06	71,44	71,19	70,83	70,69	-
Ortalama	61,03	70,84	70,87	71,56	71,15	71,55	71,02	70,86	70,74	71,41
Sapma	0,24	0,19	0,10	0,12	0,07	0,12	0,11	0,04	0,10	0,16

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Son yıllarda plastik endüstrisi hızlı bir gelişme göstermektedir. Yüksek performanslı plastik materyallere talep giderek artmaktadır. Bu talebi karşılayabilmek için polimer araştırmacıları yeni polimerler bulmaktansa var olan plastiklerin eksikliklerini gidermeye yönelmişlerdir. Bunun için genellikle modifikasyon, reaktif harmanlama gibi yöntemler tercih edilmektedir.

Sikloolefin kopolimerleride yeni nesil poliolefinlerin üretim teknolojisi ile birlikte geliştirilmiş yeni polimerlerdendir. Fakat kimyasal yapıları nedeniyle; poliolefinlerin sahip olduğu “apolar yapı” , “diğer termoplastiklerle uyumsuzluk” gibi yapısal dezavantajları bulunmaktadır.

Literatüre bakıldığında sikloolefin kopolimerler (COC) konusundaki çalışmalar yapı analizleri ve fiziksel karışımlar (kompozit, harman vb.) ‘ın ötesine gitmemektedir. COC’ lerin fonksiyonelleştirilmesi konusunda yapılan birkaç yayın var olmasına rağmen bu yayınlar ticari yaklaşımların dışında kalmaktadır. Yapılan çalışmalar özel koşullarda gerçekleştirilmektedir.

Fonksiyonel COC’lerin üretimi ve karakterizasyonu konusundaki teknik boşluğu giderebilmek ve ticari boyutta iyi bir verim yakalayarak diğer polimerler ile uyumu ve ara yüzey etkileşimlerini arttırabilmek için tez çalışmalarında COC’ye çeşitli monomerlerin aşılmasına çalışıldı. Tez kapsamında sikloolefin kopolimerlere maleik anhidrit ve itakonik asit gibi monomerlerin aşılmasına çalışmaları gerçekleştirildi.

Literatürdeki teknik bilgi eksikliği göz önünde bulundurulduğunda aşılma çalışmalarının yapılabilmesi ve değerlendirmelerin kıyaslama ile götürülebilmesi için poliolefinlere yapılan modifikasyon çalışmaları baz alındı ve sıkça yararlanıldı. Benzerliklerden yola çıkarak değerlendirmeler yapabilmek için lineer yapıdaki poliolefinlere (PP, PE vb.) ve EPDM gibi siklik yapıdaki polimerlere yapılan aşılma çalışmaları incelendi.

Reaksiyon çalışmalarında kullanılan monomer ve başlatıcıların seçiminde yine bu literatür çalışmalarında yaygın kullanılan bileşenler tercih edildi.

Daha yüksek molekül ağırlığında olduğu için yüksek bir K.N. (467,3 °C) 'na sahip olan ve başlatıcı kompozisyonunun ekstrüderin çıkış bölümüne kadar bozulmadığına emin olduğumuz tek başlatıcı LP'dir. Bu yüzden ilk olarak yapılan çalışma setinde LP başlatıcısı kullanılarak farklı COC tiplerine aşılama çalışması gerçekleştirildi. İki kez tekrar edilen deneylerin aşılama etkinlikleri Tablo 3.9 'da verildi. Böylece hangi tip COC'ye aşılama çalışmalarının yapılmasına karar verildi. Sonuçlara bakıldığında COC-5013 kodlu ürüne yapılan aşılamanın daha etkin bir şekilde gerçekleştirildiği görüldü. COC- 5013 kopolimerler arasındaki en yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmasına karşın eriyik işleme ünitesinde aynı oranda kullanılan monomer ve başlatıcıyla en yüksek oranda etkileşime giren polimer olmuştur. COC 'lerin camsı geçiş sıcaklıkları yapıda ihtiva ettiği norbornen ünitesinin artmasına bağlı olarak yükselmektedir. Ürünlerin ticari formlarından elde edilen yaklaşık norbornen ve etilen ünitelerinin oranı Tablo 3.10 'da verilmiştir. Siklik yapının sterik etkisinin aşılama engellemenin beklenen ihtimaller dahilinde iken siklik yapının artması ile aşılama etkinliğinin artması aşılamanın norbornen halkası üzerinde gerçekleştiğini akla getirmektedir. Norbornen türevlerinin direk olarak maleik anhidritle kopolimerleştiği çalışmalarda literatürde mevcut olup tezin teorik kısımlarında bu yayınlardan bahsedilmiştir.

Tablo 3.11'de başlatıcı seçiminin yapılabilmesi için eşit oranlarda monomer ile farklı başlatıcılar reaktif ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuştur. B-1 kodlu örnekte diğer örneklere göre bariz şekil yüksek aşılama etkinliğine ulaşılmıştır. Aynı başlatıcı itakonik asit monomeri ile aynı oranlarda (B-4) ekstrüde edildiğinde verim oldukça düşmektedir.

Başlatıcıların değerlendirilmesinde yarılanma sürelerinin önemi büyüktür. Çünkü ekstrüzyon kısa bir süreç içerisinde gerçekleşmesi gerektiğinden etkin ve homojen dağılan bir karışıma ihtiyaç duyulmaktadır. Yarılanma süresi düşük olan malzemelerde daha fazla radikalın polimer faz arasında sıkışarak daha çok monomer veya polimer zincir üzerinde aktif bölgelerinde denk gelme olasılığı artmaktadır.

Ticari boyutta özellikle kauçuk endüstrisinde çapraz bağlayıcı olarak DCP yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sonuçlara bakıldığında en düşük verim Benzoil peroksit tipi

başlatıcıda görüldü. Bunun başlıca sebebi BP'in diğer başlatıcılara kıyasla yüksek yarılanma sürelerine sahip olmasıdır. Erime noktasında 104-106 °C civarlarındadır. BP'e ait tehlike uyarı formlarında 105 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda patlayıcı olduğunu söylemektedir. Yüksek orandaki üretimlerde hem bu sebepten hem de düşük aşılama etkinliğine sahip olmasından dolayı tercih edilmesi uygun görülmemektedir. LP ise yarılanma sürelerine bakıldığında oldukça düşük değerlerde olmasına rağmen DCP' den daha düşük aşılama verimine sahiptir. Bunun nedeni yüksek molekül ağırlığından ve uzun zincirli yapısının polimer fazı içerisinde etkin bir şekilde karışarak aktif bölgeler oluşturamamasından kaynaklanabilir. DCP ise iyi bir erime noktasında ve yarılanma süresine sahiptir. Ayrıca DCP'in kaynama noktası 130 °C civarındadır. Bu özelliği eşleşemeyen başlatıcı veya radikallerin yüksek oranda vent çıkışında giderilebilmesi gibi avantajlar sağlamaktadır.

B-1 ve B-4 kodlu örneklere bakıldığında monomerin etkinliği tespit edilmeye çalışıldı. İtakonik asit maleik anhidrite göre ciddi oranda düşük verimde aşılandı. Maleik anhidritin erime noktası 52,85 °C iken itakonik asitin 162-164 °C'dir. Ayrıca maleik anhidrit çıkış sıcaklığının altında bir kaynama noktasına (202°C) değerine sahiptir. Bu özelliği aşılınmayan monomerin yüksek oranda vent çıkışından alınabilmesini sağlamaktadır. İtakonik asit ise katı fazda daha uzun süre kaldığı için yüzey etkileşimini arttıracak yeterli zamanı bulamamış olabilir. Ayrıca Maleik anhidritin bu işlemlerde yüksek oranda tercih edilmesinin sebebi bu monomerin homopolimerizasyona yatkın olmamasıdır. İtakonik asit ise kendi oluşturduğu bölgeler ile homopolimerize olmuş olabilir.

Başlatıcı miktarlarının farklandırıldığı çalışmalarda başlatıcı miktarı arttıkça MAh'li çalışmalarda verimin arttığı ancak IA kullanılması durumunda verimin azaldığı görüldü. Ortamda yüksek oranda radikal oluşumu IA'ı yine homopolimerizasyon gibi yan reaksiyonlara itmiş olabilir.

Monomer oranının değişmesinde IA kullanımında olağan bir artıştan sonra en yüksek verime ulaşmıştır. Daha sonra ortamda fazla monomer bulunması verimi düşürmüştür. Kaynama noktasının (268 °C) çıkış sıcaklığından yüksek olması ürün kompozisyonunun bozulmamasına ve tutarlı bir artış – azalış oranına sahip olmasını sağlamış olabilir. MAh'in bulunduğu örneklerde ağırlıkça %3-5-7 oranlarında monomer kullanımında

aşılama etkinliğinde giderek azalma daha sonra %10 monomer kullanımında artış görüldü. Yüksek oranda monomer kullanımı polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağılmış miktarı arttırarak daha çok aktif bölgeyle karşılaşma olasılığını arttırmıştır. Daha çok monomer olması polimer fazı içerisinde hapsolan miktarda arttıracığından kayıp oranı verim artışı yanında daha az etkili olmuş olabilir. Bunun yanısıra vent çıkışıındaki sıcaklık monomerin K.N.'sı üzerinde olduğu için kaybolan monomer miktarı ürün dağılımını bozmuş ve sonuçları etkilemiş olabilir.

FTIR ve yüzey temas açısı ölçümlerinde yaş metot referans alınarak değerlendirmeler yapıldı. FTIR kalitatif olarak yapıya aşılama çalışmasının başarılı olduğunu ve monomerlerin bağlanmasıyla ortaya çıkan karakteristik pikler ile çalışmanın amacına ulaştığını kanıtlar niteliktedir. Yaş metot sonuçları ve bu karakteristik piklerin şiddetleri değerlendirilerek bazı korelasyon grafikleri çizildi. Böylece yaklaşık olarak kantitatif değerlendirmelerin yapılabileceği öngörüldü.

Yüzey temas açısı ölçümlerinde sapmalar mevcut olsa da aşılama veriminin artmasıyla yüzeyin ve yapının polarite kazanması sebebiyle temas açısının azaldığı görülmektedir. Bu aşamadaki sapmalar filmler ısıl işlem görürken yüzeylerinde meydana gelen kusurlarda kaynaklanıyor olabilir. Trend olarak dikkate alındığında yapılan reaktif ekstrüzyon işleminin başarılı olduğunu ve hidrofilik bir yüzey kazandırıldığını söyleyebiliriz. Böylece daha sonra hazırlanabilecek kompozit veya harmanların arayüzey etkileşimlerinin artacağını söyleyebiliriz.

Hazırlanan bazı aşılı kopolimer numunelerin, kloroform ile hazırlanan belirli konsantrasyonlardaki çözeltilerinin Ubbelohde viskozimetresindeki akış süreleri ölçülerek mutlak viskozite değerleri de hesaplanmıştır. Formülasyon değişkenlerine bağlı olarak numunelerin akış sürelerinde önemli bir farklılık olmadığı gözlemlendiğinden, aşılama reaksiyonları ile COC'nin molekül ağırlığının önemli ölçüde değişmediği düşünülmektedir.

NMR spektrumlarından çalışma için sağlıklı bir değerlendirme yapılamadı. B-2 ve B-4 kodlu örnekler ile yapılan DSC analizinde ise erime noktasının ciddi oranda değişmediği görüldü. Bu sonuca bakarak işlem sırasında zincir degradasyonu gibi bir yan reaksiyona yönelmenin olmadığını veya önemsiz oranda kaldığını söyleyebiliriz.

Elde edilen çıktılar ile literatür çalışmaları arasında bir kıyaslama yapılırsa EPDM kauçuğuna aşılmanın gerçekleştirildiği bir çalışmada aşılama oranı ağırlıkça %1,9'lara çıkmaktadır. Ancak bu çalışmada ekstrüder değil çözeltide karıştırma yöntemi gibi kesikli bir reaktöre benzer yöntem kullanılmıştır [33].Poliolefinlere (PP, PE vb.) yapılan aşılama çalışmalarında verim genelde ağırlıkça %1'in altında kalmaktadır. Tez çalışmasında daha kısa sürede sürekli bir sistemde yapılarak elde edilen ağırlıkça % 1,7 gibi bir aşılama oranı oldukça iyi bir verimdir.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan fonksiyonel COC'lerin, COC esaslı polimerik harman ve kompozitlerin üretiminde matris ve/veya uyumlaştırıcı olarak kullanılabilceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Saçak M., 2010, *Polimer Kimyası*, Gazi kitabevi, Ankara, ISBN: 9789758640270.
- [2]. Rische T., Waddon A.J., Dickinson L.C., MacKnight W.J., 1998, "Microstructure and morphology of cycloolefin copolymers", *Macromolecules*, 31 (6), 1871-1874, ()
- [3]. Kaminsky W., Bark A., Arndt M., 1991, "New polymers by homogenous zirconocene/ aluminoxane catalysts", *Macromolecular Symposia*, 47 (1), 83-93.
- [4]. Henschke O., Kolllel F. and Arnold M., 1997, "Polyolefins with high glass transition temperatures", *Macromolecular Rapid Communications*, 18 (7), 617-623.
- [5]. TOPAS Advanced Polymers, "Cyclic Olefin Copolymers (COC) Brochure". [http://www.topas.com/sites/default/files/files/TOPAS_Brochure_E_2014_06\(1\).pdf](http://www.topas.com/sites/default/files/files/TOPAS_Brochure_E_2014_06(1).pdf), [Ziyaret Tarihi: Nisan 2013].
- [6]. Shin J.Y., 2005, Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, No. 5, pp. 801–814,
- [7]. Moad, G., 1999, The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, *Progress in Polymer Science*, 24, 81-142
- [8]. Yamazaki, M., 2004, Industrialization and application development of cycloolefin polymer, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213(1), 81-87.
- [9]. Chu, P. P., Huang, W. J., Chang, F. C., & Fan, S. Y., 2000, Conformational conversion and chain ordering in cyclo olefin copolymer (COC), *Polymer*, 41(1), 401-404.
- [10]. Liu, C., Yu, J., Sun, X., Zhang, J., & He, J., 2003, Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers, *Polymer degradation and stability*, 81(2), 197-205.
- [11]. Hu, C. C., Lee, K. R., Ruaan, R. C., Jean, Y. C., & Lai, J. Y., 2006, Gas separation properties in cyclic olefin copolymer membrane studied by positron annihilation, sorption, and gas permeation, *Journal of membrane science*, 274(1), 192-199.
- [12]. Blochowiak, M., Pakula, T., Butt, H. J., Bruch, M., & Floudas, G., 2006, Thermodynamics and rheology of cycloolefin copolymers, *The Journal of chemical physics*, 124(13), 134903-134903.

- [13]. Khanarian, G., 2000, Rubber toughened and optically transparent blends of cyclic olefin copolymers, *Polymer Engineering & Science*, 40(12), 2590-2601.
- [14]. Doshev, P., Tomova, D., Wutzler, A., & Radusch, H. J., 2005, Morphology and mechanical properties of reactive and non-reactive COC/EOC blends, *Journal of polymer engineering*, 25(5), 375-392.
- [15]. Sahli, M., Roques-Carmes, C., Duffait, R., & Khan Malek, C., 2005, Study of the rheological properties of poly (methylmethacrylate)(PMMA) and cyclo-olefin-copolymer (COC) to optimize the hot-embossing process. In *Proc. int. conf. on multi-material micro-manufacture (4M)*, Karlsruhe. Elsevier, Amsterdam (pp. 83-86).
- [16]. Yang, T. C. K., Lin, S. S. Y., & Chuang, T. H., 2002, Kinetic analysis of the thermal oxidation of metallocene cyclic olefin copolymer (mCOC)/TiO₂ composites by FTIR microscopy and thermogravimetry (TG), *Polymer degradation and stability*, 78(3), 525-532.
- [17]. Dorigato, A., Pegoretti, A., & Migliaresi, C., 2009, Physical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxanes–cycloolefin copolymer nanocomposites, *Journal of applied polymer science*, 114(4), 2270-2279.
- [18]. Ou, C. F., & Hsu, M. C., 2007, Preparation and characterization of cyclo olefin copolymer (COC)/silica nanoparticle composites by solution blending, *Journal of Polymer Research*, 14(5), 373-378.
- [19]. Kasgoz, A., Akın, D., Ayten, A. I., & Durmus, A., 2014, Effect of different types of carbon fillers on mechanical and rheological properties of cyclic olefin copolymer (COC) composites, *Composites Part B: Engineering*, 66, 126-135.
- [20]. Kaşgöz, A., Akın, D., Durmus, A., Ercan, N., Öksüzömer, F., & Kaşgöz, A., 2013, Effects of various polyolefin copolymers on the interfacial interaction, microstructure and physical properties of cyclic olefin copolymer (COC)/graphite composites, *Journal of Polymer Research*, 20(7), 1-12.
- [21]. Motlagh, G. H., Hrymak, A. N., & Thompson, M. R., 2007, Properties of a carbon filled cyclic olefin copolymer, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(14), 1808-1820.
- [22]. Akın, D., Kasgoz, A., & Durmus, A., 2014, Quantifying microstructure, electrical and mechanical properties of carbon fiber and expanded graphite filled cyclic olefin copolymer composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 60, 44-51.
- [23]. Kasgoz, A., Akın, D., & Durmus, A., 2014, Rheological and electrical properties of carbon black and carbon fiber filled cyclic olefin copolymer composites, *Composites Part B: Engineering*, 62, 113-120.
- [24]. Kasgoz, A., Akın, D., & Durmus, A., 2012, Rheological behavior of cycloolefin copolymer/graphite composites, *Polymer Engineering & Science*, 52(12), 2645-2653.

- [25]. Stachowiak, T. B., Mair, D. A., Holden, T. G., Lee, L. J., Svec, F., & Frechet, J. M., 2007, Hydrophilic surface modification of cyclic olefin copolymer microfluidic chips using sequential photografting, *Journal of separation science*, 30(7), 1088-1093.
- [26]. Roy, S., Yue, C. Y., Lam, Y. C., Wang, Z. Y., & Hu, H., 2010, Surface analysis, hydrophilic enhancement, ageing behavior and flow in plasma modified cyclic olefin copolymer (COC)-based microfluidic devices, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150(2), 537-549.
- [27]. Roy, S., & Yue, C. Y., 2011, Surface modification of COC microfluidic devices: A comparative study of nitrogen plasma treatment and its advantages over argon and oxygen plasma treatments, *Plasma Processes and Polymers*, 8(5), 432-443.
- [28]. Hwang, S. J., Tseng, M. C., Shu, J. R., & Yu, H. H., 2008, Surface modification of cyclic olefin copolymer substrate by oxygen plasma treatment, *Surface and Coatings Technology*, 202(15), 3669-3674.
- [29]. Nikolova, D., Dayss, E., Leps, G., & Wutzler, A., 2004, Surface modification of cycloolefinic copolymers for optimization of the adhesion to metals, *Surface and Interface analysis*, 36(8), 689-693.
- [30]. Huang, W. J., Chang, F. C., & Chu, P. P. J., 2000, Functionalization and chemical modification of cyclo olefin copolymers (COC), *Polymer*, 41(16), 6095-6101.
- [31]. Premphet, K., & Chalearmthtupa, S., 2001, Melt grafting of maleic anhydride onto elastomeric ethylene-octene copolymer by reactive extrusion, *Polymer Engineering & Science*, 41(11), 1978-1986.
- [32]. Oostenbrink, A. J., & Gaymans, R. J., 1992, Maleic anhydride grafting on EPDM rubber in the melt, *Polymer*, 33(14), 3086-3088.
- [33]. Barra, G. M., Crespo, J. S., Bertolino, J. R., Soldi, V., & Pires, A. T. N., 1999, Maleic anhydride grafting on EPDM: qualitative and quantitative determination, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 10(1), 31-34.
- [34]. Murahashi S., Nozakura S. I., Yasufuku K., 1965, The Copolymerization of Cyclic Olefins with Maleic Anhydride, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(12): 2082-2087.
- [35]. Houlihan, F. M., Wallow, T. I., Nalamasu, O., & Reichmanis, E., 1997, Synthesis of cycloolefin-maleic anhydride alternating copolymers for 193 nm imaging, *Macromolecules*, 30(21), 6517-6524.
- [36]. Pasquale, A. J., Allen, R. D., & Long, T. E., 2001, Fundamental investigations of the free radical copolymerization and terpolymerization of maleic anhydride, norbornene, and norbornene tert-butyl ester: In-situ mid-infrared spectroscopic analysis, *Macromolecules*, 34(23), 8064-8071.

- [37]. Pasquale, A. J., Fornof, A. R., & Long, T. E., 2004, Synthesis of Norbornene Derivatives by Diels-Alder Cycloaddition and Subsequent Copolymerization with Maleic Anhydride, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(5), 621-627.
- [38]. Pasquale, A. J., & Long, T. E., 2004, Determination of monomer reactivity ratios using in situ FTIR spectroscopy for maleic anhydride/norbornene-free-radical copolymerization, *Journal of applied polymer science*, 92(5), 3240-3246.
- [39]. Shi, D., Yang, J., Yao, Z., Wang, Y., Huang, H., Jing, W., ... & Costa, G. , 2001, Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting, *Polymer*, 42(13), 5549-5557.
- [40]. Gldoğan, Y., Eğri, S., Rzaev, Z. M., & Pişkin, E., 2004, Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion, *Journal of applied polymer science*, 92(6), 3675-3684.
- [41]. Li, C., Zhang, Y., & Zhang, Y., 2003, Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends, *Polymer testing*, 22(2), 191-195.
- [42]. Pesetskii, S. S., Jurkowski, B., Krivoguz, Y. M., & Kelar, K., 2001, Free-radical grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: I. Effect of initiator solubility, *Polymer*, 42(2), 469-475.
- [43]. Bettini, S. H. P., & Agnelli, J. A. M., 2000, Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing, *Polymer testing*, 19(1), 3-15.
- [44]. Sheshkali, H. R. Z., Assempour, H., & Nazockdast, H., 2007, Parameters affecting the grafting reaction and side reactions involved in the free-radical melt grafting of maleic anhydride onto high-density polyethylene, *Journal of Applied polymer science*, 105(4), 1869-1881.
- [45]. Sclavons, M., Franquinet, P., Carlier, V., Verfaillie, G., Fallais, I., Legras, R., ... & Thyron, F. C., 2000, Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy, *Polymer*, 41(6), 1989-1999.
- [46]. Anbarasan, R., Babout, O., Dequiel, M., & Maillard, B., 2005, Functionalization and cross-linking of high-density polyethylene in the presence of dicumyl peroxide—An FTIR study, *Journal of applied polymer science*, 97(3), 766-774.
- [47]. Yang, L., Zhang, F., Endo, T., & Hirotsu, T., 2003, Microstructure of maleic anhydride grafted polyethylene by high-resolution solution-state NMR and FTIR spectroscopy, *Macromolecules*, 36(13), 4709-4718.
- [48]. Heinen, W., Rosenmüller, C. H., Wenzel, C. B., De Groot, H. J. M., Lugtenburg, J., & Van Duin, M., 1996, ¹³C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene, and ethene-propene copolymers, *Macromolecules*, 29(4), 1151-1157.

- [49]. Ghosh, P., Chattopadhyay, B., & Sen, A. K., 1998, Modification of low density polyethylene (LDPE) by graft copolymerization with some acrylic monomers, *Polymer*, 39(1), 193-201.
- [50]. Gaylord, N. G., Mehta, R., Mohan, D. R., & Kumar, V., 1992, Maleation of linear low-density polyethylene by reactive processing, *Journal of applied polymer science*, 44(11), 1941-1949.
- [51]. Pesetskii, S. S., Jurkowski, B., Krivoguz, Y. M., & Olkhov, Y. A., 2001, Solubility of additives: Grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion. II. Effect of stabilizers, *Journal of applied polymer science*, 81(14), 3439-3448.
- [52]. Ersoy A., Kuntman A., 2008, Polimerik Yalıtkanlarda Yüzey Özelliklerinin Temas Açısı İle İncelenmesi, *Elektrik–Elektronik–Bilgisayar Mühendisliği Sempozyumu (ELECO2008)*, Bursa, Türkiye, ss.107-111
- [53]. Erdik E., 1998, *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Kitabevi ISBN: 975-7313-04-1
- [54]. ASTM Standart D7389 – 07
- [55]. ASTM Standart D4603 – 03

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Adı Soyadı	Murat TAMER
Uyruğu	TC
Doğum tarihi, Yeri	14.09.1990 , Eminönü
Telefon	0538 4620149
E-mail	murattamer@anadolu.edu.tr murattamer90@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği ABD /Kimyasal Teknolojiler Programı	2013
Lisans	İ.Ü. Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Osman Ülkümen YDA Lisesi	2008