

39576

39576

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez No - 001

Tez Yöneticileri

**POLİ (ETİLEN TERAFTALAT) FİLMER  
ÜZERİNE AZOBİSİZOBÜTİRİTRİL BAŞLATICI  
KULLANILARAK N-VİNİL PİROLİDON AŞILANMASI**

Tezi Hazırlayan  
**Ramazan COŞKUN**

Tez Yöneticileri  
**Yrd. Doç. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU**  
**Yrd. Doç. Dr. H. İbrahim ÜNAL**

KIRIKKALE - 1996

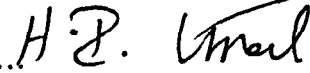
Bu Çalışma, Jürimiz tarafından **Kıya** . Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

..15..1.07/1996

Başkan : Prof.Dr.Oya ŞANLI



Üye : Yard.Doç.Dr.H.İbrahim ÜNAL



Üye : Yard.Doç.Dr.Mustafa YIĞİTOĞLU



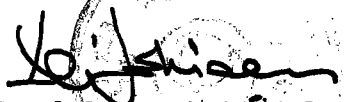
---

ONAY

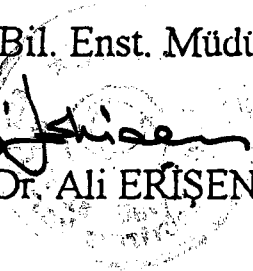
Yukardaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

15..1.07/1996

Fen Bil. Enst. Müdürü



Prof. Dr. Ali ERİŞEN



## İÇİNDEKİLER

### SAYFA

ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
TABLoların Listesi.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	v
GİRİŞ.....	1

### BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	3
1.2. Polimerleşme Reaksiyonları.....	7
1.2.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleşmesi.....	7
1.2.2. Katılma Polimerleşmesi.....	8

### BÖLÜM 2

AŞI KOPOLİMERLEŞME.....	13
2.1. Aşı Kopolimerlerin Tanımı.....	13
2.2. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemleri.....	14
2.2.1. Ana Polimere Radikal Etkisi.....	14
2.2.2. Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu.....	16
2.2.3. Redoks Tepkimeleri.....	18
2.2.4. Fotokimyasal Yöntem.....	19
2.2.5. İyonlaştırıcı Işınlardan.....	20
2.2.6. Diğer Yöntemler.....	24

### **BÖLÜM 3**

POLİESTER FİMLER .....	26
3.1. Poliesterler .....	26
3.2. PET'in İmalat Prosesi.....	26
3.3. PET'in Özellikleri .....	28

### **BÖLÜM 4**

DENEYSEL KISIM.....	30
4.1. Deneylede Kullanılan Aletler ve Düzenekler .....	30
4.2. Deneylede Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	30
4.3. Deneysel Yöntem .....	31
4.3.1. PET filmlerin Hazırlanması .....	31
4.3.2. PET filmlerin Şişirilme İşlemi.....	31
4.3.3. Aşı Kopolimerleşme İşlemi .....	31
4.3.4. Aşılannmış PET Filmlerin İntrinsik Viskozite Değerlerinin Tayini .....	33
4.3.5. Aşılannmış PET Filmlerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini.....	33
4.3.6. FTIR Spektroskopisi .....	34
4.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	34

### **BÖLÜM 5**

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMALAR.....	35
5.1. Aşılama Verimi Üzerine Sürenin Etkisi.....	35
5.2. Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi .....	37

5.3.	Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı Derişiminin Etkisi.....	39
5.4.	Aşılama Verimi Üzerine Monomer Derişiminin Etkisi.....	41
5.5.	Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı ve Monomer Difüzyonunun Etkisi .....	43
5.6.	Aşılama Kinetiği .....	46
5.6.1.	Monomerin Bireysel Derecesi.....	46
5.6.2.	Başlatıcının Bireysel Derecesi .....	48
5.6.3.	Aşılama Toplam Aktivasyon Enerjisi .....	50
5.7.	Aşılanmış Filmlerin İntrinsik Viskozite Değerlerinin Tayini .....	52
5.8.	Aşılanmış PET Filmlerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini.....	52
5.9.	Orijinal ve Aşılanmış PET Filmlerin FTIR Spektrumları ...	56
5.10.	Filmlerin Mikro Fotoğrafları .....	56
SONUÇLAR.....		60
REFERANSLAR.....		61

**POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) FİLMER ÜZERİNE  
AZOBİSİZOBÜTİRİTRİL BAŞLATICI KULLANILARAK  
N-VİNİL PİROLİDONUN AŞILANMASI**

**ÖZET**

Bu çalışmada n-vinil pirolidon (n-VP) monomeri, azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcı kullanılarak poli (etilen tereftalat) (PET) filmlere aşılandı. Filmler Polimerizasyon ortamına alınmadan önce dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde 140 °C'de 1 saat süre ile şişirildi. Aşılama veriminin süre, sıcaklık, başlatıcı ve monomer derişimiyle değişimi incelendi. Optimum sıcaklık ve aşılama süresi sırasıyla 70°C ve 4 saat bulundu. Monomer derişimi 0,28 M dan 1,22 M'a ve başlatıcı derişimi  $1,77 \times 10^{-3}$  M dan  $4,20 \times 10^{-3}$  M'a kadar artırıldığında yüzde aşılamanın arttığı gözlemlendi. Filmler üzerine başlatıcı ve monomer difüzyonunun etkisi de çalışıldı. Aşılama için toplam aktivasyon enerjisi 11,5 kcal/mol olarak hesaplandı. Aşılama hızının monomer derişimine 0,46, başlatıcı derişimine 1,00 dereceden bağlı olduğu bulundu. Filmlerin bazı özelliklerindeki değişmeler örneğin su tutma kapasiteleri ve intrinsik viskozite değerleri hesaplandı. Aşılanmış filmler FTIR spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi.

**Anahtar kelimeler:** Aşı kopolimerizasyon, Polietilen tereftalat) film, N-vinil-2-Pirolidon Polimerizasyonu, şişme yardımıyla polimerizasyon

**GRAFTING OF N-VINYL PYRROLIDONE ON  
POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILMS USING  
AZOBISISOBUTYRONITRILE INITIATOR**

**SUMMARY**

In this study, Poly (ethylene terephthalate) PET films were grafted with n-vinyl-2- pyrrolidone (n-VP) using azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator. Films were pretreated in dimethylsulphoxide (DMSO) for 1 h at 140 °C before the polymerization reaction was carried out. Variations of graft yield with time, temperature, initiator and monomer concentrations were investigated. The optimum temperature and polymerization time was found to be 70 °C and 4 h respectively. Increasing monomer concentration from 0.28 M to 1.22 M and initiator concentration from  $1.77 \times 10^{-3}$  M to  $4.20 \times 10^{-3}$  M enhanced the percent grafting. The effects of monomer and initiator diffusion on PET films were also studied. The overall activation energy for grafting was calculated as 11.5 kcal/mol. The rate of grafting was found to 0.46 power of monomer and 1.00 power of initiator. Further such changes in properties of PET films as water absorption capacity and intrinsic viscosity were determined. The grafted films were characterized with FTIR and scanning electron microscopy (SEM).

**Key Words:** Graft copolymerization, poly (ethylene terephthalate) film, n-vinyl-2-pyrrolidone polymerization, swelling assisted polymerization.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemenen bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocalarım sayın **Yrd. Doç. Dr. H. İbrahim ÜNAL** ve **Yrd. Doç. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU**'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Gazi Üniversitesi öğretim üyelerinden sayın **Prof. Dr. Oya ŞANLI**'ya göstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne de çalışmalarım süresince göstermiş olduğu kolaylıklardan dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na, Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne ve ayrıca Kırıkkale Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına projeme verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.



**TABLULARIN LİSTESİ**

<b>TABLO</b>	<b>SAYFA</b>
Tablo 3.1. PET'in Bazı Fiziksel Özellikleri .....	29
Tablo 5.1. Aşılama Hızının n-vp Derişimine Bağlılığı .....	46
Tablo 5.2. Aşılama Hızının AIBN Derişimine Bağlılığı .....	48
Tablo 5.3. Aşılama Hızının Sıcaklığa Bağlılığı .....	50



## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 5.1. Aşılama Veriminin Süreyle Değişimi .....	36
Şekil 5.2. Aşılama Veriminin Sıcaklıkla Değişimi .....	38
Şekil 5.3. Aşılama Veriminin Başlatıcı Derişimi ile Değişimi .....	30
Şekil 5.4. Aşılama Veriminin Monomer Derişimi ile Değişimi .....	42
Şekil 5.5. Aşılama Veriminin Başatıcı Difüzyonuyla Değişimi .....	44
Şekil 5.6. Aşılama Veriminin Monomer Difüzyonuyla Değişimi .....	45
Şekil 5.7. Aşılama Hızının Monomer Derişimine Bağlılığı .....	47
Şekil 5.8. Aşılama Hızının Başlatıcı Derişimine Bağlılığı .....	49
Şekil 5.9. Aşılama Hızının Sıcaklığa Bağlılığı .....	51
Şekil 5.10. Aşılanmış filmlerin İntrinsik Viskozite Değerleri .....	54
Şekil 5.11. Su Tutma Kapasitelerinin Aşılama Verimi ile Değişimi .....	55
Şekil 5.12. Orijinal PET'in FTIR Spektrumu.....	57
Şekil 5.13. Aşılanmış PET'in FTIR Spektrumu .....	58
Şekil 5.14. Aşılanmış ve Orijinal PET'in SEM Fotoğrafları .....	59

## GİRİŞ

Polimerik maddeler üretimlerinin ucuz, işlenmelerinin kolay olması, iyi fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesi nedeniyle günlük yaşantımızın hemen her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Poli (etilen teraftalat) (PET), kimyasal maddelere dayanıklılığı ve yüksek erime noktası nedeniyle endüstriyel kullanıma oldukça elverişlidir. Günümüzde gerek tekstil gerekse endüstriyel alanlarda geniş çapta kullanılmaktadır. Başlıca kulanıldığı yerler; film, plastik reçinesi, iplik olarak (Dakron, Terilen, Trevira), pamuk veya yün ile karıştırılarak dokuma endüstrisinde elyaf olarak, elektriksel yalıtkan yapımında, halı dokumacılığında, tekerlek lastiklerinde kord olarak sıralayabiliriz.

Düşük su tutma, zayıf boyanabilirlik, yüksek kristalinite, yüksek statik yüklenme ve zayıf yapışkanlık gibi özellikler PET için bir dezavantaj oluşturmaktadır.

PET'in bu istenmeyen özelliklerini geliştirmek için uygulanan yöntemlerin biri de poliester yapısına aşikopolimerizasyon yoluyla uygun hidrofilik guruplar taşıyan monomerlerin sokulmasıdır. Aşılama ışınlama [1-7] veya kimyasal [8-12] yöntemle yapılabilir. Işınlama yöntemiyle değişik monomerler PET'e aşılammıştır. Fakat kimyasal yöntemle yapılan çalışmalar sınırlıdır. Işınlama yöntemlerinde doz hızı kolayca kontrol edildiği için, aşikopolimerizasyon kolay denetlenir. Ancak radikal verimi çok düşüktür [13]. Çapraz bağlar oluşabilir, 5 M rad üzerindeki dozlarda PET'in bazı fiziksel özellikleri zayıflar [14]. Kimyasal yöntemlerde aşikopo-

limerizasyonu denetlemek zor olsa da, ana polimerin bozunması (degradasyonu) oldukça düşük düzeyde kalır. Buna karşın ekonomik açıdan ve aşılama koşullarının güçlüğü yönünden dezavantajlar gösterir.

Heterojen polimer-monomer reaksiyonlarında zincir büyümesi ve sonlanması polimerin yapısına diffüzlener monomer miktarına bağlıdır. Difüzyonu kolaylaştırma yolu polimeri uygun bir şişirici ile şişirip fiziksel yapısını açmaktır.

Jlanxlan ve arkadaşları[11] PET filmler üzerine hidrojen peroksit yardımı ile metakrilik asitin aşılmasında PET'i 1,1,2,2-tetrakloroetan ile şişirmişler ve şişme yüzdesine bağlı olarak aşı veriminin arttığını belirtmişlerdir.

Osipenko ve Mattinovicz[9] PET film ve lifler üzerine benzoil peroksit yardımı ile akrilik asitin aşılmasında PET'i 1,2-dikloroetan ile şişirmenin aşılama verimini artırdığını belirtmişlerdir.

Şanlı ve Pulat[10] PET filmler üzerine benzoil peroksit başlatıcısı kullanarak akrilamid aşılmasında PET filmleri pridin, 1,2-dikloroetan, 1,2-dikloroetan/su (20/80, v/v) ve dimetilsülfoksit (DMSO) kullanarak şişirmişler ve DMSO'nun en uygun şişirici olduğunu, şişmenin artan süre ve sıcaklıkla arttığını fakat sıcaklıkteki artışın şişmeyi daha fazla etkilediğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada ise, DMSO içerisinde şişirilmiş PET filmlere N-vinilprolidon (n-VP) monomerinin aşılmasına ve aşı verimine etki eden çeşitli parametrelerin belirlenmesine çalışıldı. Ayrıca n-VP aşılansmış filmlerin bazı özelliklerindeki değişmeler de incelendi.

## BÖLÜM I

### GENEL BİLGİLER

#### 1.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Polimerler, büyük moleküller oluşturabilecek uygun fonksiyonel gruplar taşıyan basit moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan üstün fiziksel özelliklere sahip yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Madde yapısında yer alan bu birimlere "mer" adı verilir.

Polimer maddelerin uzunlukları hep aynı olmayıp değişik sayıda mer ihtiva ederler. Polimer molekülü başına düşen ortalama mer sayısı polimerizasyon derecesi olarak tanımlanır. Her bir polimer molekülünde (zincirinde) farklı sayıda mer birimi yer alabileceğinden polimer zincirlerinin ağırlıkları farklı olur. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlığı ortalama molekül ağırlığı olarak verilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı; sayıca ortalama, ağırlıkça ortalama, z-ortalama ve viskozite ortalama molekül ağırlığı şeklinde verilir.

Polimerleri sınıflandırmak için değişik yöntemler kullanılabilir. Seçilecek özelliğe bağlı olarak polimerler değişik gruplar altında toplanabilir [15].

#### A. Molekül Ağırlığına Göre

a) **Oligomerler** : Molekül ağırlığı 1500 den düşük olan dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu guruba girer. Zincir uzunlukları 50 Å° den küçüktür, destillenebilirler, kristal halinde veya amorf yapıda olabilirler.

**b) Polimerler :** i) **Düşük molekül ağırlıklı polimerler:** Molekül ağırlıkları 1500-5000 arası olan polimerler bu gruba girer. Zincir uzunlukları 50-500 Å arasında olup distillenemezler. Lineer yapıdaysalar, şişmeden çözünürler ve çözeltilerinin viskoziteleri düşüktür.

ii) **Orta molekül ağırlıklı polimerler :** Molekül ağırlıkları 5000-10000 arasındadır. Zincir uzunlukları ise 500-2500 Å arasında olup, zincir uzunluğuna bağlı olarak doğrusal yapıda olanlar çözünürler ve şişmede gösterebilirler.

iii) **Yüksek molekül ağırlıklı polimerler :** Molekül ağırlıkları 10000 in üzerinde ve zincir uzunlukları 2500 Å dan daha büyük olan polimerlerdir. Bu polimerler distillenemezler, doğrusal yapıda olanlar şişme göstererek çözünürler.

iv) **Ağ yapılı polimerler :** Polimer zincirlerinin birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak oluşturdukları dev moleküller. Bu polimerlerin çözünmesi sözkonusu değildir.

## **B. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre**

a) **Doğal Polimerler :** Doğada bol miktarda bulunan polimerlerdir. Ağaçlardan elde edilen selüloz en önemli doğal polimerdir. Diğer doğal polimerler arasında proteinler, poliamitler (yün), kauçuk (cis-polizopren) örnek olarak verilebilir.

b) **Sentetik (yapay) Polimerler :** Kimyasal yöntemlerle sentezlenen polimerlerdir. Polietilen, poli (vinil klörür), poliesterler, poli (tetrafloroetilen) gibi polimerler. Sentetik (yapay) polimerlerin sentezinde kullanılan temel girdilerin kaynağı petroldür.

### C. Yapılarına Göre

a) **Organik Polimerler** : Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içeren polimerler.

b) **İnorganik Polimerler** : Ana zincirde başta karbon atomu yerine periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri olan Si, Ge, B, P gibi elementlerin yer aldığı polimerler.

### D. Zincir Yapısına Göre

a) **Homopolimerler** : Tek bir monomer biriminin tekrarlanması sonucu oluşan polimerler.

b) **Kopolimerler** : Yapısında birden fazla monomer türü bulunduran polimerler kopolimer olarak tanımlanır. Kopolimeri meydana getiren monomerler A ve B ile gösterilirse, A ve B'nin yanyana gelişi rastgele ise

ABBAABAABBBBAAAB "rastgele (random) kopolimer"

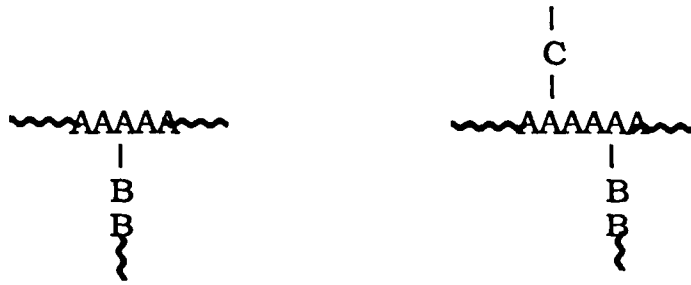
A ve B periyodik olarak tekrarlanarak belli bir düzene uyarak sıralama var ise

ABABABABAB "Tekrarlanan (alternating) kopolimer"

Eğer An homopolimeri ile Bn homopolimerinin bir araya gelmesiyle oluştuysa "blok kopolimer" denir.

AAAAABBBB

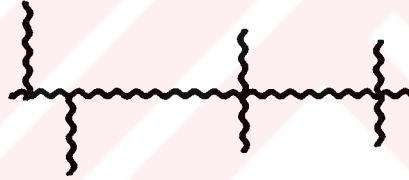
Bazı durumlarda farklı birimlerden oluşan bir polimer zinciri yine farklı bir birimden oluşan bir polimer zincirine zincir sonları dışında bir yerden bağlanmasıyla oluşan kopolimere "aşı kopolimer (graft)" denir.



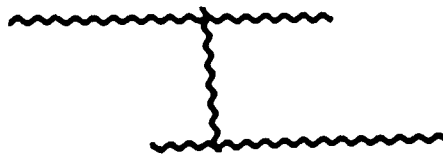
### E. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına göre

a) **Lineer** : Polimer zincirleri doğrusal bir yapıda ise "Lineer Polimerler" olarak adlandırılır.

b) **Dallanmış** : Eğer polimer ana zinciri üzerinde yer alan bir karbon atomu bir başka polimer zincirine bağlanmış ise "dallanmış polimer" olarak adlandırılır ve şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilir.



c. **Çapraz Bağlı** : Dallanmış bir polimerde her yan zincir bir ana zincire aittir. Eğer yan zincir birden fazla ana zincire (genelde iki) ait ise "çapraz bağlı" polimerler, çapraz bağ sayısının artışı ise "ağ yapılı polimerleri" oluşturur.





## **F. Sentezlenme Reaksiyonlarına Göre**

**a) Basamaklı (Kondensasyon) :** Kondensasyon reaksiyonları ile elde edilen polimerler. Örneğin poliesterler.

**b) Zincir (Katılma) :** Sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincir halkaları gibi katılmasıyla oluşan polimerler.

## **G. Isıya gösterdiği davranışa göre**

**a) Termoplastik :** Isı ve basınç altında yumuşayıp akan ve çeşitli formlarda şekillendirilebilen doğrusal polimerler.

**b) Termoset :** Bir kez şekillendirildikten sonra tekrar çözmek ve eritmekle şekillendirilemeyen çapraz bağlı polimerler.

## **1.2. Polimerleşme Reaksiyonları**

Monomer reaksiyonlarından başlayarak polimer moleküllerin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerleşme reaksiyonları denir.

Carothers[16], polimer maddeleri meydana geliş reaksiyonlarına göre iki temel guruba ayırmıştır. Bu ayırma göre polimerleşme reaksiyonları, kondensasyon polimerleşmesi ve katılma polimerleşmesidir.

### **1.2.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleşmesi**

İki ya da daha fazla fonksiyonel gurupları bulunan monomer molekülleri polimer vermek üzere bir araya geldiğinde bu monomer moleküllerinden bir gurup veya küçük bir molekülün ayrıl-

ması yoluyla yürüyen polimerleşme reaksiyonlarına kondensasyon polimerleşmesi denir.

Kondensasyon reaksiyonu sonucu ayrılan gurup veya molekül reaksiyona giren maddelerin yapısına göre amonyak, su, metanol, azot, hidrojen klorür gibi maddeler olabilir[17]. Kondensasyon polimerleşmesinin genel stokiyometrisi şu şekilde gösterilebilir.



Monomerden n tane alınarak reaksiyon başlatılmıştır. Kondensasyon sonucu (n-1) tane molekül yapıdan ayrılarak  $M_n$  polimeri oluşmuştur.

### 1.2.2. Katılma Polimerleşmesi

Katılma polimerleşmesinde, vinil monomerleri ve dienler gibi doymamış monomerlerin zincir reaksiyonları sonucu oluşan polimerleşme reaksiyonlarıdır. Bu tip polimerleşmede zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikallerde olabilir. Bu serbest radikaller katalizör ya da başlatıcı denilen kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Bir kaç saniye gibi kısa bir süre sonunda çok sayıda monomer büyümekte olan zincire katılır ve en sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girerek ölü polimer molekülü oluşur. Katılma polimerizasyonu genel olarak,



şeklinde gösterilebilir. Bu tip reaksiyonlara zincir reaksiyonları da denir.

Katılma polimerleşmesinde çift bağın homolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezler serbest radikal yapıda, heterolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezlerde iyonik yapıda olabileceğinden, katılma polimerleşmesi bu merkezlerin yapısına göre serbest radikal katılma polimerleşmesi ve iyonik katılma polimerleşmesi olarak sınıflandırılır.

### 1.2.2.a. Serbest Radikal Katılma Polimerleşmesi

Serbest radikal katılma polimerizasyonu, zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Bu serbest radikalleri oluşturan maddelere başlatıcı denir. Radikalik polimerizasyonda başlatıcı olarak, ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak serbest radikal veren maddelerden yararlanır. Bu amaçla en çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

Serbest radikal katılma polimerizasyonunun üç basamaktan oluştuğu ilk defa Flory[18] tarafından açıklanmıştır. Bu basamaklar,

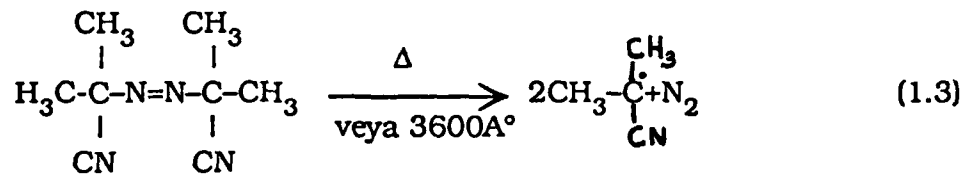
i) **Başlama Basamağı** : Başlama basamağında monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Böyle bir radikal ısısal, fotokimyasal yolla üretilebildiği gibi, monomer ile birleşecek özellikte radikaller veren "başlatıcı" maddelerin monomere katılması ile de oluşturulabilir. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere,

Başlama tepkimesi

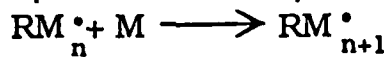


şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

Bu amaçla kullanılan başlatıcılar inorganik veya organik peroksitler ile azo bileşikleridir. Azo bileşiklerinden azobisizobutironitril, peroksit bileşiklerinden de benzoil peroksit oldukça fazla kullanılanıdır. Bu maddeler ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Örneğin azobisizobutironitril ısıyla parçalanarak aşağıdaki radikali verir.



ii) **Büyüme Basamağı** : Büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan monomer radikalinin çok sayıda monomer katmasıyla polimer zincirinin hızla büyüdüğü basamaktır.



iii) **Sonlanma Basamağı** : Büyüyen polimer zincirlerinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma "kombinasyonla" veya "disproporsiyonla" olabilir.

Kombinasyonla sonlanma :



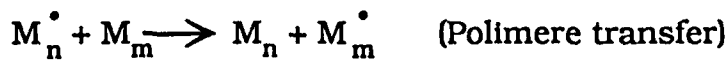
Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, diğerinde de

doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanma olayına "disproporsiyonla sonlanma" denir.



Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son gurup taşımaya karşın disproporsiyonla sonlanmada her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son gurup bulundurur. Genel olarak radikal polimerizasyonunda her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir.

Katılma polimerizasyonunda bu temel reaksiyonlar yanında transfer reaksiyonları da görülür. Büyümekte olan polimerik radikal aktifliğini, reaksiyon ortamında kullanılan maddelere göre monomere, başlatıcıya, çözücüye ve aktifliğini yitirmiş bir polimer molekülüne aktarabilir [19].



İleride açıklanacağı gibi polimere olan transfer reaksiyonları aşırı kopolimer oluşumunda önemli yer tutar.

### 1.2.2.b. İyonik Katılma Polimerleşmesi

İyonik katılma polimerizasyonunda büyüyen zincirin monomer katan ucu iyonik karakterdedir. Bu iyonik uç anyonik karakterde ise olaya "anyonik" polimerizasyon" katyonik karakterde ise "katyonik polimerizasyon" dur. Ucun anyonik veya katyonik oluşu

## 2.2. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemleri

Aşı kopolimerizasyon yöntemlerinin temeli bir makromolekül üzerinde aşlamayı başlatabilecek aktif merkezler oluşturmaya dayanır. Bu aktif merkezler bir serbest radikal olabildiği gibi, anyonik veya katyonik merkez ya da kondensasyon polimerizasyonunu başlatabilecek bir kimyasal gurup olabilir.

Ana polimer zincirinde aktif merkezlerin oluşturulmasında çeşitli yöntemler uygulanır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz.

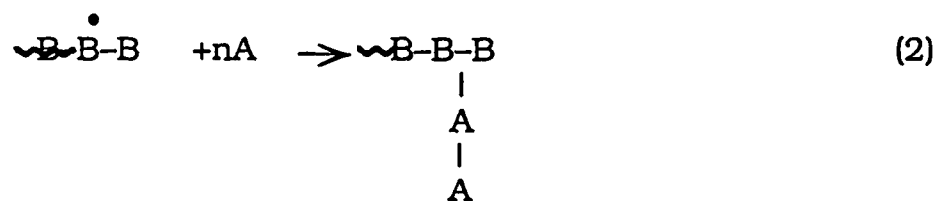
- a) Ana Polimere Radikal Etkisi
- b) Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu
- c) Redoks Tepkimeleri
- d) Fotokimyasal Yöntemler
- e) İyonlaştırıcı Işıklar
- f) Diğer Yöntemler

### 2.2.1. Ana Polimere Radikal Etkisi

Ana polimere radikal etkisi ile aşı kopolimer eldesi, zincir transfer tepkimelerinden veya doymamış polimere radikal etkisinden yararlanılarak gerçekleştirilir.

**A. Zincir transfer tepkimeleri :** Zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak aşı kopolimer eldesinin temeli, bir serbest radikalın bir polimer zincirinden bir atom (hidrojen) kopararak aşılama için uygun bir aktif merkez oluşturmaya dayanır. Serbest radikal büyüyen bir polimer zinciri olabileceği gibi bir başlatıcıdan

meydana gelmiş radikallerde olabilir. Bu tür bir zincir transferinin meydana gelmesi için polimerizasyon sisteminde polimerleşebilen bir monomerin, bir polimer zincirinin ve bir serbest radikal kaynağının bulunması gerekir. Böyle bir ortamda aşırı kopolimer oluşumu şu şekilde gösterilir.



Genelde etilenik ya da vinil monomerlerinin serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonunda gözlenen polimerik radikalın katıldığı transfer tepkimeleri monomer, başlatıcı, çözücü ve ölü polimer ile bu polimerik radikal arasında olur. Yukarıda sözü edilen tepkimeleri,



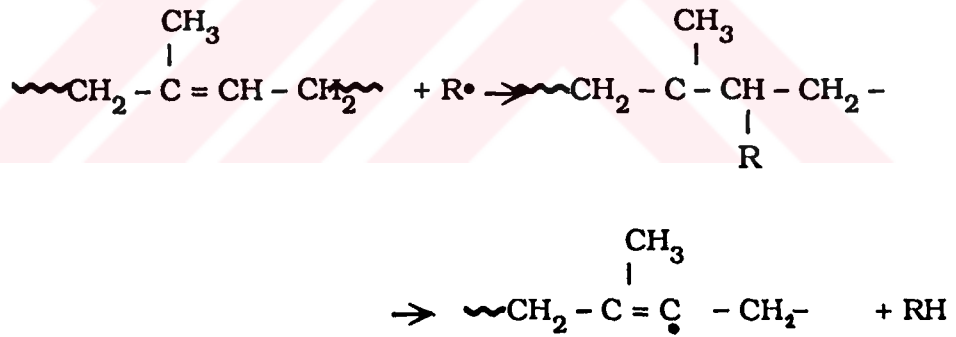
şeklinde sıralayabiliriz. Burada I,M,S sırası ile başlatıcı, monomer ve çözücü moleküllerini gösterir.

Bu tepkimelerin gerçekleştiği ortamda eğer başka tür bir polimer molekülü bulunuyorsa bu durumda,  $\sim A^\bullet$  polimerik radikali ile  $\sim B-B-B$  polimeri arasında (1) nolu tepkimenin olması

beklenir. Aşı kopolimerizasyonundan sorumlu olan tepkime bu tepkimedir.

### B. Doymamış Polimere radikal etkisi :

Makromoleküller üzerine radikallerin etkisinden yararlanılarak aşı kopolimer elde etme yöntemlerinden bir diğeri de ana polimer olarak doymamış yapı içeren polimeri kullanmaktır. Doymamışlık ana zincir üzerinde olabileceği gibi ana zincire bağlı yan guruplar üzerinde de olabilir. Doymamış yapı içeren bir polimerin aşı kopolimerizasyonu iki ayrı aktif merkez üzerinden gerçekleşebilir. Doymamışlık noktaları radikalik zincir polimerizasyonu için uygun yerlerdir. Ayrıca serbest radikaller tarafından koparılacak atomlara da sahiptirler. Bu durum poli (izopren) üzerinde gösterilirse aktif merkezler



şeklinde oluşur. İkinci bir aşılama merkezi söz konusu olduğu için bu yolla yapılan aşılama zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak yapılan aşılama göre daha kompleks bir özellik gösterir.

### 2.2.2. Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu

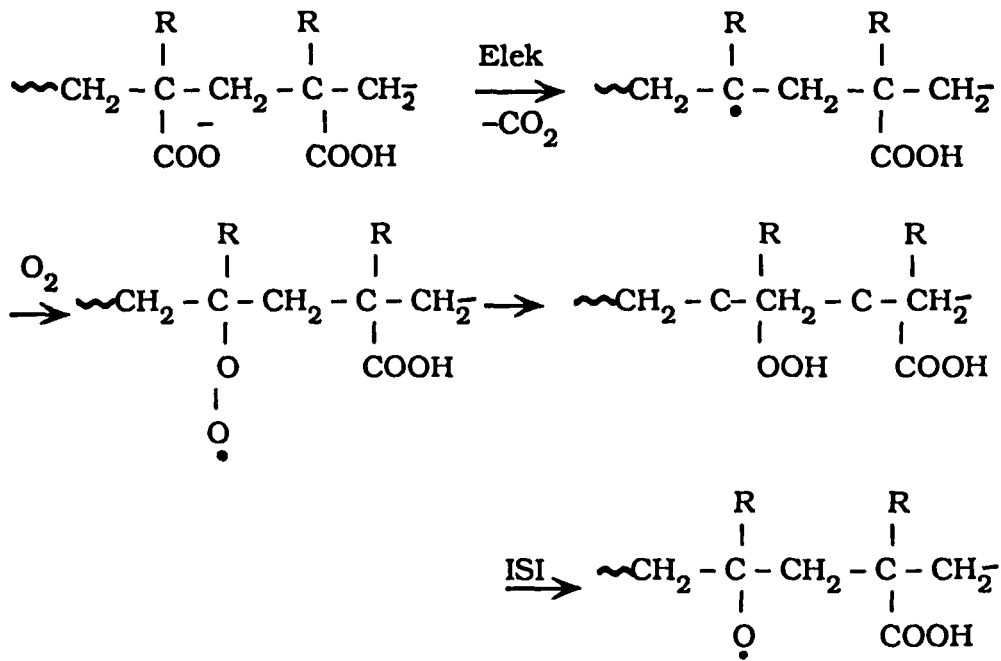
Aşı kopolimer hazırlamanın diğeri bir yolu da, polimer zinciri boyunca rastgele pozisyonlarda hidroperoksit guruplar oluşturmaktır. Aşı kopolimerizasyon, hidroperoksit guruplarının ısı veya redoks yoluyla aktif hale gelmesi sonucu başlatılabilmektedir.



Polimer zinciri boyunca hidroperoksit gurupları oluşturma-  
nın çeşitli yolları vardır. En basit yöntemlerden birisi, uygun yan  
gurupların doğrudan oksidasyonudur. Bir polimerin, kararlı mak-  
romoleküler peroksitler vermesi yapısıyla yakından ilgilidir. Polisti-  
renin peroksidasyonu sonucu çok az hidroperoksit gurubu oluşur-  
ken, Poli (p-izopropil stiren) de çok iyi bir verim elde edilmiştir[20].

Polimerin ozon ile etkileştirilmesi ile de hidroperoksitler  
oluşturulabilir. Ozonizasyon işleminde polimer iskeletinde aktif böl-  
gelerin oluşumu belli bir değere kadar artar. Bu değerin üstünde  
parçalanma olur. Bu yöntem doymamış yapı içeren polimerlere ve  
kararsız hidrojen atomları içeren polimerlere uygulanır. Bu amaçla  
stiren, metil metakrilat, akrilonitril ve viniliden klorür hidroperoksi-  
dasyona uğratılmış PET film ve liflere ısı yardımıyla aşılanmıştır[21].

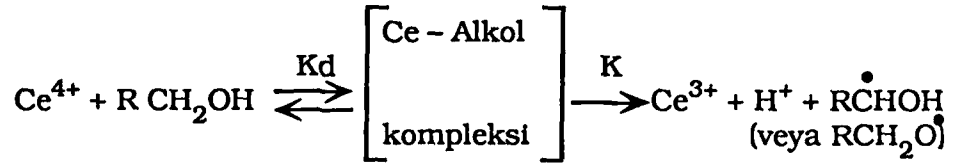
Hidroperoksit oluşturmada elektroliz de kullanılabilir. Poli-  
merik asitler elektroliz edilirse ana zincir üzerinde radikaller olu-  
şur. Serbest radikallerin oksijenle birleşerek daha sonra hidrope-  
roksitler oluşturmaları ile yan hidroperoksit gurupları içeren  
polimer elde edilir. Bu polimerin monomer yanında ısıtılması ile aşı  
kopolimer elde edilir[22].



### 2.2.3. Redoks Tepkimeleri

Mino ve Keizerman, nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), ve sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) gibi seryum (IV) ( $\text{Ce}^{4+}$ ) tuzlarının; alkoller, tiyoller, glikoller, aldehytler ve amitler gibi organik indirgenler yanında kuvvetli redoks sistemleri oluşturduğunu bulmuşlardır.

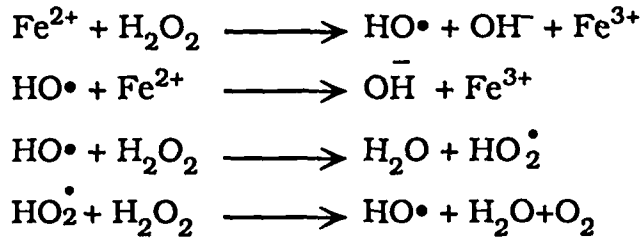
İndirgen olarak alkoller kullanıldığı zaman reaksiyon



Bu tepkimede  $\text{Ce}^{4+}$ , sulu çözeltideki seryum (IV) kompleksini,  $\text{RC}^{\bullet}\text{HOH}$  serbest radikali gösterir.

Eğer indirgen olarak Polivinilalkol gibi polimerik bir indirgen kullanılır ve tepkime bir vinil monomeri yanında gerçekleştirilirse aşırı kopolimer elde edileceğini ileri süren araştırmacılar, seryum amonyum nitrat kullanılarak, düşük molekül ağırlıklı polivinilalkol üzerine; akrilamit, akrilonitril ve metilmetakrilat aşılmasını bu yolla gerçekleştirmişlerdir[23].

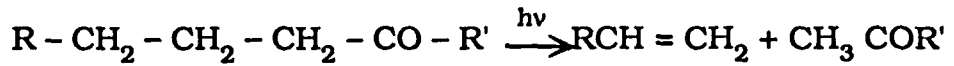
Demir (II)-hidrojen peroksit[24] ve potasyum permanganat oksalik asit [25] redoks sistemleri de aşılama çalışmalarında kullanılmıştır. Demir(II)-hidrojen peroksit sistemi için reaksiyon şöyledir.



Aşı kopolimerizasyonu başlatan radikaller  $\bullet\text{OH}$  ve  $\text{HO}_2^\bullet$  radikalleridir. Bu nedenle aşılama zincir transfer tepkimeleri üzerinden yürür.

#### 2.2.4. Fotokimyasal Yöntem

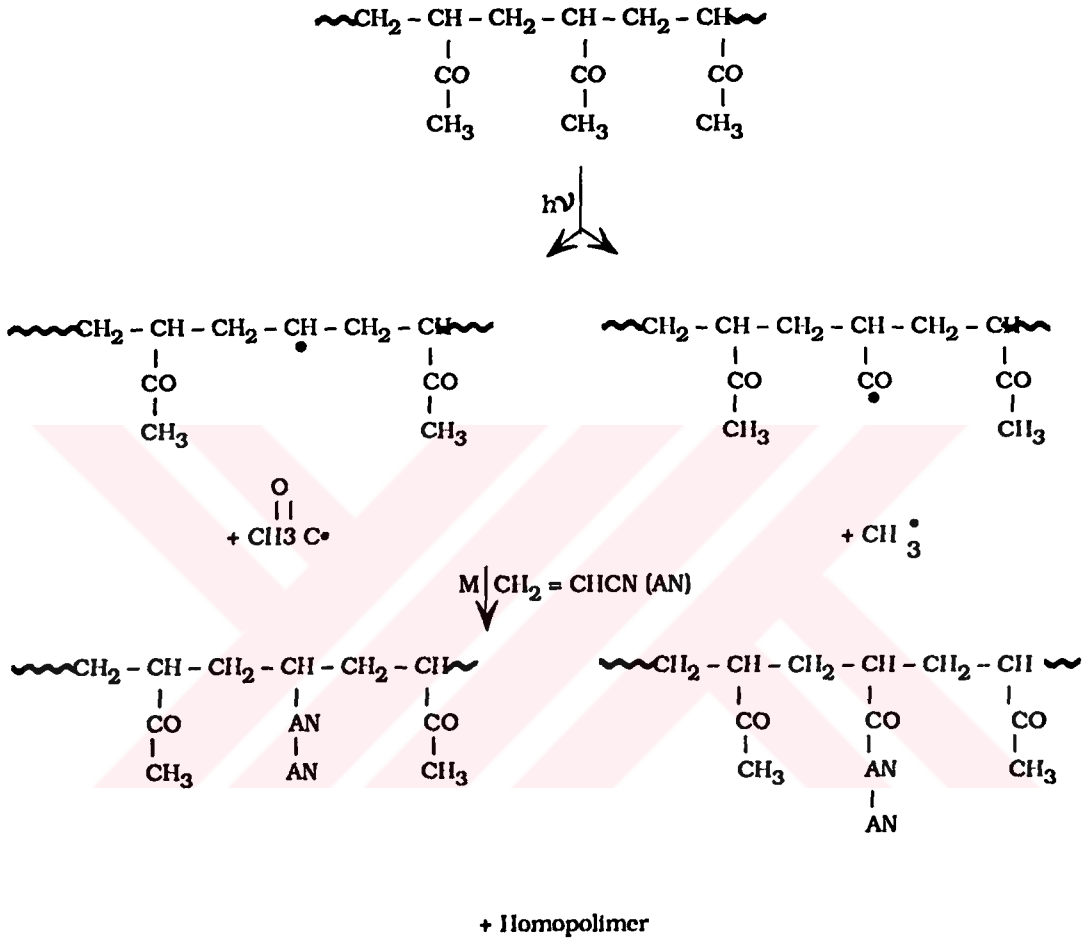
Görünür ya da ultraviyole bölgesinde ışın absorpsiyonu yapan bir molekülün enerjisi artar. Enerji bakımından zenginleşen böyle bir molekül ya serbest radikaller verecek şekilde ayrışır ya da enerjisini tekrar yayar. Polimer molekülleri sözkonusu olduğunda oluşan serbest radikaller aşı kopolimerizasyonun başlatılmasında kullanılabilir. Çoğu kez düşük enerjili ışınlarla polimerlerde bağ kopması, ortama ışığa duyarlı bir madde (photosensitizer) eklenmesiyle kolaylaştırılır. Alifatik ketonlar faydalı sensitizörlerdir. Gaz fazında ve çözeltide bunların fotolizleri, aynı zamanda olan şu iki reaksiyon ile gösterilmiştir.



Birinci reaksiyonda; serbest radikaller oluşturulur. İkinci reaksiyonda; moleküler bir olefin ve daha düşük karbonlu bir keton vermek üzere karbonil guruplarına göre  $\alpha$ - $\beta$  konumunda parçalanabilir. Bu da serbest radikallerin oluşması ile gerçekleşir.

Guillet ve Norrish [26] karbonil gurubu içeren vinil monomerlerinin ışınlama ile moleküler serbest radikaller oluşturabileceğini, oluşan moleküler serbest radikallerin blok ya da aşı kopolimer

eldesinde kullanılabileceğini belirtmiştir. UV ışınları yardımıyla poli (metil-vinil keton) üzerine akrilonitril aşılması ile ilgili olarak aşağıdaki verilen tepkilemeleri önermişlerdir.



Karbon-halojen bağları gibi ışınlamaya karşı duyarlı bağlar bir polimer içerisinde oluşturulup, daha sonra bu polimerin bir monomer yanında ışınlanması da aşılı kopolimer eldesi için kullanılabilir[27].

### 2.2.5. İyonlaştırıcı Işıklar

Aşılı kopolimer eldesinde, polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturmak üzere iyonlaştırıcı ışıklardan da yararlanılır. Yöntem değişik şekillerde uygulanabilir;

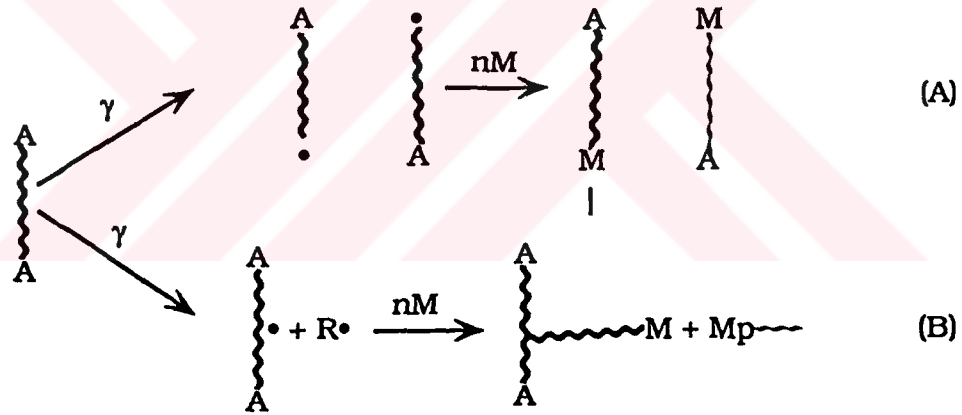
i) Bir polimerin bir monomer yanında vakumda doğrudan ışınlanması,

ii) Bir polimerin havada peroksi veya hidroperoksi gurupları oluşturmak üzere ışınlanması, daha sonra bu polimerin monomerle havasız ortamda etkileştirilmesi,

iii) Bir polimerin vakumda ışınlanması böylece oluşan radikallerin daha sonra bir monomerle etkileştirilmesi,

iv) İki farklı polimerin vakumda birlikte ışınlanması

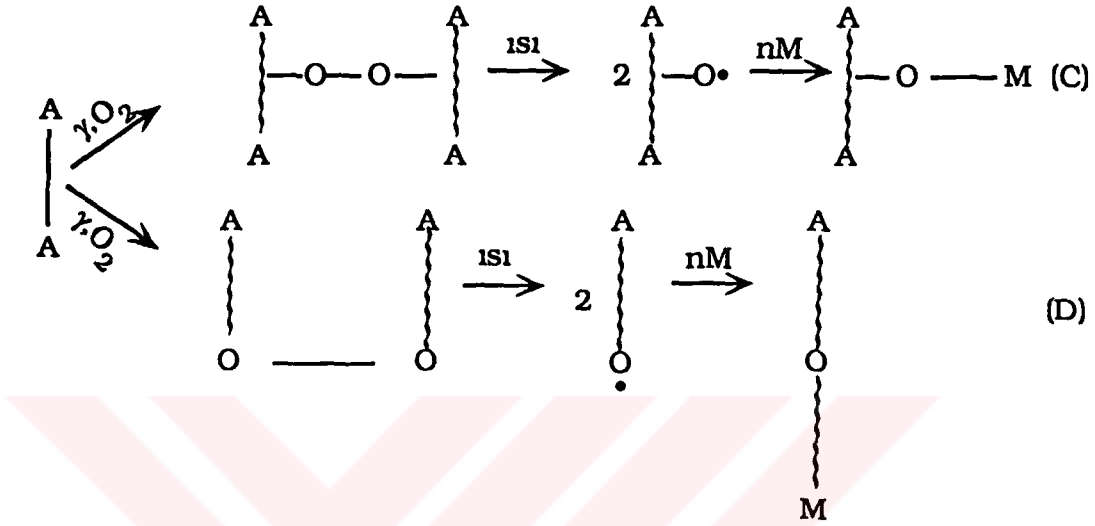
i) İyonlaştırıcı ışınlardan yararlanarak aşılı kopolimer eldesinin en basit yolu; vakumda monomerle, polimerin birlikte ışınlanmasıdır. Bir polimerin (Ap), bir monomer yanında (M) ışınlanması sonucu oluşan polimer aşılı (veya blok) kopolimerdir. Bu tepkimeler.



şeklinde gösterilir [28].

Aşılama yapılacak Ap polimeri ışın etkisi ile degradasyona girebilecek bir polimer ise tepkime (A) meydana gelir. Bu durumda ürün bir blok kopolimerdir. Ap polimeri çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer ise (B) tepkimesi etkin olur ve sonuçta aşılı kopolimer ile birlikte homopolimerde meydana gelir. Her iki durumda da ortamda bulunan M monomeri ışının etkisi altında kalacağından homopolimerleşme sözkonusudur.

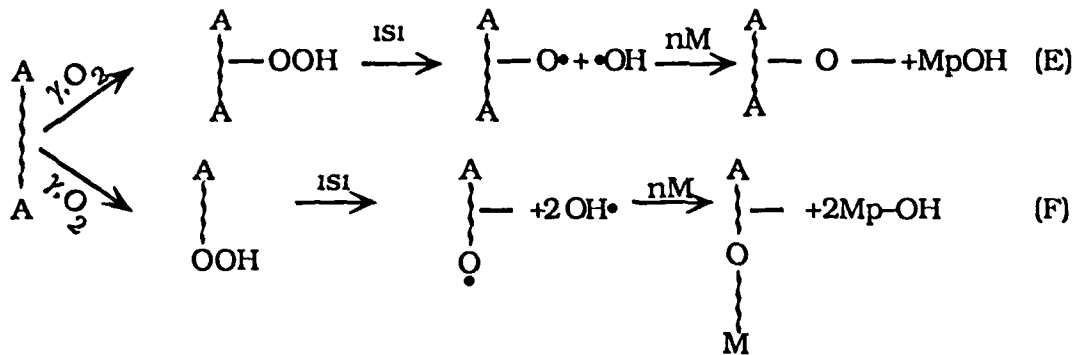
ii) Polimerin hava ya da oksijen bulunduran bir ortamda ışınlanması peroksit veya hidroperoksit oluşumuna bağlı olarak iki durum gösterir. Peroksit bağların oluşması söz konusu ise,



tepkimleri sonucu blok veya aşî kopolimer elde edilir.

Blok veya aşî kopolimer eldesi Ap polimerinin ışın etkisi ile degridasyona girebilir türde olması veya çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer olmasına bağlıdır. Oluşan peroksi gurupları soğukta aktivitelerini kaybetmeden korunabilir, sıcaklık etkisi ile serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar ve aşî kopolimerizasyon için uygun aktif yerler oluştururlar.

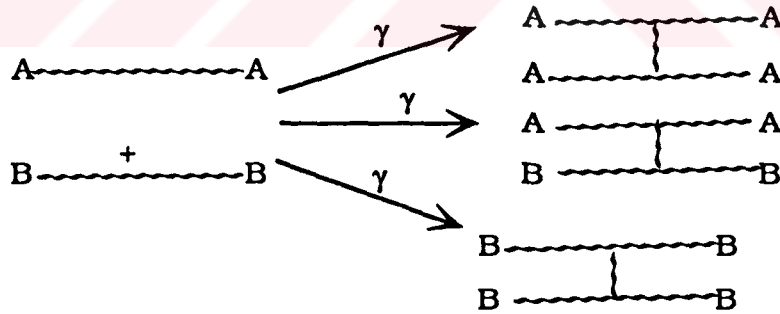
Ap polimerinin ışınlanması hidroperoksit oluşumuna yol açarsa aşağıdaki tepkimeler meydana gelir.



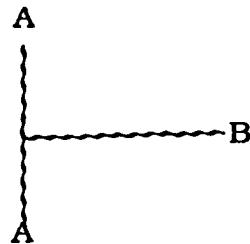
Tepkimelerden görüldüğü gibi hidroperoksitlerin ısısal bozunması sonucu oluşan hidroksil radikalleri de homopolimerizasyonu başlatıcı bir rol oynar.

iii) Oksijensiz bir ortamda polimerlerin ışınlanması sonucu oluşan radikaller, ortamın viskozitesinin yüksek olması halinde sonlanmamış olarak kalabilirler. Bu radikaller uzun süre aktifliklerini korurlar. Böyle bir ortama monomer katılırsa aşırı kopolimer elde edilebilir. Aşılama etkinliği doğrudan canlı radikallerin sayısına bağlıdır. Radikal hareketliliği sıcaklık ve sistemin fiziksel durumuna bağlı olduğu için, düşük sıcaklıkta, polimerin camsı durumunda veya kristalin durumunda daha bol bulunabileceği açıktır.

iv) İki ya da daha fazla türde polimerin fiziksel karışımının ışınlanması ile de aşırı kopolimer elde edilebilir. Çapraz bağ vermeye yatkın iki polimer karışımının ışınlanması sonucu,

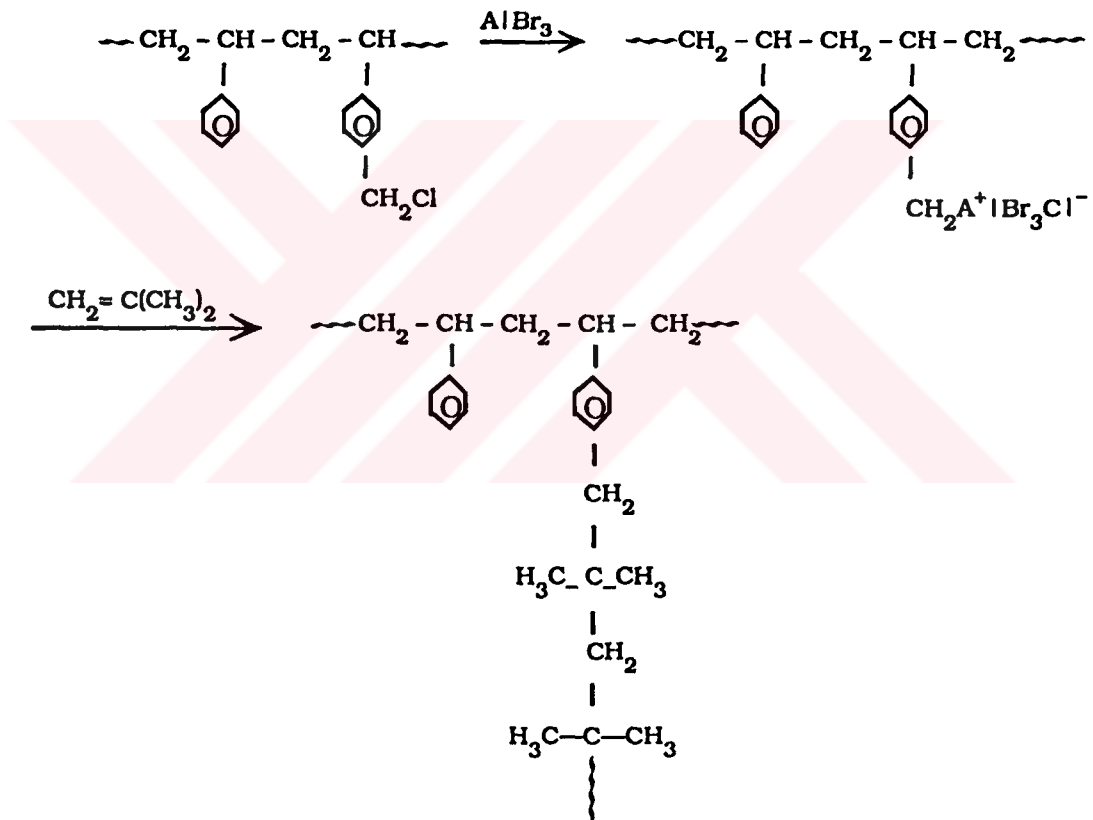


tepkimeleri beklenir. [28] Polimerlerden birisi, örneğin Bp degradasyona yatkın ise, ayrıca aşağıdaki şekilde aşırı kopolimerde olabilir.



### 2.2.6. Diğer Yöntemler

Aşı kopolimerler iyonik mekanizma üzerinden yürüyen polimerizasyonla da elde edilebilir. Katyonik şartlar altında polimerizasyonu başlatabilmek için **karbonyum** iyonları rol oynarken, anyonik bir mekanizma da aşılamaı **karbanyonlar** başlatmaktadır. Kockelberg ve Smeets [29] izobütülenin klormetillenmiş polistiren üzerine, alüminyum bromür yardımıyla aşılansında aşağıdaki katyonik mekanizmayı önermişlerdir.



Aşı kopolimerizasyon anyonik mekanizma üzerinden de yürüyebilir. Polimerlerin mekaniksel degradasyonu ile de aşı kopolimer elde edilebilir. Mekanik işlemlerden (öğütme, çigneme vb.) geçirilen bir polimerde bağ kopmaları sonucu kopan zincirlerin sonunda serbest radikaller oluşur. Bu esnada ortamda monomer varsa, blok kopolimerizasyon başlamaktadır. İki değişik türde polimer karışımı mekanik işleminden geçirilirse, iki farklı türde radi-

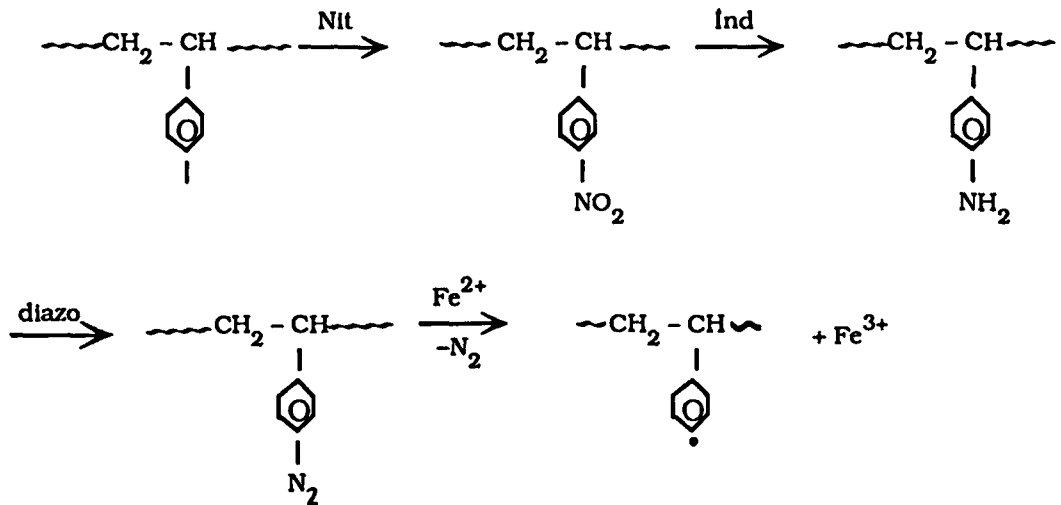


kalik polimer zincirleri oluşur. Böylece iki farklı polimer zincirinin birleşmesiyle blok kopolimer elde edilir.

Polimer-monomer ve polimer-polimer karışımlarının mekanik işlemlerden geçirilmesi blok kopolimer yanında, zincir transfer tepkimeleri nedeniyle aşırı kopolimer oluşuna yol açar. Ürün blok ve aşırı kopolimerin karışımıdır. Ancak blok kopolimer miktarı aşırı kopolimere göre çoğu kez daha fazla olduğu için, bu yöntem blok kopolimer eldesi için uygundur.

Aşırı kopolimer eldesinde yararlanılan bir diğer yöntem de kondensasyon tepkimeleridir. Karboksil, amin, hidroksil, tiyol ve ester gurupları içeren polimer molekülleri kondensasyon reaksiyonu ile blok ve aşırı kopolimer oluşturabilirler. Fonksiyonel guruplar zincir sonlarında yer alırsa blok kopolimer, fonksiyonel guruplar zincir boyunca yer alırsa aşırı kopolimer verir.

Aşırı kopolimer eldesinde aromatik amino gurubu içeren polimerlerden de faydalanılır. Böyle bir makromolekülün diazolanmasıyla polimerik bir diazonyum tuzu elde edilir. Bu tuzun, demir (III) ile tepkimesi sonucu aşırı kopolimerizasyonu başlatabilecek polimerik radikaller oluşur. Polistirenin nitrolanıp daha sonra indirgenmesi ile aromatik amin gurubu içeren bir polimer elde edilebilir.[30]



## BÖLÜM III

### POLİESTER FİMLER

#### 3.1. Poliesterler

Kalıplama bileşimleri, laminal yapımı, yüzey kaplama reçinesi, kauçuklar, plastikleştiriciler vb. pekçok şekli ve uygulaması olan poliesterlerin temel özelliği ana zincirde tekrarlanan birimlerin ester bağları ile bağlanmış olmasıdır. Poliesterler, plastik ve lif üretiminde oldukça çok kullanılan ucuz, elektriksel ve mekanik özellikleri çok iyi, yanmaya ve kimyasal maddelere dayanıklı sentetik polimerlerdir. Tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısına göre iki genel sınıfa ayrılırlar.

a) Doymuş poliesterler

b) Doymamış poliesterler

Bu polimerler çeşitli tekniklerle hazırlanabilirler. Bunların en önemlileri,

1- Polihidroksi bileşiklerin polibazik asitlerle kondensasyonu

2- Ester değişim tepkimeleridir.

Endüstriyel uygulama açısından iki teknikte oldukça yaygın olarak kullanılır. Ester değişmesi yöntemiyle elde edilen en önemli bir doymuş poliester, PET'dir.

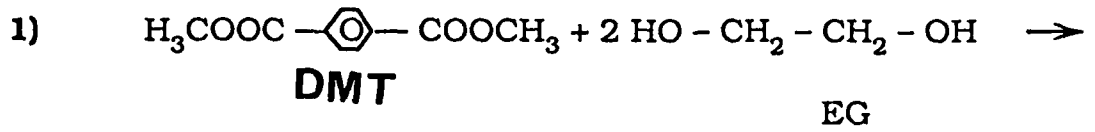
#### 3.2. PET'in İmalat Prosesi

PET imalatı için geliştirilmiş iki ayrı yöntem vardır.

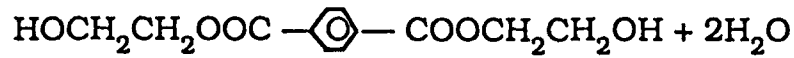
1. Birinci yöntemde dimetiltereftalat (DMT) ve etilenglikol kullanılır. Tepkime transesterleşme tepkimesidir.

2. İkinci yöntemde ise tereftalik asit (TFA) ile etilenglikol (EG) kullanılır. Tepkime direk esterleşmedir.

Bu yöntemlerin her ikisinde de elde edilen monomerik ürün aynıdır.



Bishidroksi Etilen Tereftalat(BHET)



**BHET**

Bu proseslerde aynı monomerler oluşmasına rağmen (TFA) yerine (DMT)'nin kullanılması daha uygun bulunmuştur. Bunun en önemli nedeni TFA'nın toz halinde bir asit olması ve saflaştırılmasıdaki güçlüktür.

Oysa DMT'nin ergime noktası düşük olup saflaştırılması bir problem yaratmaz. Bununla beraber DMT ile yapılan tepkimenin sonucu su yerine, parlayıcı bir alkol olan metanolün açığa çıkması bir kullanım dezavantajıdır.

Son yıllarda TFA'yı saflaştırma yöntemleri geliştirilmiştir ve bu yöntem daha ekonomik olup üretimde daha homojen poliester elde edilmektedir.

### 3.3. PET'in Özellikleri

PET ; Sıcak metakrezol, triklor asetik asit, ortoklorofenol, 7 kısım triklorofenol ve 10 kısım fenol karışımı, 2 kısım tetrakloro etan ve 3 kısım fenolde çözünür.

PET kaynama noktasında bile zayıf asitlere karşı dirençlidir. Kuvvetli asitlere gelince HCl'ye karşı soğukta direnç gösterir. Zayıf bazlara karşı dirençli, kuvvetli bazlara karşı ise direnci azdır. Yükseltgeyici maddelere karşı direnci iyidir.  $H_2SO_4$ 'e üç günlük sürede  $60^\circ C$  de direnç göstermiştir. Suyu karşı direnci oldukça iyidir. Alkoller, ketonlar, kurutemizleme maddeleri PET üzerinde etkili değildir[31].

PET'in nem tutuculuğu oldukça düşüktür. % 65 bağıl nemli ortamda  $21,3^\circ C$  de yalnızca % 0.4 oranında nem tutar. % 100 bağıl nemli ortamda ise nem tutuculuğu % 0.6-0.8 arasındadır[32].

PET, erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda bozunur. Isısal bozunmanın ester bağlarından rastgele zincir kopması şeklinde meydana geldiği belirtilmiştir[32].

PET'in bazı fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1. PET'in Bazı Fiziksel Özellikleri****Fiziksel Özellik**

Uzama (%)	12-60
Esneklik (%)	90-96 (% 2 uzamada)
PET yoğunluğu (amorf, g/cm <sup>3</sup> )	1,335
PET yoğunluğu (Tamamen kristalin /cm <sup>3</sup> )	1,46
Camsı geçiş sıcaklığı (amorf °C)	67
Camsı geçiş sıcaklığı (kristaliteye bağlı, °C)	80-125
Erime noktası (°C)	258-263

## BÖLÜM IV

### DENEYSEL KISIM

#### 4.1. Deneyleerde Kullanılan Aletler ve Düzenekler

**A-** Termostat (Sirkulasyonlu yağ ve su banyosu)

**B-** Aşı kopolimer düzeneği (100 mL'lik azot gazı girişli pyreks tüp, geri soğutucu, yıkama şişesi, termometre)

**C-** Vakum pompası (Vac U Ubrond RD 1S)

**D-** Vakum etüvü(Heraeus VT 5042 Ek)

**E-** Ubbelohde viskozimetresi

**F-** Analitik terazi

**G-** Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Seol Model JEM-100 cxII)

**H-** FTIR Spektrofotometresi (Mattson model 1000)

#### 4.2. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

**PET :** Aşı kopolimerleşme işleminde Hoksp firmasına ait değişik kalınlıklarda PET filmler kullanıldı.

**Monomer:** Merck firmasına ait n-vinil piroolidon (n-VP) aşı kopolimerleşmesinde monomer olarak kullanıldı. N-VP, vakumda 65°C, 2mmHg da destillenerek saflaştırıldı.

**Başlatıcı:** Merck firmasına ait azobisizobütironitril (AIBN) metanol içerisinde kristallendirilip vakum etüvde kurutulduktan sonra kullanıldı.

**Diğer Kimyasal Maddeler:** Aseton, toluen, metanol, dimetil sülfoksit (DMSO), fenol, 1, 1, 2, 2-tetrakloroetan merck firmasına ait olup temin edildikleri şekilde kullanıldı.

### **4.3. Deneysel Yöntem**

#### **4.3.1. PET Filmlerin Hazırlanması**

Aşılama amacı ile ozalit filmler kullanıldı. Filmler toluende üç tabaka halinde ayrıldı. Üç tabakanın FTIR spektrumu çekildiğinde kalın olan tabakanın PET olduğu anlaşıldı. Deneylerde bu PET filmi kullanıldı.

#### **4.3.2. PET Filmlerin Şişirilme İşlemi**

PET filmlerini şişirme işleminde sabit sıcaklıkta yağ banyosu kullanıldı. PET filmler DMSO çözeltisi içerisine daldırıldıktan sonra 140°C de 1 saat süre ile şişirildi[10]. Şişirilme ortamından alınan filmler, filtre kağıdı arasında kurularak üzerindeki çözücü uzaklaştırıldı.

#### **4.3.3. Aşı Kopolimerleşme İşlemi**

PET filmler üzerine n-VP aşılama işlemi azot gazı girişi olan 100 mL'lik polimerizasyon tüpleri kullanıldı. DMSO içerisinde şişirilen filmler, içerisinde n-VP+ su (8mL) çözeltisi bulunan polimerizasyon tüplerine konuldu. Polimerizasyon tüplerinden 45 dak azot gazı geçirildikten sonra, sabit sıcaklıktaki su banyosuna daldırılıp termal dengeye gelmesi için 5 dakika beklenildi. Daha sonra

AIBN'nin aseton içerisindeki çözeltisinden uygun derişimde (2 mL) ilave edildi ve geri soğutucu altında azot atmosferinde belirli sürelerde aşılama işlemi yapıldı. Belirlenen aşılama süresi sonunda filmler polimerizasyon tüplerinden alınarak filmlerin yüzeyinde kalan çözücü, monomer ve homo Poli (n-VP) su ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Daha sonra filmler vakum etüvünde 50°C de 48 saat süreyle kurutulup tartıldı.

Aşılama verimi, orjinal ve aşılansmış film tartımları arasındaki farktan gravimetrik olarak tayin edildi. Aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Aşılama verimi} = \frac{W_g - W_i}{W_i} \times 100 \quad (4.1)$$

$W_g$ : Aşılansmış filmin kuru ağırlığı (g)

$W_i$ : Orjinal filmin kuru ağırlığı (g)

Ayrıca aşılama hızı ( $R_g$ ) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$R_g = \frac{W_g - W_i}{M_w \times t \times V} \times 1000 \quad (4.2)$$

$M_w$ : n-VP'nin molekül ağırlığı (g/mol)

t: aşılama süresi (sn)

V: toplam hacim (mL)

Aşı verimi üzerine polimerleşme süresinin, sıcaklığın, başlatıcı ve monomer konsantrasyonunun etkileri ve ayrıca film kalınlığıyla monomer ve başlatıcı difüzyonunun etkileri incelendi ve sonuçlar şekil (5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.6) da gösterildi.  $R_g$ 'nin monomer



derişimi, başlatıcı derişimi ve sıcaklıkla değişimi incelendi sonuçlar tablo (5.1, 5.2, 5.3) ve Şekil (5.7, 5.8, 5.9) da gösterildi.

#### 4.3.4. Aşılanmış PET Filmlerin İnrinsik Viskozite Değerlerinin Tayini

İnrinsik (limit) viskozite değerlerinin tayininde Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Viskozimetre 25°C deki su banyosu içerisine yerleştirilerek sıcaklık dengesi kurulduktan sonra saf çözücünün akış süresi ölçüldü. Değişik yüzdelerde aşılanmış filmlerden belirli derişimlerde polimer çözeltisi hazırlanarak herbir çözeltinin akış süresi ölçüldü ve spesifik viskoziteler hesaplandı.

$$\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0} \quad (4.3)$$

Burada,  $t_0$ : çözücünün akış süresi

$t$ : Polimer çözeltisinin akış sresidir.

Daha sonra  $\eta_{sp}/C, C$  ye karşı grafiğe alındı. Sıfır derişimi (intrinsic viskozite değerleri) ekstrapole edilerek ordinantdan okundu. Çözücü ve polimer çözeltisinin akış süreleri tayin edilirken en az üç ölçüm alındı. Sonuçlar Şekil 5.10 da gösterildi.

#### 4.3.5. Aşılanmış PET Filmlerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini

Değişik aşı yüzdelerine sahip PET filmler saf su içerisinde 20°C ± 0.01°C de 48 saat süre ile bekletildi. Saf su iğerisinden alınan filmler fitre kağıdı ile kurulandı ve tartıldı. Daha sonra bu filmler vakum etüvde 96 saat süreyle kurutulup tekrar tartıldı. Aradaki ağırlık farkından filmlerin su tutma kapasiteleri % olarak hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.11'de gösterildi.

#### **4.3.6. FTIR Spektroskopisi**

Orjinal ve aşılınmış PET filmlerin FTIR spektrumları alındı ve Şekil 5.12 ve Şekil 5.13 de gösterildi.

#### **4.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Bakır levha üzerine tutturularak altın kaplanmış orjinal ve aşılınmış PET filmlerin mikro yapı analizleri jeol model JEM-100 cxII taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı, orjinal ve aşılınmış filmlerin SEM fotoğrafları Şekil 5.14 de gösterildi.



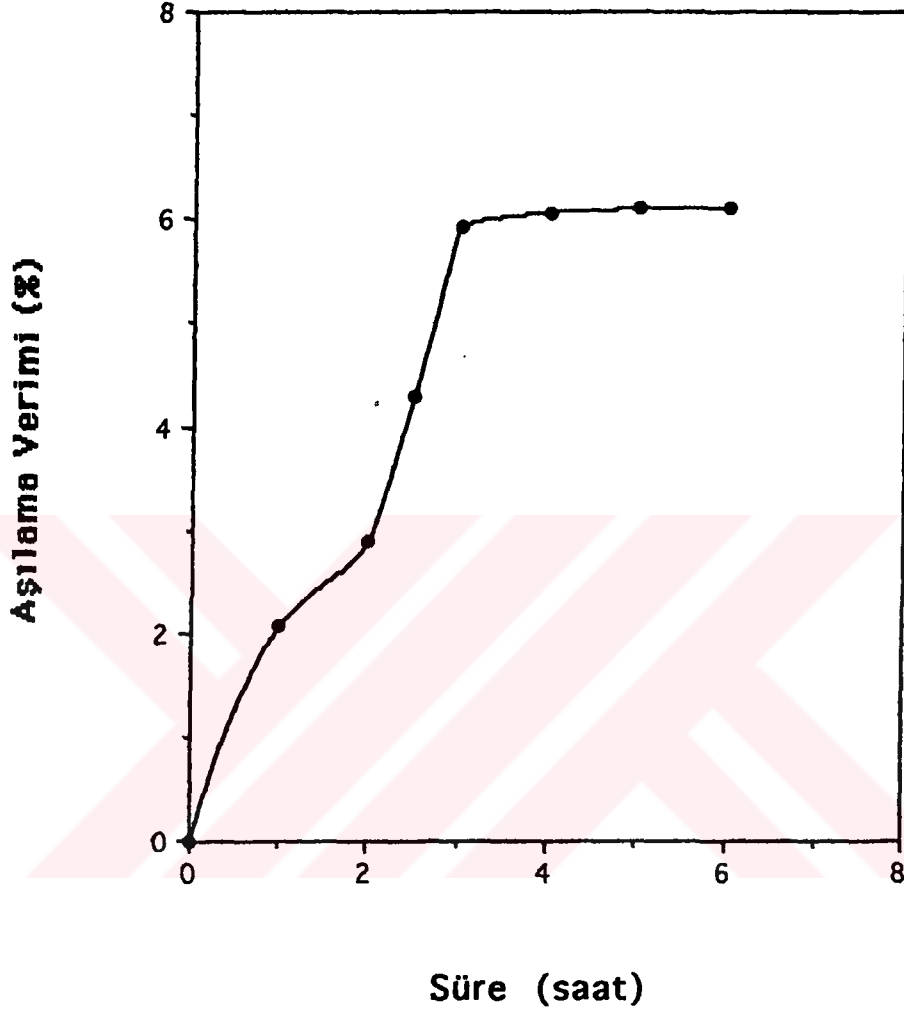
## BÖLÜM V

### SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ ve TARTIŞMALAR

Bu çalışmada AIBN başlatıcısı kullanılarak PET filmler üzerine n-VP monomerinin aşılması incelendi. Aşılama verimi üzerine polimerleşme süresinin, sıcaklığının, başlatıcı ve monomer derişiminin etkileri araştırıldı. Monomer ve başlatıcı difüzyonunun film kalınlığıyla değişimi incelendi. N-vp aşılammş filmlerin su tutma kapasiteleri tayin edildi. Viskozite ölçümü, FTIR, SEM analizler yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirildi.

#### 5.1. Aşılama Verimi Üzerine Sürenin Etkisi

Sırasıyla monomer derişimi, başlatıcı derişimi ve sıcaklık (0.469 M,  $4.20 \times 10^{-3}$  M,  $70^{\circ}\text{C}$ ) de sabit tutularak değişik sürelerde n-VP, PET (50  $\mu\text{m}$ ) filmlere aşılandı. Şekil 5.1. de görüldüğü gibi polimerizasyon süresi arttıkça aşı veriminin arttığı ve 4 saatlik polimerizasyon süresi sonunda doygunluğa eriştığı (% 6 aşı verimi), 4 saatlik süreden sonra aşı veriminde önemli ölçüde değişiklik olmadığı gözlemlendi. Aşı veriminin 4 saatlik süreden sonra değişmemesi PET'in yapısındaki aktif merkezlerin Poli(n-VP) bağlayarak doygunluğa ulaşmasına atfedilebilir. Benzer sonuçlar PET filmlere akrilamit ve 4-vinil pirdin aşılmasında da gözlenmiştir[10,12].



Şekil 5.1. Aşılama veriminin süre ile değişimi.

$[n\text{-VP}] = 0.47 \text{ M}$ ;  $[\text{AIBN}] = 4.20 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $T = 70^\circ\text{C}$ .

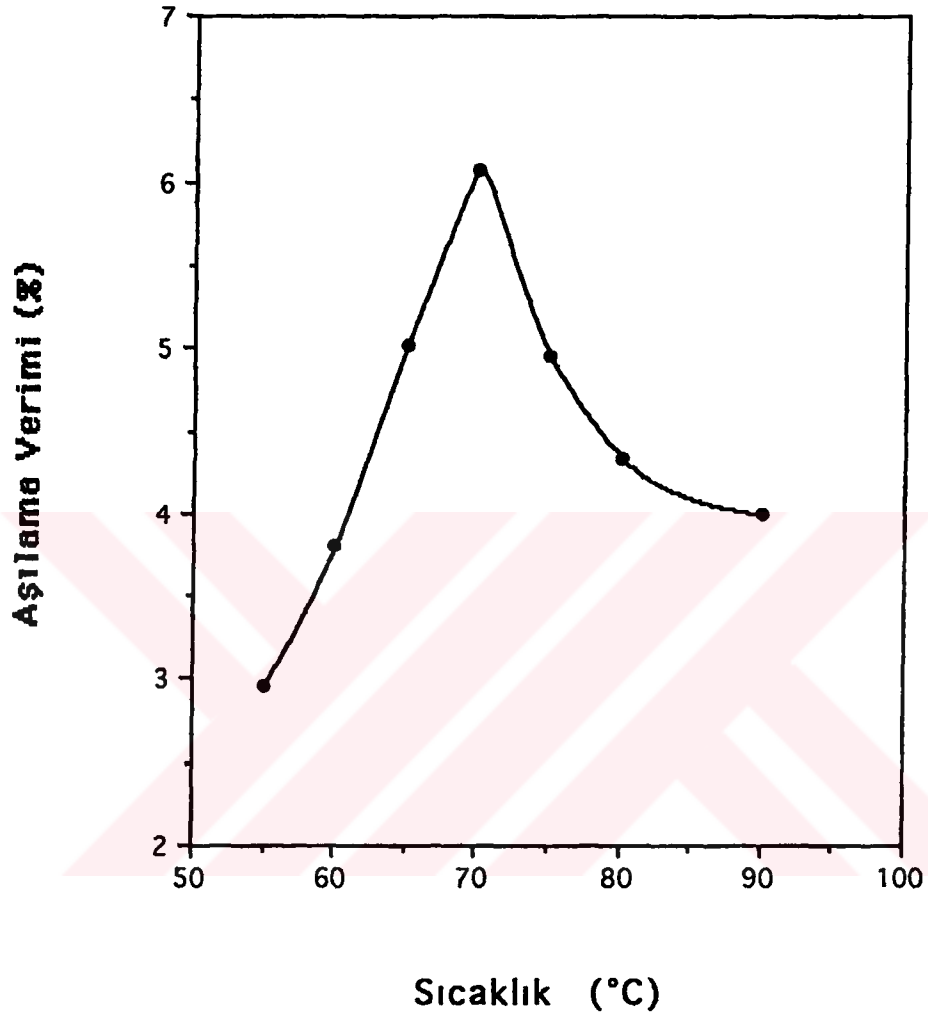
## 5.2. Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık 55-90°C arasında değiştirilerek sabit monomer ve başlatıcı derişiminde n-VP PET filmlere 4 saat süre ile aşılandı (Şekil 5.2). Şekilde görüldüğü gibi sıcaklığın 55°C'den 70°C ye artışıında aş veriminde hızlı bir artış olduğu daha sonraki sıcaklık artışlarında aş veriminde azalma olduğu gözlemlendi. Sıcaklığın artışıyla aş verimindeki artışı şu faktörlere atfedebiliriz.

1. Artan sıcaklıkla PET filmlerin şişmesinin artması,
2. Amorf PET'in camsı geçiş sıcaklığı (67°C) etrafında PET zincirlerinin daha reaktif olmaları ve kolay radikal reaksiyonları ve rebilmeleri[35].
3. Monomer ve başlatıcı moleküllerinin hareketliliğinin artması,
4. Monomer ve başlatıcının çözelti fazından film fazına difüzyonunun daha hızlı olması,

Sıcaklık 70°C nin üzerine çıktığında aş verimindeki azalma sıcaklığın artmasıyla zincir sonlanma reaksiyonlarının daha baskın hale gelmesi ve başlatıcı radikallerinin daha çok kendi aralarında birleşerek sonlanmalarına atfedilebilir [36,37].

Benzoil peroksit yardımı ile PET filmler üzerine akrilamit ve 4-vinil pirdin aşılmasında da benzer sonuçlar gözlenmiştir [10,12].



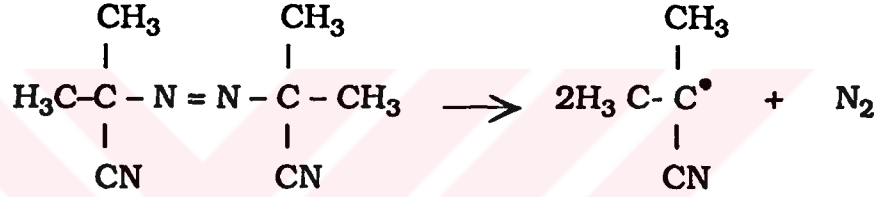
Şekil 5.2. Aşılama veriminin sıcaklık ile değişimi.

$[n\text{-VP}] = 0.47 \text{ M}$ ;  $[\text{AIBN}] = 4.20 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $t = 4 \text{ saat}$ .

### 5.3. Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı Derişiminin Etkisi

Aşılama verimi üzerine başlatıcı derişiminin etkisini araştırmak amacıyla  $1.8 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$  M derişim aralığında AIBN çözeltisi kullanılarak sabit monomer derişiminde  $70^\circ\text{C}$  de 4 saat süre ile aşılama yapılmış ve sonuçlar şekil 5.3 de gösterilmiştir.

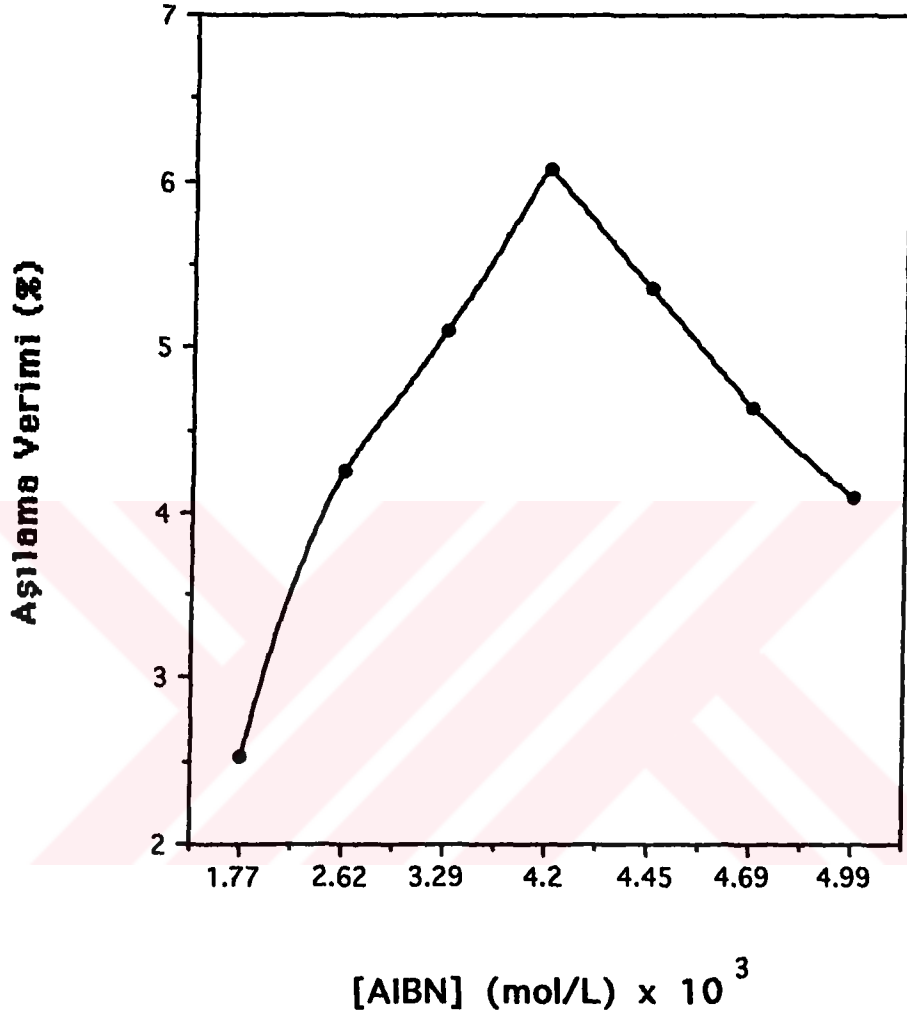
Şekilde görüldüğü gibi aşılama verimi, başlatıcı derişimi  $4.20 \times 10^{-3}$  M olana kadar artmış daha sonraki artışlarda ise aşılama verimi azalmıştır. Azobisizobütironitril sıcaklığın etkisi ile



tepkisine göre azobisizobütironitril radikalleri vermek üzere parçalanır. AIBN'nin derişiminin artırılması ile polimerizasyon ortamındaki radikallerin sayısı çoğalır. AIBN radikallerinin çoğalması sonucu, aktif poli(n-vp) zincirlerinin sayısı artar. Artan poli (n-vp) zincirleri PET makromolekülleriyle zincir transfer reaksiyonları verir.

AIBN'nin parçalanmasıyla oluşan serbest radikaller doğrudan PET filminden hidrojen alarak aşılama için uygun aktif yerler oluşturabilir. Bu zincir transfer ve hidrojen koparma reaksiyonları da aşılama verimini artırır[38].

AIBN derişiminin daha fazla artırılması ortamdaki radikal derişimini oldukça arttıracığından sonlanma tepkimeleri hızlanır. Bunun sonucu PET makromoleküllerinden aktif merkez oluşturma hızı düşer. Bu durum aşılama verimini azaltır.



Şekil 5.3. Aşılama veriminin başlatıcı derişimi ile değişimi.

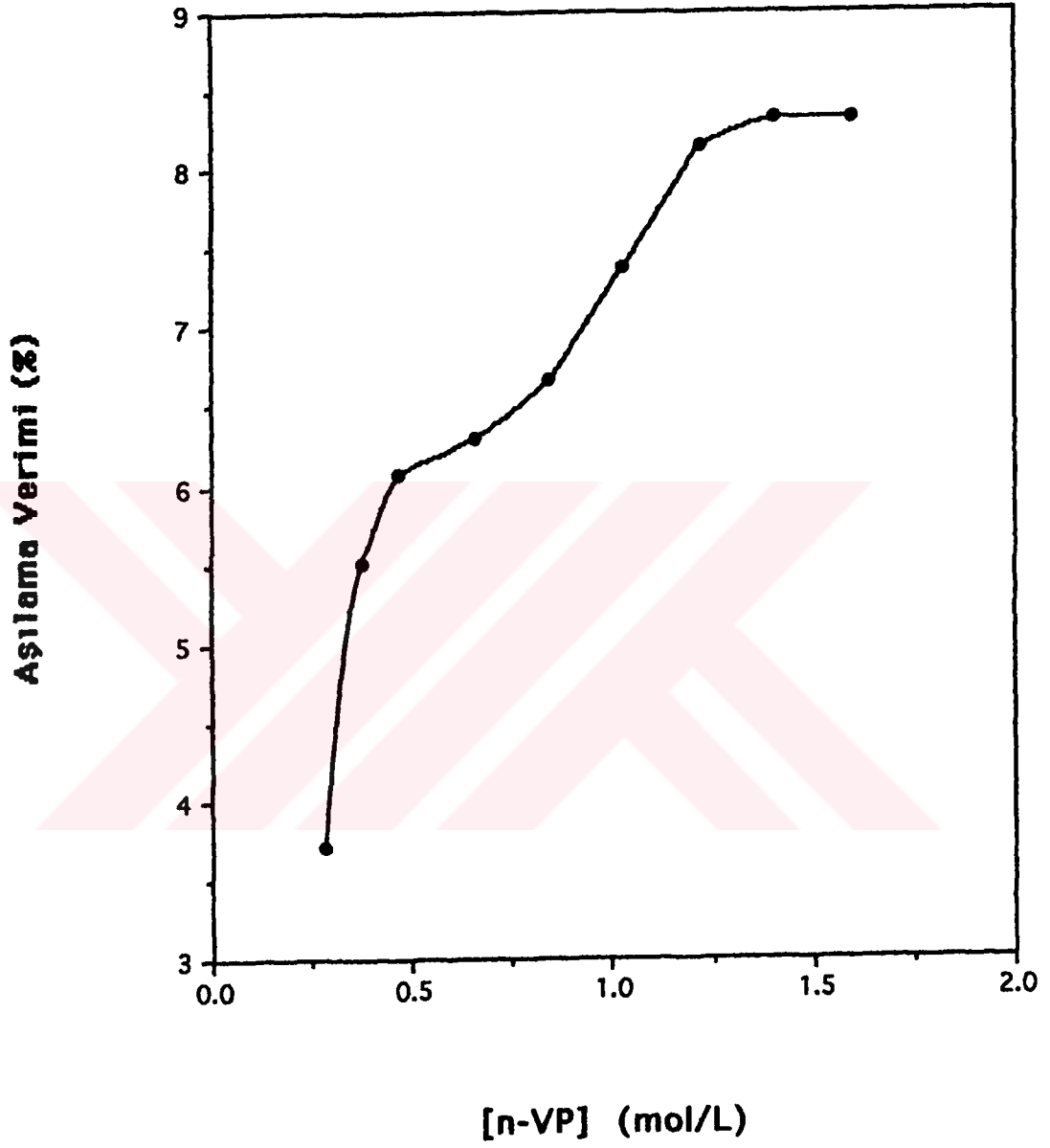
[n-VP] = 0.47 M; T = 70°C; t = 4 saat.



#### 5.4. Aşılama Verimi Üzerine Monomer Derişiminin Etkisi

Monomer derişiminin aşılama verimi üzerine etkisini incelemek üzere 0.20–1.60 M aralığında değişik derişimlerde n-VP çözeltilisi kullanarak,  $4.20 \times 10^{-3}$  M AIBN derişiminde, 70°C de 4 saat süre ile aşılama işlemi yapıldı ve sonuçlar Şekil 5.4 de gösterildi.

Şekil 5.4'den görüldüğü gibi aşılama verimi monomer derişimi 1.22 M oluncuya kadar artmakta daha sonraki artışlarda fazla bir değişim göstermemektedir. Düşük n-VP derişimlerinden yüksek derişimlere doğru aşılamanın artmasını, monomer derişimi arttıkça PET filmlere diffüzlenen n-vp derişiminin artması ve aktif uçlara monomer bağlanma şansının artması olarak açıklayabiliriz. N-vp derişimi 1.22 M'dan daha büyük derişimlere çıkmasına rağmen aşılama veriminde fazla bir değişimin olmaması polimerizasyon ortamında oluşan homo poli(n-VP)'nin ortam viskozitesini artırması sonucu monomer molekülerinin PET filmin yapısına diffüzlenememesine atfedilebilir. Benzer sonuçlar Pulat ve Saçak'ın[39], benzol peroksit yardımıyla PET liflere akrilamit aşılmasında da gözlenmiştir. Monomer derişimi ile aşı verimi önce artmış daha sonra yavaşlayıp sabit kalmıştır.



Şekil 5.4. Aşılama veriminin monomer derişimi ile değişimi.

[AIBN] =  $4.20 \times 10^{-3}$  M; T = 70°C; t = 4 saat.

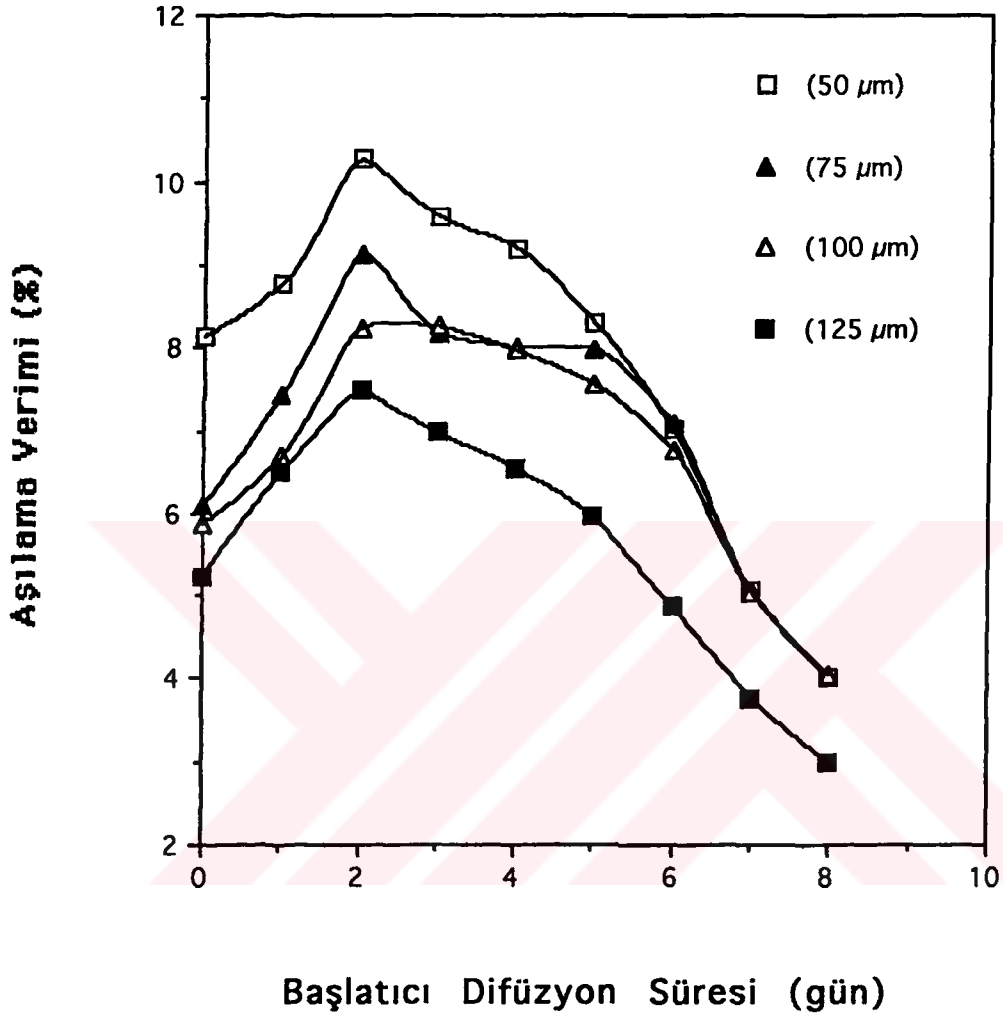
### 5.5. Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı ve Monomer Difüzyonunun Etkisi

DMSO içerisinde şişirilen değişik kalınlıklardaki PET filmler  $4.20 \times 10^{-3}$  M AIBN çözeltisine ve 1.22 M n-vp çözeltisine daldırılıp 1-8 gün arasında bekletildi. Daha sonra optimize edilen deney şartlarında aşılama işlemi yapıldı ve sonuçlar şekil 5.5 ve 5.6 da gösterildi.

Şekil 5.5 de görüldüğü gibi aşılama verimi, başlatıcının 2 günlük difüzyonu süresince bütün kalınlıklarda artıp bir maksimum değere ulaştı. İki günden daha fazla yapılan difüzyonlarda ise aşılama veriminin azaldığı gözlemlendi.

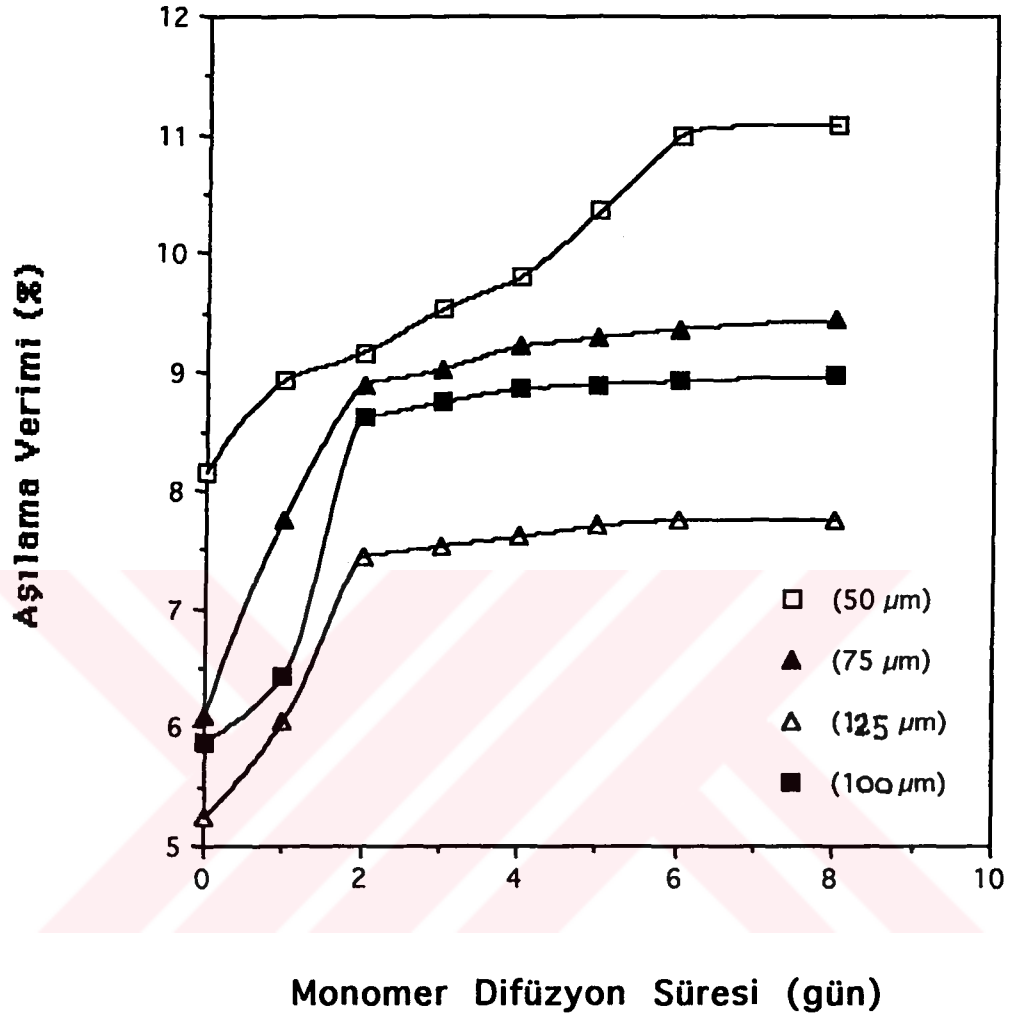
Monomer difüzyonunun etkisi Şekil 5.6 da görülmektedir. 50  $\mu$ m kalınlıkta ki filmde aşılama 6. gün sonunda doygunluğa erişirken 75, 100, 125  $\mu$ m kalınlığındaki filmlerde aşılama 2. gün sonunda doygunluğa erişmektedir. Heterojen polimerizasyonda başlatıcı ve monomerin polimere difüzyonunun aşılama verimini artırdığı literatürde belirtilmektedir. Benzer sonuçlar değişik hidrofilik monomerlerin PET filmlere aşılama veriminde de gözlenmiştir [10,12].

Şekil 5.5 ve 5.6 da görüldüğü gibi en fazla aşılama 50  $\mu$ m kalınlıktaki PET filmde gerçekleşmektedir.



Şekil 5.5. Aşılama veriminin başlatıcı difüzyonu ile değişimi.

$[n\text{-VP}] = 1.22 \text{ M}$ ;  $[\text{AIBN}] = 4.20 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $T = 70^\circ\text{C}$ ;  $t = 4 \text{ saat}$ .



Şekil 5.6. Aşılama veriminin monomer difüzyonu ile değişimi.

$[n\text{-VP}] = 1.22 \text{ M}$ ;  $[\text{AIBN}] = 4.20 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $T = 70^\circ\text{C}$ ;  $t = 4 \text{ saat}$ .

## 5.6. Aşılama Kinetiği

N-VP'nin PET filmlere aşılmasında aşı kopolimerizasyon hızı ( $R_g$ )'nin monomer ve başlatıcı derişimine bağıllığı aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir.

$$R_g = k[\text{monomer}]^m \times [\text{başlatıcı}]^n$$

Bu bağıntıdaki "m" ve "n" monomer ve başlatıcının bireysel dereceleri deneysel olarak belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın aşı verimi üzerine etkisinden yararlanarak da aşılama toplam aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

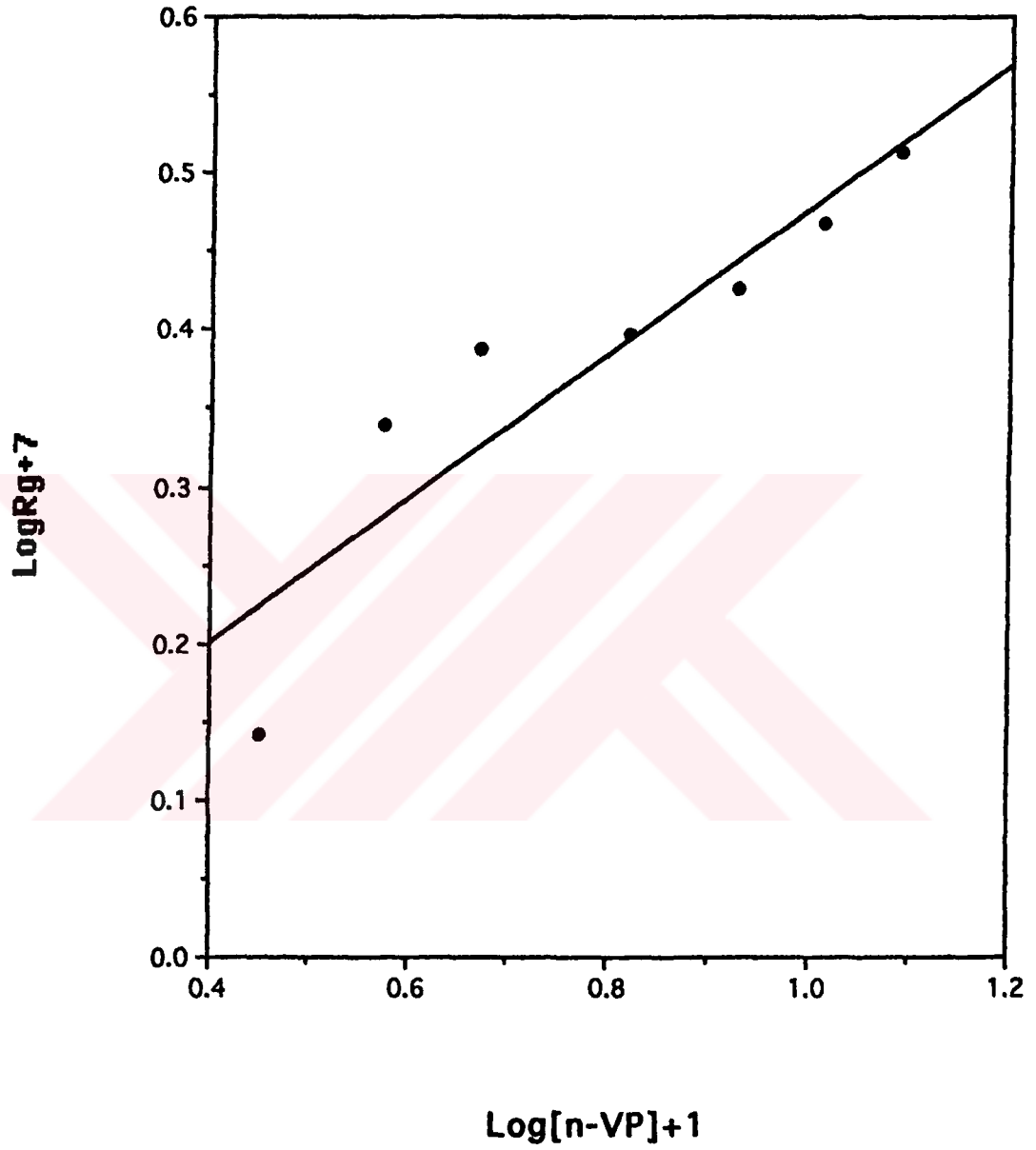
### 5.6.1. Monomerin Bireysel Derecesi

Aşılama hızının, başlatıcı (AIBN) derişimi süre ve sıcaklık sabit iken n-VP derişimi ile değışimini gösteren deneysel sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir. Tablo 5.1 deki veriler kullanılarak  $\log R_g$ 'ye karşı  $\log[n\text{-VP}]$  grafiğe alınmıştır (Şekil 5.7). Grafiğin eğimi aşılama hızının monomer derişimine kaçınıcı dereceden bağı olduğunu verir ve bu değer 0,46 olarak bulunmuştur.

**Tablo 5.1.** Aşılama Hızının n-vp Derişimine Bağıllığı

[n-VP] mol/L	Graft Yield (%)	$\log[n\text{-VP}] + 1$	$R_g \times 10^7$ mol/Ls	$\log R_g + 7$
0.282	3.70	0.450	1.387	0.142
3.374	5.51	0.573	2.188	0.340
0.469	6.07	0.671	2.438	0.387
0.657	6.30	0.817	2.500	0.398
0.845	6.67	0.927	2.667	0.426
1.030	7.38	1.013	2.938	0.468
1.220	8.15	1.086	3.258	0.513
1.408	8.32	1.150	3.32	0.521

[AIBN] =  $4.2 \times 10^{-3}$  M, T = 70 °C, t = 4 h.



Şekil 5.7. Aşılama hızının monomer derişimine bağılılığı.

$[\text{AIBN}] = 4.20 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $T = 70^\circ\text{C}$ ;  $t = 4 \text{ saat}$ .

### 5.6.2. Başlatıcının Bireysel Derecesi

Aşılama hızının, n-VP derişimi ve sıcaklık sabit tutularak başlatıcı (AIBN) derişimi ile değişimini gösteren deneysel sonuçlar Tablo 5.2'de verilmiştir. Tablo 5.2'deki verilerden  $\log R_g$ 'ye karşı  $\log [AIBN]$  grafiğe alınmıştır (Şekil 5.8). Grafiğin eğimi aşılama hızının AIBN derişimine kaçınıcı dereceden bağlı olduğunu verir ve bu değer 1,0 olarak bulunmuştur.

**Tablo 5.2** Aşılama Hızının [AIBN] Derişimine Bağlılığı

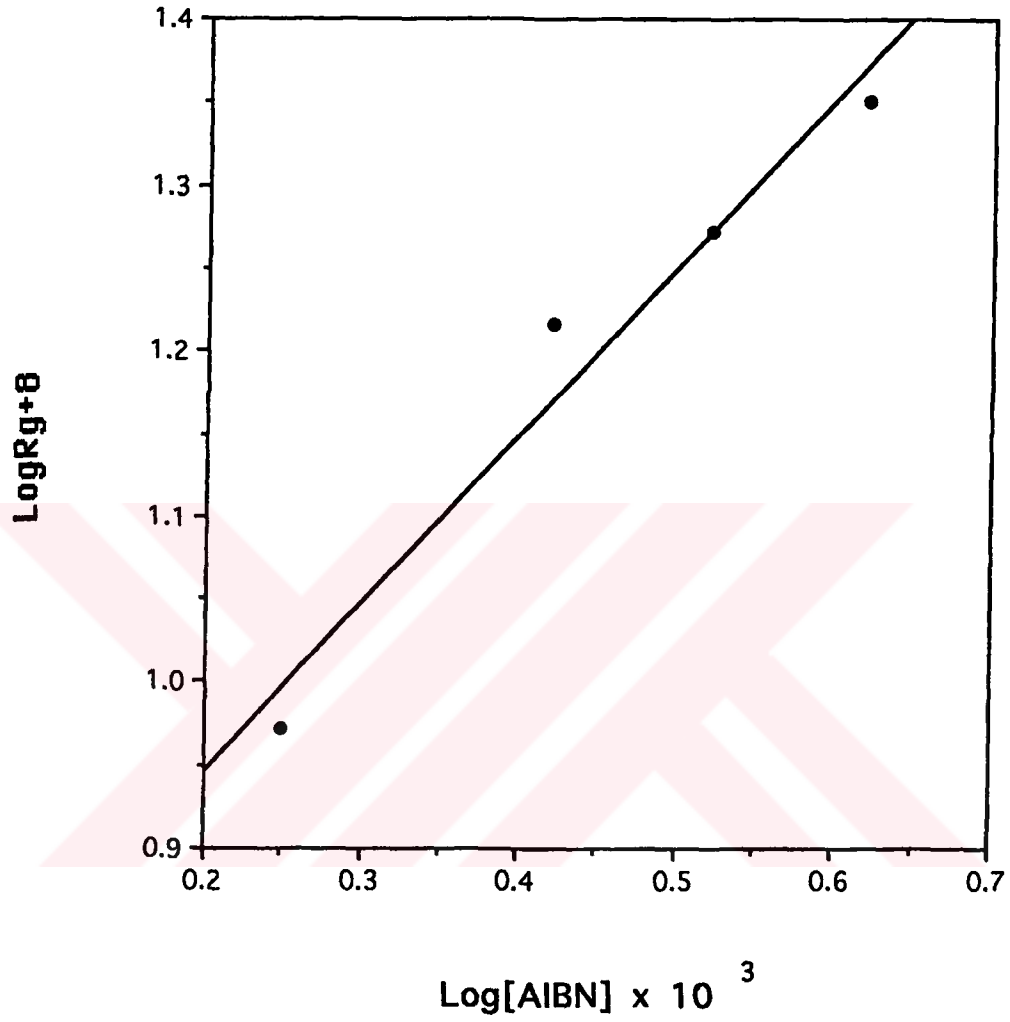
$[AIBN] \times 10^3$ mol/lit	Aşılama Verimi %	$\log[AIBN]+3$	$R_g \times 10^8$ mol/Ls	$\log R_g+8$
1,77	2,53	0,248	9,37	0,972
2,62	4,45	0,418	16,46	1,216
3,29	5,07	0,517	18,75	1,273
4,20	6,07	0,623	22,45	1,351

$$[n-vp] = 0,47 \text{ M} \quad T = 70 \text{ }^\circ\text{C} \quad t = 4 \text{ saat}$$

5.1. ve 5.2 de elde edilen deneysel sonuçlardan yararlanarak, n-VP'nin AIBN başlatıcısı kullanılarak PET filmler üzerine aşıkopolimerizasyonunun hız bağıntısını

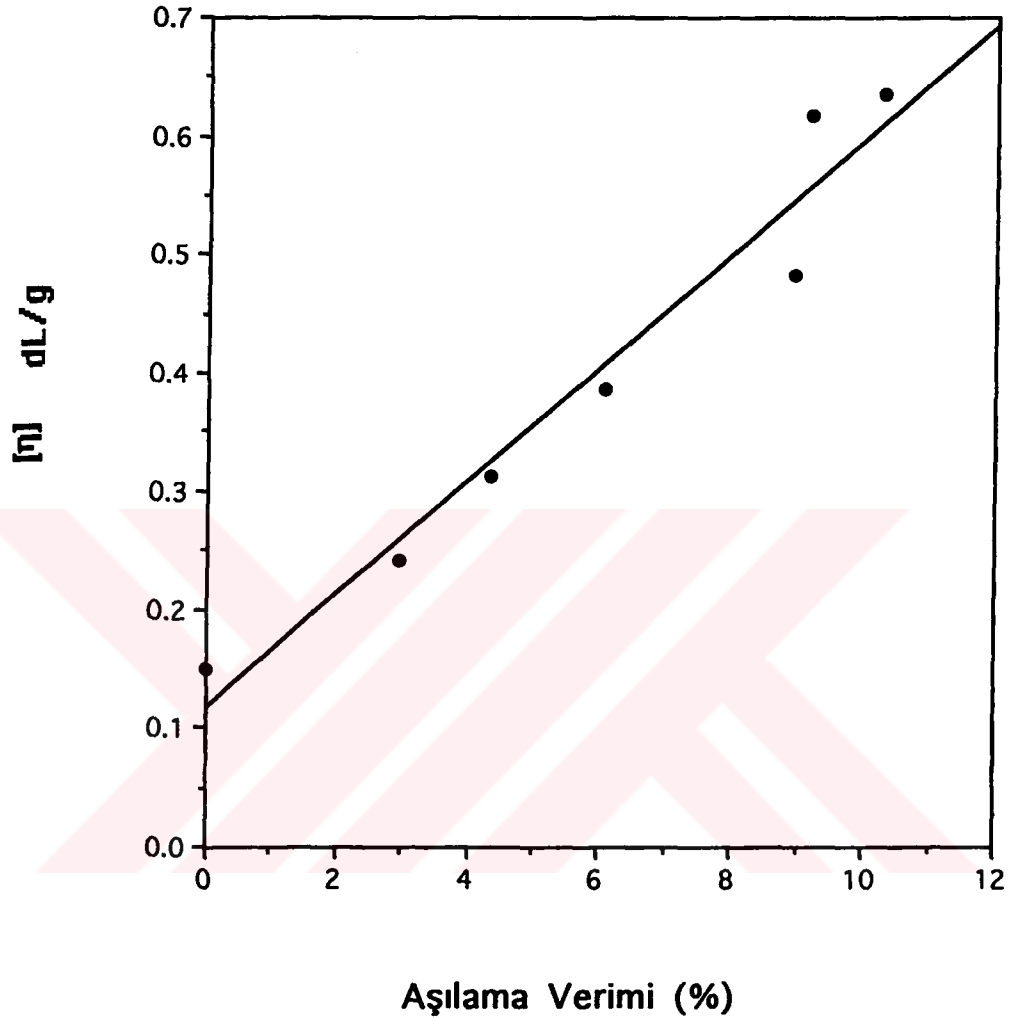
$$R_g = k[n-vp]^{0,46} \times [AIBN] \text{ şeklinde yazabiliriz.}$$



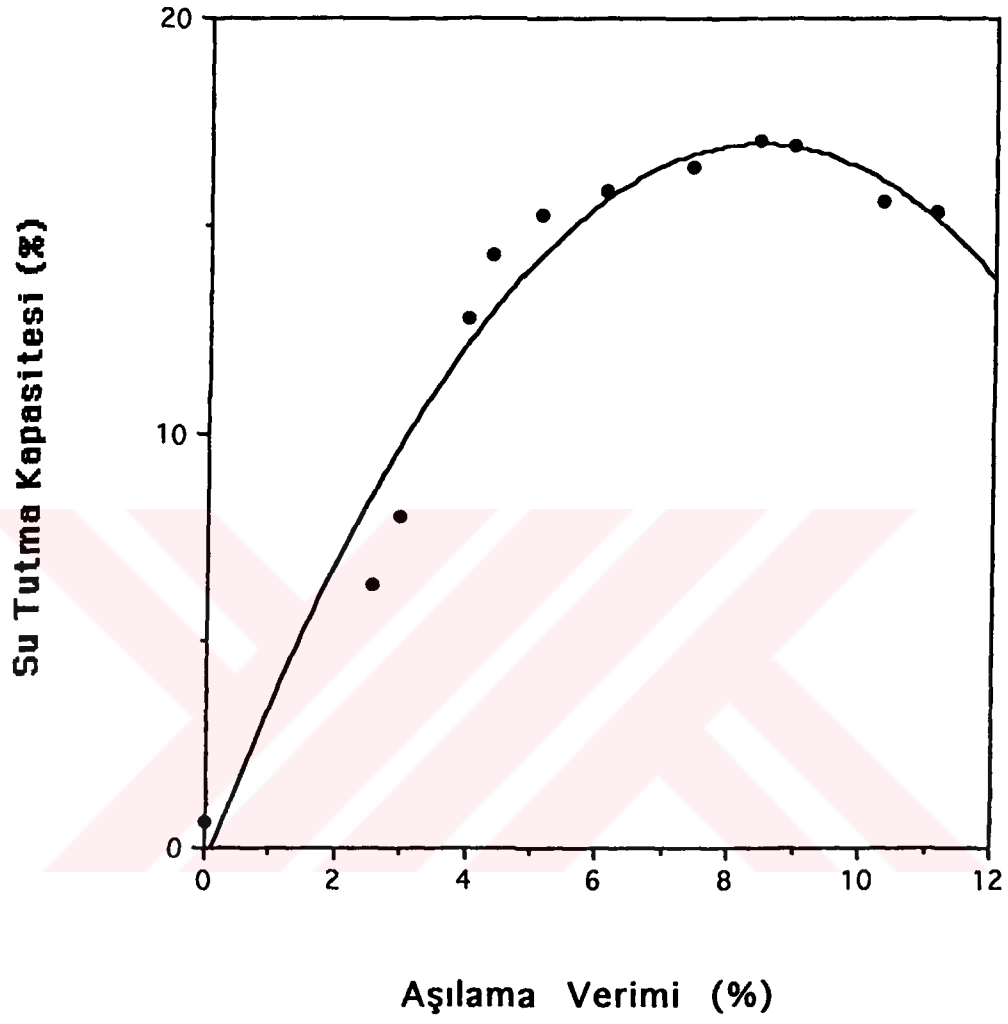


Şekil 5.8. Aşılama hızının başlatıcı derişimine bağılılığı.

$[n\text{-VP}] = 0.47 \text{ M}$ ;  $T = 70^\circ\text{C}$ ;  $t = 4 \text{ saat}$ .



Şekil 5.10. Aşılama verimlerinin intrinsik viskozite değerleri.



Şekil 5.11. Su tutma kapasitelerinin aşılama verimi ile değişimi.

pıya giren n-VP'nin hidrofilitik özelliğinden dolayı su tutma değeri artmıştır. Fakat belirli bir aşılama değeriinden sonra filmler gergin bir hal almakta ve sıkı bir yapıya ulaşmaktadır. Bu durumda bariyer etkisi göstererek su tutma değeriini düşürmektedir[9, 12].

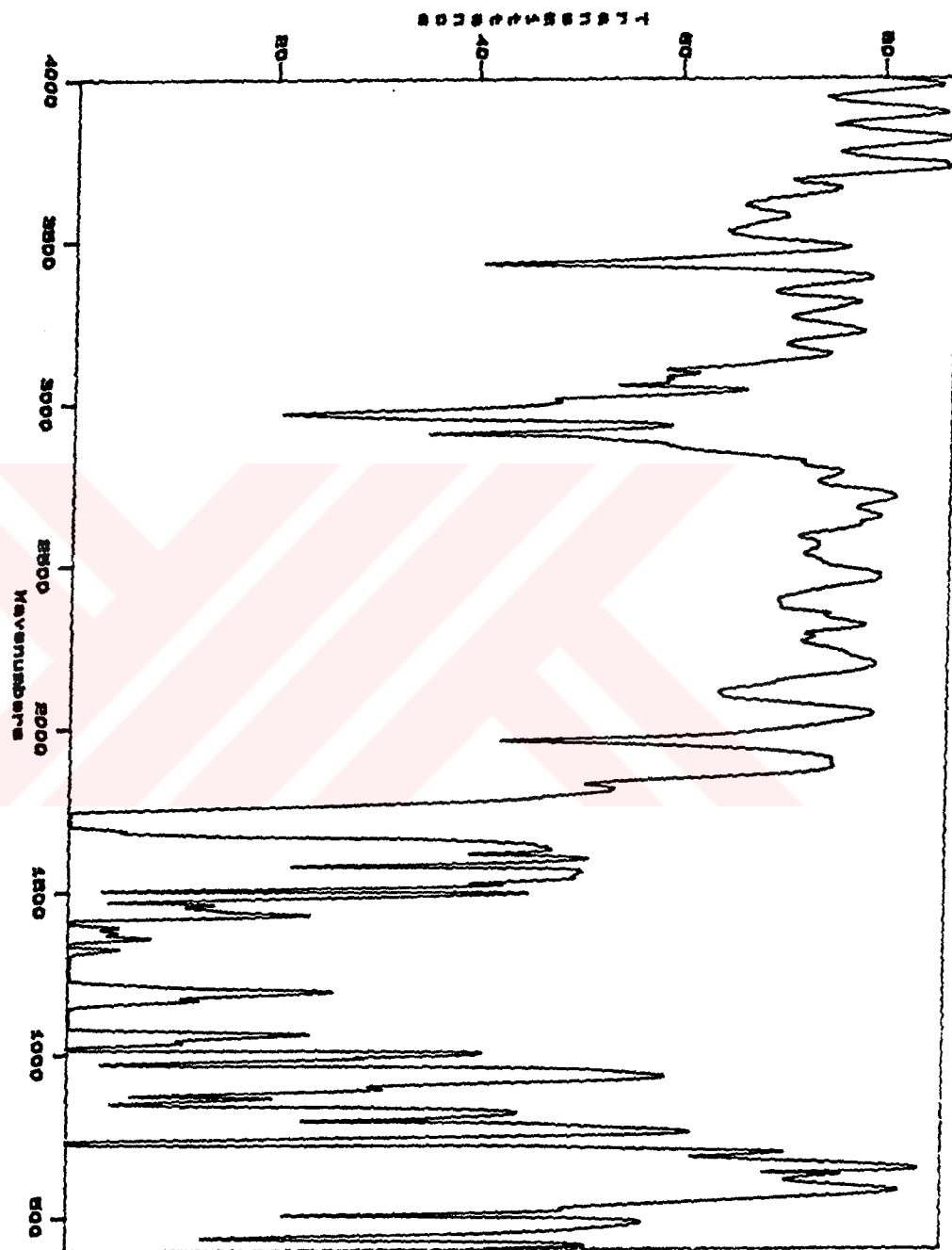


### 5.9. Aşılanmış Filmlerin FTIR Spektrumları

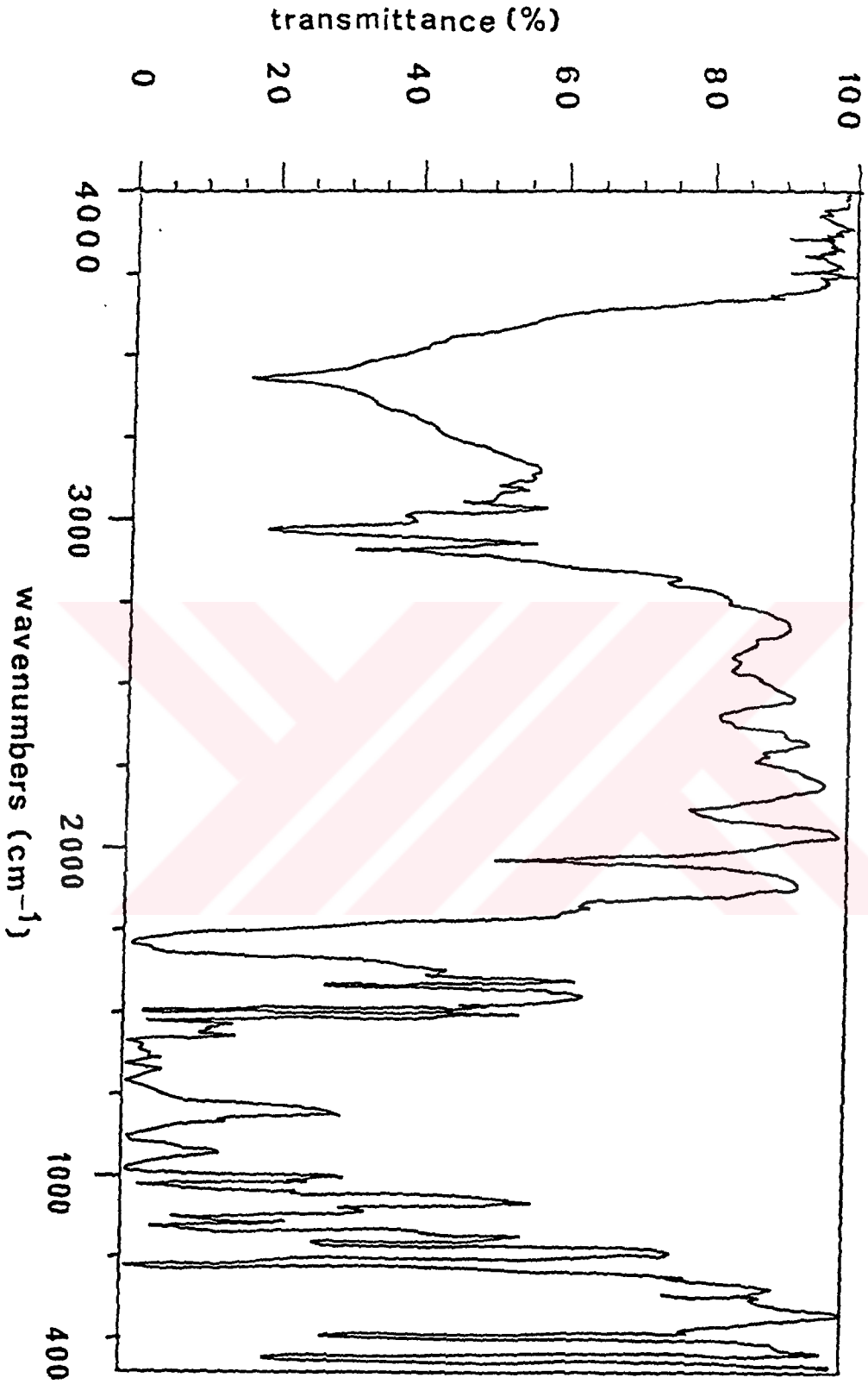
Orjinal ve aşılanmış filmlerin FTIR spektrumu alınarak şekil 5.12 ve şekil 5.13'de gösterilmiştir. 1400-1600 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilmelerine ait pikler ve 1735 cm<sup>-1</sup> de C=O gerilmelerine ait pikler ve 3432 cm<sup>-1</sup> de n-VP'nin rezonans piki gözlenmektedir. FTIR spektrumları ana polimer iskeletine bağlı yan dalların buldukları noktaları belirlemeye yeterli değildir. Aşılama çalışmalarında FTIR spektrumları destekleyici veri olarak gösterilmektedir[43].

### 5.10 Filmlerin Mikro Fotoğrafları

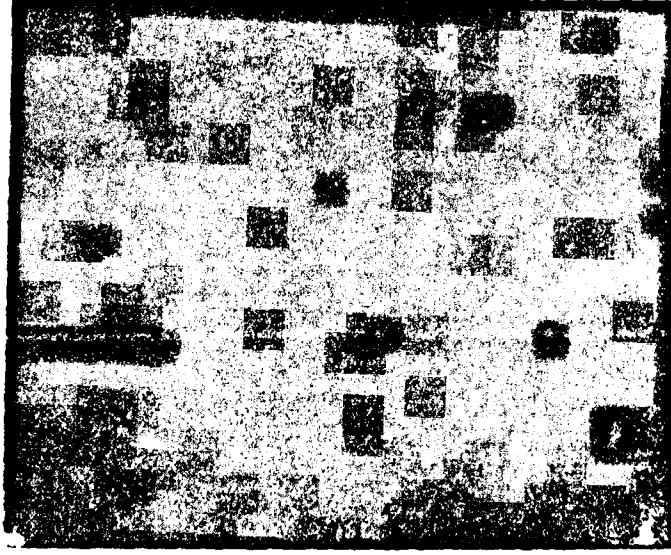
Orjinal ve % 11'lik aşılama verimine sahip olan PET filmlerin taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile alınan fotoğrafları şekil 5.14 (a,b) de gösterilmiştir. Şekil 5.14.a da aşılanmamış filmin SEM fotoğrafından görüldüğü gibi filmin yüzeyi pürüzsüz homojen bir yapıya sahiptir. Şekil 5.13.b. de ise, n-VP zincirleri PET iskeletine bağlanarak film yüzeyinde heterojen bir yapı oluşturmuştur.



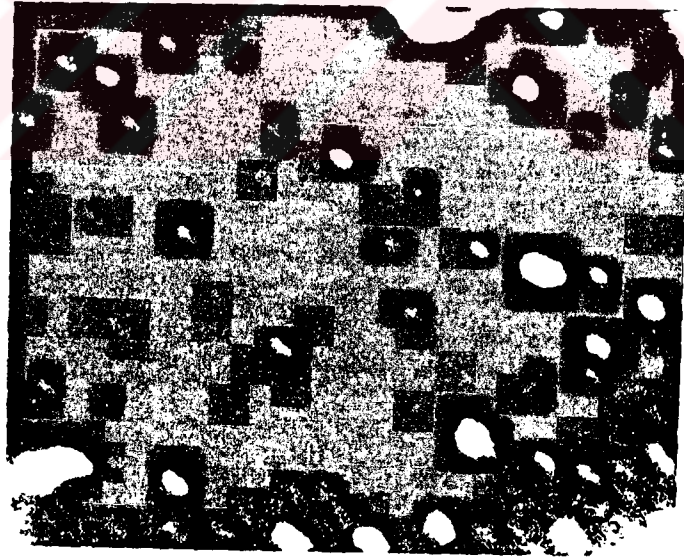
Gekil 5.12. Orjinal PET in FTIR Spektrumu



Şekil 5.13. Aşilanmış PET in FTIR spektrumu.



a



b

Şekil 5.14. Orijinal ve aşılınmış PET in SEM fotoğrafları



## SONUÇLAR

1. PET filmler üzerine [AIBN] ile n-vp aşılmasında en yüksek aşılama verimine [AIBN] =  $4.20 \times 10^{-3}$  M, [n-vp] = 0.122 m, t=4 saat ve T= 70°C şartlarında ulaşılmıştır.

2. Monomer ve başlatıcı difüzyonunun aşılama verimini artırdığı gözlenmiştir.

3. Aşılama hız (Rg) nin monomer ve başlatıcı derişimine sırasıyla 0.46 ve 1,0 ci dereceden bağlı olduğu bulunmuştur.

4. Toplam aktivasyon enerjisi 11.5 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

5. İntrinsik viskozite değerlerinin aşı verimine bağlı olarak arttığı gözlenmiştir.

6. Filmlerin su tutma kapasitelerinin, aşı verimine bağlı olarak belli bir değere kadar arttığı daha sonraki aşı verimindeki artışın bariyer etkisi göstererek su tutma kapasitesini azalttığı gözlenmiştir.

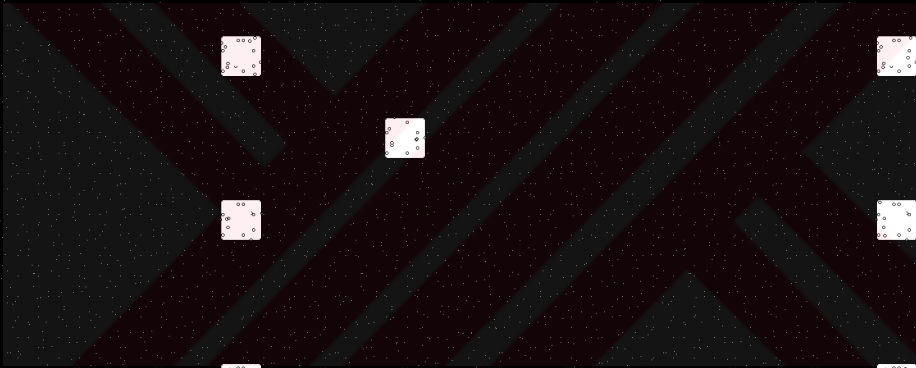
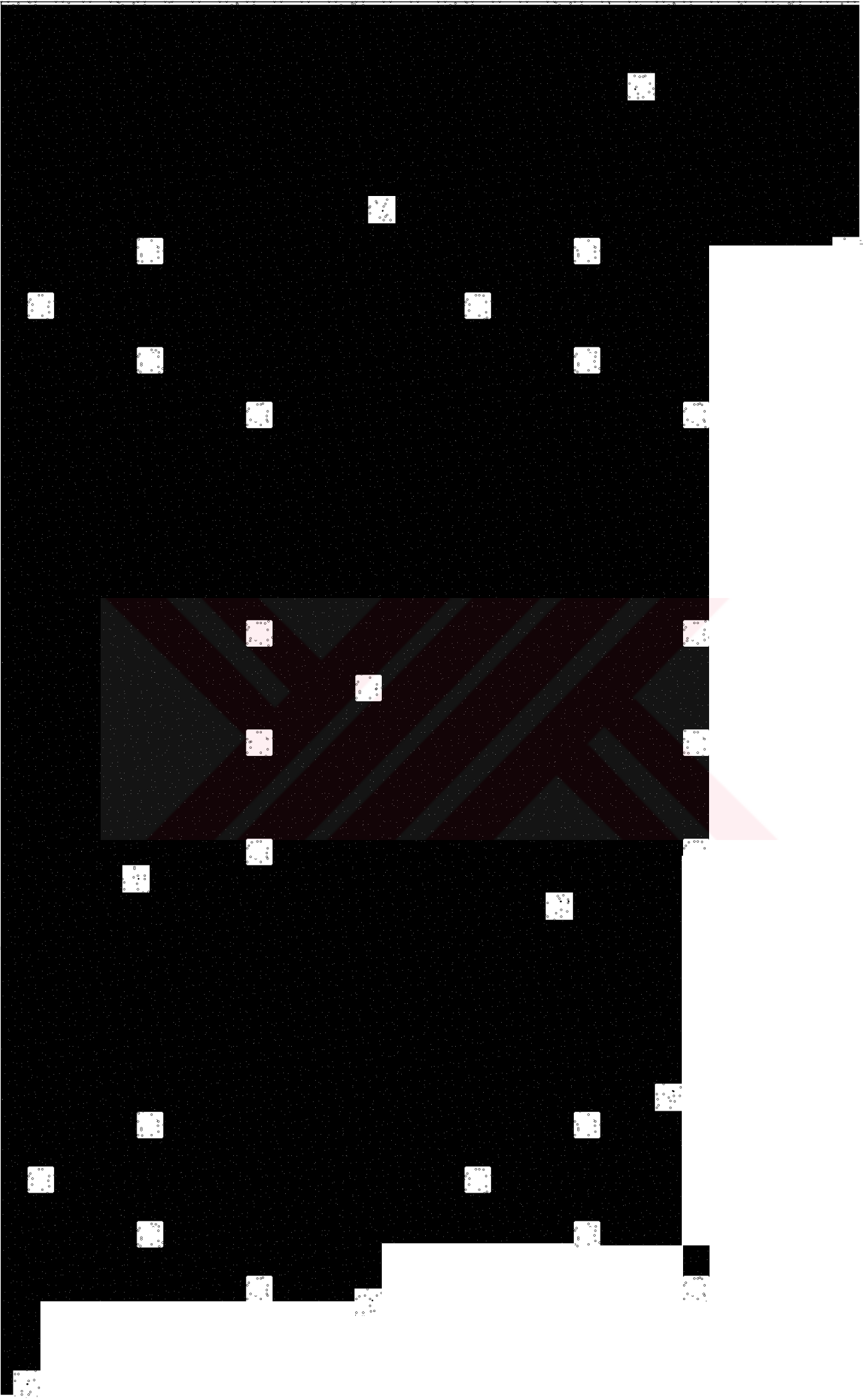
**REFERANSLAR**

1. UCHIDA E, UYAMA Y. and IKADA Y, J. Appl. Polym. Sci., 27, 527, 1989.
2. UCHIDA E, UYAMA Y and IKADA Y, J. Appl. Polym. Sci., 41, 677, 1990.
3. HSIEH Y WU M, J. App. Polym. Sci., 43, 2067, 1991.
4. UCHIDA E, UYAMA Y, IWATA. H. and IKADA Y., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 28, 2837, 1990.
5. ZHITARIUK N. I. and SHANKO N.I., Eur. Polym. J., 26, 847, 1990.
6. UYAMA Y. and IKADA Y., J. Appl. Polym. Sci., 41, 619, 1990.
7. HESIEH Y., PUGH C. anda ELLISON M. S., J. Appl. Polym. Sci., 29, 3547, 1984.
8. UCHIDA E., UYAMA Y. and IKADA Y., J. App. Polym. Sci., 47, 417, 1993.
9. OSIPENKO. I.F. and MATTINOVICZ V. I., J. Appl. Polym. Sci., 39, 935, 1990
10. ŞANLI O. and PULAT E., J. Appl. Polym. Sci., 47, 1, 1993.
11. XUE J. and WILKIE C.A., J. App. Polym. Sci., 33, 1019, 1995

12. ÜNAL H. İ. and ŞANLI O., J. Ap. Polym. Sci. In Press.
13. CAMPBELL O., MONTEITH L.K. and TURER O.T., "Postirradiation Free Radical Reactions in Poly (ethylene Terephthalate)", J. Polym. Sci., Part A-1, 8, 2703-2711, 1970.
14. POTNIS S.P., SHETTY S.M., RAO K.N. and PRAKASH J., "Studies in Effect of X-Radiation on synthetic Fibers-I", Angew Makromol. Chem., 6, 127-135, 1969.
15. AKOVALI G., Giriş ve Genel Tanıtım, Temel ve Uygulamalı, Polimer, TUMKA., Ankara, 2, 1984.
16. CAROTHERS H.W., J. Am. Chem. Soc., 511, 2545, 1929.
17. BLOKLAND R., "Elasticity and Structure of Polyurethane Networks", Rotterdam Univ. Press, Rotterdam, New York. 1968.
18. FLORY D.J., "Principle of Plymer Chemistry" Cornel University press, Ithaca, New York, 1953.
19. FLORY D.J., J. Am. Chem. Soc., 59, 241, 1937.
20. HAN W., and LECVHTENBOHMER H., "Die Peroxydation on Polystyrol and Poly-P-isopropystrol", Markomol. Chem, 16, 50, 1955.
21. KORSAK U.V., MOZGOVA K.K and SHKOLINA M. A., "Preparation of graft copolimers. V. Grafts of vinly monomers on poly (ethylene terephthalate", vyskomol Soedin., 1, 1064, 1959.
22. SMETS G., POOT A., MULLIER M., and BEX J.P., "Synthesis of Graft Copolimers", J. Polym, Sci., 34, 287, 1959.
23. MINO G. and KEIZERMAN S., J. Poym. Sci., 31, 242, 1958.

24. HEBEISH A., SHALABY S., WARLY, A., and BAYAZEED A., "Polymerization of Glycidyl Methacrylate with Poy (ethlene terephthalate) fiber Using  $FE^{2+}$ - $H_2O_2$  Redox System", J. Appl. Polym. Sci., 28, 3030, 1983.
25. PARAHAN A. K., PATI N.C., and NAYAK P.Z., "Grafting Vinly monomers onto polyester fibers, J. Apply. Polym. Sci, 27, 2133, 1982.
26. GULLIET J.E., and NORRISH R.G.W., "Photolysis of polymethyl Vinyl ketone formation of block polymers" Nature, 173, 625, 1954.
27. JONES M.H., MELVILLE H.W. and ROBOTSON W.G.P., "Synthesis of Branched Polymers", 174, 78, 1954.
28. CHAPIRO A., "Radiation Chemistry of poylmeric systems" High Polymer Sers. Interscience John Wiley and Sons., Inc., Vol., 15, 1962, New York.
29. KOGKELBEG G., and SMEETS G., "Ionik Grafting", J. Polym. Sci., 32, 227, 1958.
30. FETTES E.M., "Chemical Reactions of Poymers", High Polmers ser., Interscience, John Wiley and Sons., Inc., New York, Vol., 19, 609.
31. MARK H.F., ATBS S.M., CERNIA E., Man makes fibers science and Technology, Vol, 3, 1960.
32. MONCRIEFT R.W., Man-Made fibers, six edition, Butterworts, London, 1975.

33. FETTES E.M., "Chemical Reactions of Polymers", High Polymers Ser., Interscience, John Wiley and Sons., Inc., New Yor, Vol. 19, 609, 1964.
34. BRANDRUP J. and IMMERGUT E.H., (eds), Polymer Handbo-  
ok, Interscience, John Wiley and Sons., Inc., New Yor, 1975.
35. SCHAMBERY E. and HAGNE. J., J. Polym. Sci. Part A-1, 8,  
693, 1970.
36. PRADHAR A. K., PATI N. C. and NAYAK P. L., J. Appl. Polym.  
Sci., 27, 1973, 1982.
37. HEBEISH A., SHALABY S. and BAYAZEED A., J. Appl Polym.  
Sci., 27, 1987, 1982.
38. SAÇAK M. and OFLAZ F., J. Appl. Polym. Sci., 50, 1909, 1993.
39. PULAT E, SAÇAK M, J. Appl. Polym. Sci., 38, 539-546, 1989.
40. SHALABY S.E, BAYZEED A.M. and HEBEISH A., J. Apply  
Polym. Sci., 22, 1359-1375, 1978.
41. KALE P.D., LOKHANDE H.T., RAO K.N. and RAO M.H., J.  
Appl, Polym. Sci., 19, 461-480, 1975.
42. SAÇAK M., BAŞTUĞ N. and TALU M., J. Appl. Pol-ym. Sci., 50,  
1123, 1993.
43. FATERPEKER S. A. and POTIVIS. S.P., Anqew. Makromol,  
Chem., 90, 69-81, 1980.



Small cluster of black dots in the bottom right corner of the white area.

## POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) FİLMLER ÜZERİNE AZOBİSİZOBÜTİRİNİTRİL BAŞLATICI KULLANILARAK N-VİNİL PİROLİDONUN AŞILANMASI

### ÖZET

Bu çalışmada n-vinil pirolidon(n-VP) monomeri, azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcı kullanılarak poli(etilen tereftalat) (PET) filmlere aşılandı. Filmler polimerizasyon ortamına alınmadan önce dimetil sülfoksit ( DMSO) içerisinde 140 °C 'de 1 saat süre ile şişirildi. Aşılama veriminin süre, sıcaklık, başlatıcı ve monomer derişimiyle değişimi incelendi. Optimum sıcaklık ve aşılama süresi sırasıyla 70°C ve 4 saat bulundu. Monomer derişimi 0,28 M 'dan 1,22 M 'a ve başlatıcı derişimi  $1,77 \times 10^{-3}$  M 'dan  $4,20 \times 10^{-3}$  M 'a kadar arttırıldığında yüzde aşılamanın arttığı gözlemlendi. Filmler üzerine başlatıcı ve monomer difüzyonunun etkisi de çalışıldı. Aşılama için toplam aktivasyon enerjisi 11,5 kcal/mol olarak hesaplandı. Aşılama hızının monomer derişimine 0,46, başlatıcı derişimine 1,00 dereceden bağlı olduğu bulundu. Filmlerin bazı özelliklerindeki değişmeler örneğin su tutma kapasiteleri ve intrinsik vizkozite değerleri hesaplandı. Aşılanmış filmler FTIR spektroskopisi ve taramalı elektro mikroskopu ( SEM) ile karakterize edildi.

# **GRAFTING OF N-VINYL PYRROLIDONE ON POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILMS USING AZOBISISOBUTYRONITRILE INITIATOR**

## **SUMMARY**

**In this study, poly ( ethylene terephthalate) PET films were grafted with n-vinyl pyrrolidone ( n-VP) using azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator. Films were pretreated in dimethylsulphoxide (DMSO) for 1 h at 140°C before the polymerization reaction was carried out. Variations of graft yield with time, temperature, initiator and monomer concentrations were investigated . The optimum temperature and polymerization time was found to be 70 °C and 4 h respectively. Increasing monomer concentration from 0.28 M to 1.22 M and initiator concentration from  $1.77 \times 10^{-3}$  M to  $4.20 \times 10^{-3}$  M enhanced the percent grafting. The effects of monomer and initiator diffusion on PET films were also studied. The overall activation energy for grafting was calculated as 11.5 kcal/mol. The rate of grafting was found to 0.46 power of monomer and 1.000 power of initiator . Further such changes in properties of PET films as water absorption capacity and intrinsic viscosity were determined. The grafted films were characterized with FTIR and scanning electron microscopy (SEM).**