



T.C

SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMİN UÇLU MALEİK ANHİDRİT-BÜTİL AKRİLAT
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KADMİYUM (Cd²⁺) İYONU
İÇİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih Mehmet ERENLER

(201592051190)

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali BOZTUĞ

İkinci Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Ersen YILMAZ

SİVAS

2019



**AMİN UÇLU MALEİK ANHİDRİT-BÜTİL AKRİLAT
KOPOLİMERİNİN SENTEZİ VE KADMİYUM (Cd²⁺)
İYONU İÇİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**Yüksek Lisans Tezi
Fatih Mehmet ERENLER
(201592051190)**

**Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali BOZTUĞ
İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ersen YILMAZ
OCAK-2019**

Fatih Mehmet ERENLER'in hazırladığı ve “**AMİN UÇLU MALEİK ANHİDRİT-BÜTİL AKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KADMİYUM (Cd²⁺) İYONU İÇİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA BÖLÜMÜ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ali BOZTUĞ

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ali TUNCAY ÖZYILMAZ

Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Selçuk ŞİMŞEK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından F-510 Numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

©Fatih Mehmet ERENLER, 2019



Çalışma sırasında bana destek olan aileme, tüm sevdiğim, saydığım ve değer verdiğim dostlarıma ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

11.01.2019

Fatih Mehmet ERENLER

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, bilimsel bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve tez çalışmalarımı yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali Boztuğ'a teşekkür ederim. Ayrıca, Yüksek Lisans tez çalışmamda ikinci danışman olarak görev yapan ve deneysel aşamalarda bilimsel desteklerini gördüğüm Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ersen Yılmaz'a teşekkür ederim.

Adsorpsiyon çalışmaları süresince emeğini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Selçuk Şimşek ve Dr. Öğr. Üyesi Mine Şenol Hasdemir'e teşekkür ederim. Yüksek Lisans çalışmalarında sentezlediğimiz kopolimerlerin DSC eğrilerinin kaydedilmesinde bana zaman ayıran ve yardımlarını esirgemeyen Üniversitemiz Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Sema Salgın ve Sayın Prof. Dr. Uğur Salgın hocalarıma da teşekkür ederim.

Tez süresince bana her türlü desteği veren beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından F-510 Numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

AMİN UÇLU MALEİK ANHİDRİT-BÜTİL AKRİLAT KOPOLİMERİNİN SENTEZİ VE KADMIYUM (Cd²⁺) İYONU İÇİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Fatih Mehmet ERENLER

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Tez danışmanı: Prof. Dr. Ali BOZTUĞ

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi: Ersen YILMAZ

2019, 49+xiv sayfa

Bu çalışmanın birinci aşamasında, fonksiyonel polimerlerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılan maleik anhidrit (MA) ile bütül akrilat (BA) monomerlerinin, radikal zincir polimerleşme yöntemi kullanılarak çözücü ortamında, kopolimeri (MA-BA) sentezlenecektir. Bunun için başlatıcı olarak benzoil peroksit ve çözücü olarak metil etil keton kullanılacaktır. Kopolimer üzerinde amin uçlar oluşturmak üzere etilendiamin kimyasalı kullanılarak MA-BA kopolimeri modifiye edilecektir. Karakterizasyonlar için FTIR kullanılacaktır. Isısal özellikleri TGA ve DSC ile belirlenecektir. İkinci aşamada ise bu amin uçlu kopolimere kadmiyum iyonunun adsorpsiyon uygulamaları gerçekleştirilecektir.

Anahtar Kelimeler: Fonksiyonel polimerler, Kopolimer, Maleik anhidrit, Ağır metal adsorpsiyonu, Kimyasal modifikasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MALEIC ANHYDRIDE – BUTYL ACRYLATE COPOLYMER AMINE TERMINATED AND INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES FOR CADMIUM (Cd²⁺) ION

Fatih Mehmet ERENLER

Master Thesis

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali BOZTUĞ

Second Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi: Ersen YILMAZ

2019, 49+xiv pages

In the first step of this study, the copolymer of Maleic anhydride-butyl acrylate (MA-BA) will be synthesized in the solvent by using the radical chain polymerization method from monomers of maleic anhydride (MA) and butyl acrylate (BA) commonly used in the synthesis of functional polymers. For this purpose, benzoyl peroxide as the initiator and methyl ethyl ketone as the solvent will be used. The MA-BA copolymer will be modified using ethylenediamine chemical to form amine ends on the copolymer. FTIR will be used for characterizations. The thermal properties will be determined by TGA and DSC. In the second step, adsorption applications of the cadmium ion to the amine terminated copolymer will be carried out.

Keywords: Functional polymers, Copolymer, Maleic anhydride, Heavy metal adsorption, Chemical modification.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer Biliminin Doğuşu ve Gelişimi.....	2
1.2. Polimer Kimyasında Temel Kavramlar.....	7
1.2.1. Polimerlerde Faz Geçişleri ve Camsı Geçiş Sıcaklığı.....	9
1.3. Polimerlerin Sentezi.....	10
1.3.1. Radikalik Katılma Polimerleşmesi.....	11
1.3.2. Radikalik Katılma Polimerleşmesinin Başlatılması.....	12
1.3.3. Zincir Tepkimeleri.....	14
1.4. Kopolimer ve Terpolimerler.....	18
1.5. Polimerlerin Karakterizasyonu.....	19
1.5.1. Spektroskopik Özellikler.....	19
1.5.2. Isısal Özellikler.....	20
1.6. Adsorpsiyon.....	22
1.6.1. Genel Bilgiler.....	22
2. MATERYAL VE METOD	26
2.1. Deneysel Çalışmaların Yapıldığı Yer.....	26
2.2. Kullanılan Kimyasallar.....	26
2.3. Maleik anhidrit-Bütül akrilat Kopolimerinin Sentezi.....	27
2.4. Amin uçlu MA-BA (NH ₂ MA-BA) Kopolimerinin Sentezi.....	27
2.5. Sulu çözeltiden Kadmiyum İyonu Belirlenmesi ve Adsorpsiyon Çalışmaları... 28	
2.6. MA-BA ve NH ₂ MA-BA Kopolimerinin Çözünürlüklerinin İncelenmesi.....	29
2.7. Spektroskopik Analiz.....	29
2.8. Isısal Analizler.....	29
3. BULGULAR	30
3.1. Çözünme Bulguları.....	30
3.2. Adsorpsiyon Bulguları.....	30

3.2.1. NH ₂ MA-BA Kopolimerine Kadmiyum Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi.....	30
3.3. Spektroskopik Bulgular.....	32
3.4. Isısal Analiz Bulguları.....	34
4. TARTIşMA VE SONUÇ.....	37
KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİş.....	49



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluşturması.....	8
Şekil 1.2. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri.....	9
Şekil 1.3. Radikalik katılma polimerizasyonunda aktif zincirler arasında gözlenebilecek sonlanma tepkimeleri.....	18
Şekil 3.1. NH ₂ MA-BA kopolimerine Cd ²⁺ adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunun Langmuir ve Freundlich, modellerine uyumu.....	31
Şekil 3.2. MA-BA Kopolimerinin FTIR Spektrumu.....	33
Şekil 3.3. NH ₂ MA-BA Kopolimerinin FTIR Spektrumu.....	33
Şekil 3.4. MA-BA ve NH ₂ MA-BA Kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	34
Şekil 3.5. MA-BA Kopolimerinin DSC eğrisi.....	35
Şekil 3.6. NH ₂ MA-BA Kopolimerinin DSC eğrisi.....	36
Şekil 3.7. MA-BA ve NH ₂ MA-BA Kopolimerlerinin DSC eğrileri.....	36
Şekil 4.1. MA-BA kopolimerinin oluşum tepkimeleri.....	39
Şekil 4.2. NH ₂ MA-BA kopolimerinin oluşum tepkimeleri.....	40
Şekil 4.3. NH ₂ MA-BA kopolimerinin Cd ²⁺ iyonu ile etkileşiminin gosterimi.....	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Radikalik polimerizasyonunun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.....	12
Çizelge 3.1. Kopolimerlerin çözünürlük durumları.....	30
Çizelge 3.2. NH ₂ MA-BA kopolimerine Cd ²⁺ iyonunun adsorpsiyon izoterminden türetilen Langmuir ve Freundlich parametreleri.....	31
Çizelge 3.3. TGA eğrilerinden elde edilen ısıl parametreler.....	35



KISALTMALAR DİZİNİ

MA:	Maleik anhidrit
BA:	Bütil akrilat
BPO:	Benzoil peroksit
EDA:	Etilendiamin
TG:	Termo gravimetri
TGA:	Termo gravimetrik analiz
DTG:	Diferansiyel termal gravimetri
DSC:	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA:	Diferansiyel termal analiz
TMA:	Termo mekanik analiz
NMR:	Nükleer magnetik rezonans
UV:	Mor ötesi
UV-VIS:	Morötesi ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
IR:	Kızıl ötesi
FTIR:	Fouirer transform infrared
TRIS:	Tris(hidroksimetil)aminometan
PAR:	4-(2-Pyridylazo)resorcinol monosodium salt monohydrate
HCl:	Hidroklorik asit
UV-VIS:	Morötesi ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
THF:	Tetrahidrofuran
A:	Aseton
DMFA:	Dimetilformamid
PPM:	mg.L ⁻¹

1. GİRİŞ

Son yarım yüzyıldan beri naylon, plastik, polyester gibi isimlerle karşımıza çıkan polimerik maddeler günlük yaşantımızın vazgeçilmez birer parçası olmuştur. Bugün yatak süngerlerinden, diş fırçasına, gömlekten, yapıştırıcıya, plastik torbalardan, otomobilin iç aksamına, yapay organlardan, roket yakıtlarına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler ülke ekonomilerinde de önemli yer tutarlar.

Endüstride çok geniş kullanım alanına sahip olan polimerler üzerinde son zamanlarda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar, polimerin yapılan işlemlerden sonra çevreye ve kullanıldığı ortama karşı göstereceği dayanım ve direncin en ortalama değerde olması, başka bir anlatımla elde edilen polimerik malzemenin en iyi şekilde ve kendi özelliklerine göre en üst düzeyde iş görmesi amacıyla yapılmaktadır. Ancak sentezlenen polimerlerin hepsi bütünüyle istenen özelliklere sahip olmamaktadır. Buna karşın polimerlerin bu kadar kullanılması, üretim aşamasındaki ekonomik avantajlarının ve çeşitli yöntemlerle özelliklerinin iyileştirilmesinin bir sonucudur.

Polimerlerin özelliklerinde kullanılacağı yere göre istenen yönde değişiklik yapmak maksadıyla çeşitli yollar aranmıştır. İki farklı monomerden yararlanarak, polimerde bu iki maddeye ait özellikleri bir araya getirmek amacıyla kullanılan kopolimerleşme ve üç farklı monomerin yer aldığı terpolimerleşme tepkimeleri, değişik özellikte polimerlerin özelliklerini iyileştirme açısından önemlidir. Maleik anhidrit grupları içeren terpolimer ve kopolimerler, anhidrit gruplarının kimyasal tepkime yatkınlıklarından dolayı, değişik gruplarla kimyasal modifikasyon yöntemiyle modifiye edilmişlerdir.

Günümüzün en çok üretilen ve en geniş alanda kullanılan modern endüstriyel malzemeleri metaller ve polimerik materyallerdir. Yüksek teknolojik uygulamalarda çoğu zaman, polimerik malzemeler metallerin yerini almışlardır. Polimer ve türevlerinin yaygın kullanım alanı bulmalarının nedeni düşük yoğunluk, kimyasal kararlılık, yüksek mekanik dayanım ve esneklik gibi teknolojik özelliklere sahip olmalarıdır. Kimyasal modifikasyon yöntemiyle uygun monomerler kullanılarak yeni polimerik malzemelerin sentezlenmesi son yıllarda oldukça önem kazanmış durumdadır [1-5]. Bu polimerler fonksiyonel polimerler olup, özellikle; son on yılda adsorpsiyon uygulamalarında oldukça yaygın kullanılmaktadır [6-10].

Her doğal ya da sentetik polimer malzemenin kendine özgü ve diğer polimerlerle karşılaştırıldığında da bir takım üstün sayılabilecek özellikleri vardır. Polimerlerin özelliklerini istenen yönde değiştirme aracı olarak kullanılan kopolimerleşmeden sonra bu kopolimerlerin fonksiyonel grupları üzerinden kimyasal modifikasyonu hem akademisyenlerin hem de endüstri alanındaki kimyacıların fazlasıyla ilgisini çekmiştir. Çünkü, bu şekilde kimyasal modifikasyon yoluyla sentezlenen polimerler kendi kopolimerinden daha üst düzey bir takım özelliklere sahip oldukları gözlenmektedir.

Uygulama alanlarına göre özellikleri istenilen yönde değiştirilebilen polimerler sınıfındaki fonksiyonel polimerlerin sentezlenmesi üzerine son zamanlarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır [11-14]. İstenilen özelliklerde polimer elde edilmesi ya da özelliklerinin daha iyi hale getirilmesinin bir yöntemi de fonksiyonel polimerlerdeki reaktif grupların tepkimeye girme yatkınlığından yararlanmaktır [15].

Bütün bu literatür bilgilerine dayanarak, biz de bu proje kapsamında maleik anhidritin fonksiyonelliğinden yararlanmayı ve halka açılması yoluyla farklı amin uç gruplu kopolimer sentezleyip kadmiyum gibi ağır metallerin adsorpsiyon uygulamalarındaki kapasitelerini incelemeyi düşünüyoruz. Yapacağımız bu çalışmanın birinci aşamasında, fonksiyonel polimerlerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılan maleik anhidrit (MA) ile bütül akrilat (BA) monomerlerinin, radikal zincir polimerleşme yöntemi kullanılarak çözücü ortamında, kopolimeri (MA-BA) sentezlenecektir. Bunun için başlatıcı olarak benzoil peroksit ve çözücü olarak metil etil keton kullanılacaktır. Kopolimer üzerinde amin uçlar oluşturmak üzere etilendiamin kimyasalı kullanılarak MA-BA kopolimeri modifiye edilecektir. Bu şekilde elde edilen kopolimer NH_2MA-BA olarak sembolize edilmiştir. TGA, DSC ve FTIR karakterizasyonları yapıldıktan sonra bu modifiye kopolimer, NH_2MA-BA , yukarıda belirtildiği gibi, kadmiyum metal iyonunun adsorpsiyon uygulamalarında kullanılacaktır.

1.1. Polimer Biliminin Doğuşu ve Gelişimi

"Polimer" kelimesi Yunanca'da çok anlamına gelen "Polus" ve parça anlamına gelen "meros" kelimelerinden türetilmiş "çok parça" anlamına gelen bir kelimedir. Herhangi bir maddenin bir molekülü de bir veya birkaç atomdan meydana geldiğine göre, polimer kimyasında bu anlam, polimer moleküllerinin belli atom gruplarından oluşan birimlerden meydana geldiğine işaret etmektedir. Gerçekten de polimer molekülleri bileşim ve yapı bakımından birbirlerinin aynı olan çok sayıda grupların kendi aralarında

kovalent bağlarla bağlanması ile meydana gelirler. Polimerlere bazen "yüksek moleküllü bileşikler" ya da "makromoleküller" de denir. Bu polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olmasıyla ilgilidir. Polimerlerin molekül kütleleri on ve yüzbinlerle hatta bazı hallerde milyonlarla ifade edilebilir. Bu büyük rakamlar polimer dünyasına yeni adım atanlar için çok şaşırtıcı gelebilir.

Aslında, polimerler çevremizdeki canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Bu maddelerin tarihi yerkürenin oluşumu, kullanımı ise insan toplumunun tarihi kadar eskidir. Çünkü, insanlar yüzyıllardır bu maddelerin bileşimi ve yapısı hakkında en basit bir bilgiye bile sahip olmadan onlardan çeşitli amaçlarla yararlanmışlardır. Yıllarca, yün, pamuk, deri ve ağaçlar insanların yaşamlarında temel gereksinimleri karşılayan doğal araçlar olmuşlar ve halende olmaktadır. Polimerler, her şeyden önce insanların temel gereksinimlerini karşılarlar. Bunun yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadırlar. Bitkilerde bulunan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, lignin, protein, pektin vb. maddeler birer doğal polimerdir. Örneğin, nükleik asitler organizmada protein sentezi ve irsiyet ile ilgili prosesleri düzenler. Nükleik asitlerin birer polimeri olan proteinlerin insan ve hayvan organizmalarında çok önemli biyolojik görevleri vardır. Yaşam proteinlerin varoluş şekli ile belirlenmektedir.

Polimerler cansız doğada da çok yaygındırlar. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten ibarettir. Kuvars dağ kristali olarak bilinen Ametist silisyum-4-oksitten meydana gelmiş doğal inorganik polimerlerdir. Elmas ve grafit de saf karbondan oluşan diğer inorganik polimerlere birer örnektir.

Polimerlerin doğada bu kadar çok yaygın olarak bulunmalarına ve insanlar tarafından asırlardır her fırsatta kullanılmalarına karşın, yüzyıllarca onların polimerik özelliklerinin farkına varılamamıştır. Ancak nihayet 20. yüzyılın başlarında bu maddeleri sentezlemek ve özelliklerini incelemek için gerekli yöntemlerin bulunması ile polimerler bağımsız ayrı bir madde grubu olarak kabul edilmişlerdir. Polimerlerin kendine has özellikleri olan ayrı bir madde grubu olarak tanımlanması onların küçük molekül kütleli maddelerden farklı özelliklere sahip olmalarından ileri gelmektedir. Bu özelliklerden en önemlisi polimerlerin çok büyük molekül kütlelerine sahip olmalarıdır. Polimerlerin fiziksel halleri, çözelti özellikleri, makromolekülün dönme yeteneği vb. diğer farklı

özellikleri aslında yüksek molekül kütlelerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek molekül kütleli uzun zincirlerden oluşan polimerlerin en seyreltik çözeltileri bile küçük moleküllu bileşiklerin çözeltilerinden farklı olarak büyük viskozitelere sahiptirler. Çözücülerde zor çözünmeleri ve küçük molekül kütleli bileşikler için temel saflaştırma yöntemleri olarak kullanılan damıtma ve kristalleştirme yöntemlerinin polimerlerin saflaştırılmalarında kullanılamaması da polimerlerin büyük molekül kütlelerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Çok sayıda doğal ve yapay polimerlerin farklı özelliklerinin ve onların verdikleri kimyasal tepkimeleri inceleme ihtiyacı, yeni bir bilim dalının doğmasına neden olmuştur. İlk zamanlar, organik kimyanın bir parçası olarak şekillenen polimer kimyası 20. yüzyılın 20' li 30' lu yıllarında bağımsız bir kimya bilimi olarak ortaya çıkmıştır. Bu zamana kadar var olan denel sonuçların klasik kimya düşüncesine göre yorumlanması bir kargaşaya yol açmıştır. Bu kargaşayı ortadan kaldırmak amacıyla yapılan tartışmalar, kolloid kuramını ortaya çıkarmıştır. Bu kurama dayanarak bilim adamları, çözeltileri büyük viskozitelere sahip olduğu için, polimerleri kolloidal tanecikler ile karıştırmışlar ve bu konuda büyük bir hataya düşmüşlerdir. O zamanlar, aslında polimer olan ancak yanlışlıkla kolloidal tanecikler olarak değerlendirilen bu tür maddelerin yapısı hakkında iki farklı fikir çarpışıyordu. K. Mayer ve G. Mark bu maddelerin sert molekül destelerinden meydana gelmiş miseller olduğunu iddia ediyorlardı. G. Staudinger ise bu maddelerin hiçbir moleküler birleşmeye (assosyasyona) girmeyen çok büyük moleküllerden meydana geldiği savını ileri sürüyordu. Ancak, bu zincirlerin nasıl sonlandığı konusu, dolayısıyla uç grupların niteliği o an için açıklanamıyordu. Nihayet, 1920' lerde G. Staudinger büyük çabalar sonucu polimerin dev moleküllerden meydana geldiğini bilim dünyasına kabul ettirmiştir. G. Staudinger bu çalışmaları sayesinde 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bazı kusurlarının olmasına rağmen o zaman ileri sürülen bu kuramsal görüşler polimer kimyasının gelişmesinde çok önemli roller oynamışlardır. Flory 1937' de uzun zincir halinde polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını açıklamıştır. Böylece uzun zincirli molekül uçlarının normal doymuş valans yapılarından meydana geldiği de açığa çıkmıştır. Bu çalışmalar sayesinde, makromolekül kuramının gelişmesini uzun süre engelleyen uç grup sorunu da çözülmüştür. Aslında makromolekül kavramının kabul edilmesinde çekilen zorlukların diğer bir kaynağı da uzun zincirli moleküllerin uç gruplarını belirlemede kullanılan kimyasal yöntemlerin başarısız olmasıdır. Daha sonra

Price, Joyce ve Bevington tarafından uç grupların varlığı ve doğası daha geliştirilmiş kimyasal yöntemler ile incelenmiştir.

Polimerlerin çağdaş oluşum kuramının meydana gelmesinde yeni polimer sentez yöntemlerinin geliştirilmesinin de önemli rolü olmuştur. 1930' larda ilk kez S. L. Lebedev Rusya da sentetik kauçuğu; W. Carothers ise ABD de poliamid'in ilk örnekleri sentezlenmiştir. G. Mark, E. Gut, V. Kuhn V. A. Kargin M. Huggins, P. Flory, V. V. Korshak ve diğer bilim adamlarının araştırmaları polimer kimyasının gelişmesine çok büyük bir ivme kazandırmıştır. N. Semyonev, G. Shultz polimerlerin temel sentez yöntemlerinden biri olan zincir polimerleşmesinin kuramsal yasalarını ortaya çıkarmışlardır. Polimerlerin diğer bir sentez yöntemi olan basamaklı polimerleşme tepkimelerinin incelenmesinde ise W. Carothers'in, V. V. Korshak'ın ve Marvel'in büyük hizmetleri olmuştur. Staudinger polimerlerin molekül kütlelerinin belirlenmesinde çözelti viskozitesi gibi bir fiziksel özelliğin kullanılabileceğini ve sentetik polimerlerin polidispers olduğunu ilk kez göstermiştir. Bundan sonra 1935 yılında Lansing denel olarak elde edilebilen değişik ortalama molekül kütlelerini birbirinden ayırarak onlara bugünkü anlamını vermiştir. Alman bilim adamı K. Ziegler ve İtalyan bilim adamı J. Natta 1953-1954 yıllarında fiziko-mekanik özellikleri daha yüksek olan uzaysal düzenli (stereoregular) polimerlerin sentez yöntemlerini geliştirmişlerdir. Onlarda bu çalışmalar nedeniyle 1965 yılında Nobel ödülünü almışlardır. Fisher, Todd, Watson ve Kreak tarafından proteinlerin ve nükleik asitlerin yapılarının incelenmesi bazılarının sentezlenmesi polimer kimyasına yeni ufuklar açmıştır.

Bu gelişmeler sayesinde, çok kısa bir süre içinde polimer kimyası çok büyük bir gelişme göstererek XX. yüzyılın en ileri giden ve günlük hayatta en fazla uygulama alanı bulan bir bilim alanına dönüştüğünü belirtmek gerekir.

Polimer kimyasında sağlanan bu hızlı gelişme kronolojik olarak şu şekilde özetlenebilir.

1828 Kauçuğun tekrarlanan birim formülünün belirlenmesi

1838 Nitro selüloz'un keşfi

1839 Goodyear'ın vulkanizasyonu bulması. Stiren'in polimerleştirilmesi

1850 Sert bir kauçuk olan ebonit'in keşfi

- 1860 Bozunma ürünlerinden izopren'in ayrılması
- 1865 Selüloz asetat'ın keşfi
- 1870 Hyatt tarafından Nitro Selüloz'un ilk ticari üretime başlanması
- 1879 İzopren'in polimerleştirilmesi
- 1880 Rault ve Van't Hoff yasalarının bulunması Metakrilik asit'in polimerleştirilmesi
- 1900 Selüloz asetat'ın ve polistiren'in ilk ticari kullanımı
- 1907 Fenolik reçinelerin ilk üretimi
- 1920 Staudinger'in makromoleküllerin varlığını kanıtlaması Vinil asetat, vinil klorür reçinesinin ilk üretimi
- 1921 Carothers'in makromoleküllerin varlığını destekleyici ilk nicel sonuçları elde etmesi
- 1928 Staudinger'in sentetik polimerlerdeki polidispersiteyi keşfi
- 1930 Staudinger tarafından polimerlerin molekül kütlelerinin belirlenmesinde fiziksel bir özellik olan çözelti viskozitesinin ilk kez kullanılması
- 1935 Lansing'in ilk kez farklı ortalama molekül kütlelerini tanımlaması
- 1937 Flory tarafından uzun zincir polimerleşmesinin tepkime mekanizmasını ve doğrusal polimerlerde dallanma mekanizmasının açıklanması
- 1939-1945 II.Dünya savaşı yılları:
- Debye tarafından polimer çözeltilerindeki ışık saçılmasının keşfi
 - Flory'nin polimer çözeltilerinin viskozitesi üzerine çalışmaları
 - Harkins tarafından emülsiyon polimerleşme kuramının önerilmesi
- 1950'ler:
- Ziegler tarafından koordinasyon kompleks polimerleşmesi
 - Natta tarafından polimerlerdeki taktisitenin tanımlanması
 - Swarc tarafından canlı polimerlerin sentezi

- Keller ve Till tarafından polietilen’de tek kristalin ilk kez belirlenmesi

1960’lar:

- NMR’ın polimer yapı analizinde kullanımı
- Moore tarafından GPC ile polimerlerin molekül kütle dağılımının belirlenmesi
- DSC’ nin polimer analizinde ilk kez kullanımı
- Marvel tarafından Polibenzimidazol’ların sentezi

1970’ler:

- Polimerlerde ağ yapıların keşfi
- HPLC’nin polimer analizinde ilk kez kullanımı.

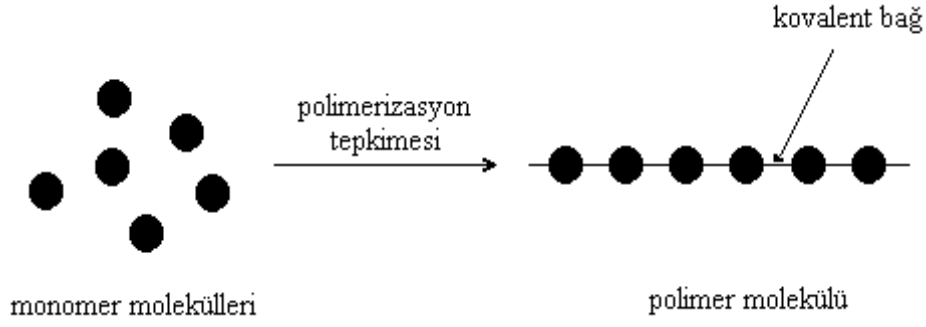
1.2. Polimer Kimyasında Temel Kavramlar

Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük moleküllü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük moleküllü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla her zaman açıklanamaz. Ayrıca, genç bir bilim dalı olan polimer kimyası alanında, geleneksel kimya kitaplarında bulunmayan yeni kavramlarla da karşılaşılır.

Monomer, Polimer

Monomer, birbirlerine bir elektron çiftinin atomlar arasında ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. *Polimer* ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly-* ve tanecik, küçük parça anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türemiştir.

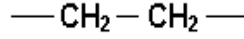
Polimerler genellikle kovalent bağlarla bağlanırlar:



Şekil 1.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluşturması.

Yinelenen Birim

Polietilenin kimyasal gösteriminde, parantez içerisinde verilen yapıya *yinelenen birim* (veya mer) denir. Yinelenen birimlerin yan yana yazılması ile polimer molekülüne çevrilir.



polietilenin yinelenen birimi (mer)

Polimer Zinciri

Çok sayıda monomerin birleşmesiyle oluşan herhangi bir polimer molekülü bir *zincire*, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez *polimer zinciri* kavramı kullanılır. Polimer molekülleri için iriliklerinden dolayı *makromolekül* adlandırılması da sıkça yapılmaktadır.

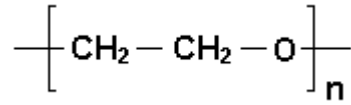
Zincir Konformasyonu

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği her türlü geometrik düzenlenmeyi kapsar (bağ kırılması olmadan). Polimer zincirleri buldukları koşullara göre (çözelti, eriyik gibi) bağlar etrafındaki dönmelerle değişik konformasyonlara girerler. Belli bir yükseklikten yere defalarca bırakılan bir zincir parçasının alacağı her bir yeni şekil, polimer moleküllerinin farklı konformasyon yapılarına örneklerdir.

Ana Zincir, Yan Grup

Polimer molekülü boyunca birbirine bağlanarak molekülün ana iskeletini oluşturan atomlar dizisine *ana zincir* adı verilir. Polietilen, polistiren, politetrafloretillen gibi

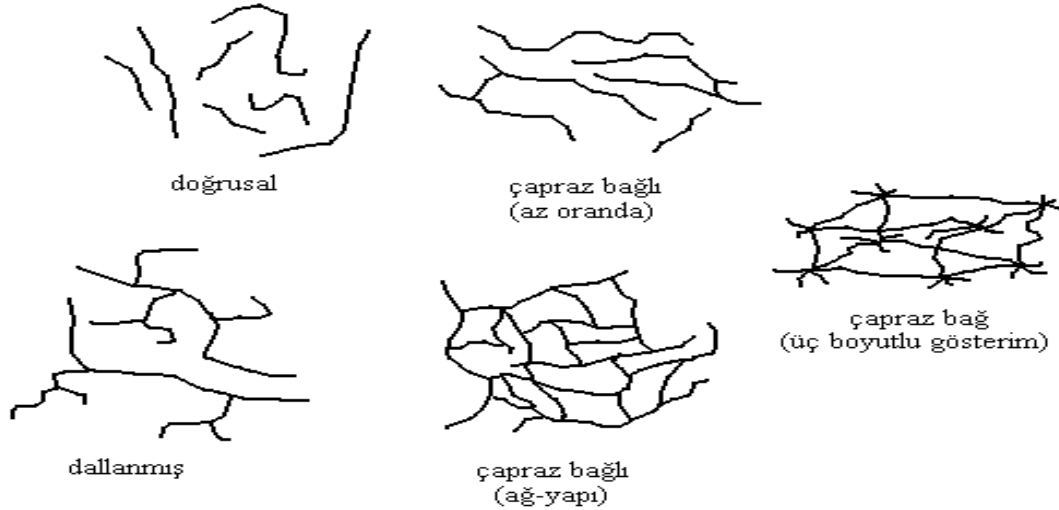
polimerlerin ana zincirlerinde karbon atomları bulunurken, poli(etilen oksit) ana zincirlerinde karbonla birlikte oksijen atomları da yer alır.



poli(etilen oksit)

Doğrusal, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Polimer

Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnızca yan grupların bulunduğu polimerlere *doğrusal polimer* denir. Bu polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir (Şekil 1.2). Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler.



Şekil 1.2. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri.

1.2.1. Polimerlerde Faz Geçişleri ve Camsı Geçiş Sıcaklığı

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) yani yumuşamaya başladığı sıcaklığı ve erime sıcaklığı (T_e) bu maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen önemli büyüklüklerdir. Ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu bu sıcaklıklarla belirlenir. Bir polimerin katı olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem (T_g) hem de (T_e) 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer lastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_e 'nin altındaki sıcaklıkta bulunmalıdır. Bir polimer erime sıcaklığı (T_e) 'de katı halden sıvı hale dönüşür, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 'de ise katı halden yumuşak bir hale dönüşür.

Bir polimerik malzemenin her iki ısısız geçişı (T_e ve T_g) ya da bunlardan sadece birini göstermesi bu polimerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerler ise sadece T_e geçişı gösterirler. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçişı sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde, T_e değerleri düşük ise, T_g değerlerinin de genellikle düşük olduğu; T_e yükseldikçe T_g değerlerinin de yükseldiği görülür.

Camsı geçişı sıcaklığı polimerik malzemenin sert özellikten yumuşak özelliğe geçişindeki sıcaklık değeridir. Tanım olarak T_g , polimer moleküllerinin hareket edebileceği serbest hacmin başlangıçtaki hacmin % 2,5 değerini aldığı sıcaklıktır. Yani bu sıcaklıkta, polimerin toplam hacminin $1/40$ ' ı moleküllerce serbest hareketler için kullanılabilir. Böylece, bu sıcaklıkta polimer zincirlerindeki grupların daha kolay hareket etmeleri ve sistemin yumuşamaya başlaması mümkün olur. T_g değeri polimerik bir malzemenin kullanım yeri ve koşulları ile o koşullardaki davranışlarını belirlemesinden dolayı polimerler için çok önemli bir parametredir. Entalpi, elastik modül ve özgül hacim gibi herhangi bir parametrenin sıcaklıkla değişiminden kolaylıkla polimerlerin T_g değerleri bulunabilir. Camsı geçişı sıcaklığı sert halden yumuşak hale geçişı karakterize eden ikinci dereceden bir hal geçişı olduğundan polimerin T_g değerinde yalnızca bir bükülme vardır. Isı alışverişini yansıtan ani ve keskin bir geçişı söz konusu değildir.

Camsı geçişı sıcaklığının belirlenmesi yöntemleri çeşitlidir. Bu yöntemler arasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında DSC, DTA ve TMA yöntemleri gelmektedir. Bu yöntemler arasında en kolay ve kesin sonuç veren yöntem DSC tekniğidir.

1.3. Polimerlerin Sentezi

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından;

Basamaklı polimerizasyon

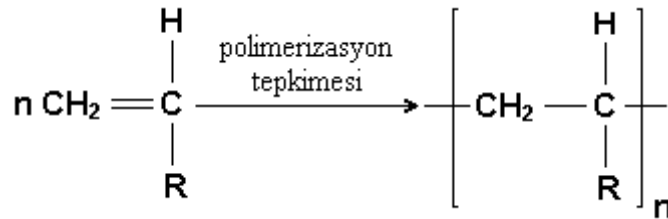
Katılma polimerizasyonu

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirlerine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonun zamanla

davranışının bilinmesi (polimerizasyon kinetiği), aranan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere *basamaklı polimer*, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere *katılma polimeri* denir.

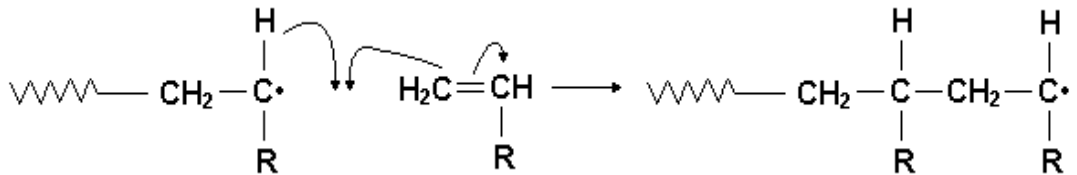
1.3.1. Radikalik Katılma Polimerleşmesi

Ticari polimerler içerisinde polistiren, polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür) gibi katılma polimerizasyonu ile üretilen polimerlerin önemli bir payı vardır. Bu tür katılma polimerleri genelde bir vinil monomerinin,



şeklinde geliştirilebilecek *katılma polimerizasyonu* ile üretilir. Katılma polimerleri radikalik ya da iyonik mekanizma üzerinden de sentezlenebilir. Burada, katılma polimerlerinin sentezlenmesine en uygun yöntem olan *radikalik katılma polimerizasyonu* incelenecektir.

Radikalik katılma polimerizasyonu; ayrıntılı araştırılmış, özellikleri iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon, radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aşağıda genel gösterimi verilen tepkimeyle aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar. Diğer π -elektronu zincir ucuna aktarılır.



Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920' lerde Staudinger tarafından verilmiş, 1937' de Flory radikalik polimerizasyonu küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini öne sürmüştür.

1.3.2. Radikalik Katılma Polimerleşmesinin Başlatılması

Radikalik polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Çizelge 1.1 de ilk dört grupta sıralanan kimyasal maddeler, normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisi ile parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenler kullanıldığında ilk radikaller; monomer, çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka maddeden de oluşur. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir diğer yoludur.

Laboratuvarda ve endüstride radikalik polimerizasyonu başlatmak amacı ile çoğunlukla serbest radikaller üretebilecek kimyasal bileşiklerden yararlanır. Organik peroksitler, azo bileşikleri gibi kimyasalların çözeltileri belli bir sıcaklığa ısıtıldığında polimerizasyon için yeterli sayıda radikal verirler. $H_2O_2-Fe^{2+}$, $HSO_3-S_2O_8^{2-}$ türü sistemler, oda sıcaklığı dolayında (0-50 °C) indirgenme-yükseltgenme (redoks) tepkimeleri üzerinden radikal üretirler (*redoks başlatıcılar*). Başlatıcı tanımı, genelde bu iki grup kimyasal için kullanılır.

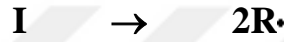
Çizelge 1.1. Radikalik polimerizasyonunun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.

Kimyasal maddeler	organik peroksit veya hidroperoksitler
	<i>azo bileşikleri</i>
	redoks başlatıcılar
Fiziksel etkenler	<i>organometalik bileşikler</i>
	<i>ısı</i>
	<i>ışık ve UV-ışınları</i>
	<i>yüksek enerjili ışınlar</i>
	<i>elektrokimyasal yöntem</i>

Organik Moleküllerin Isıl Bozunmasıyla Başlama

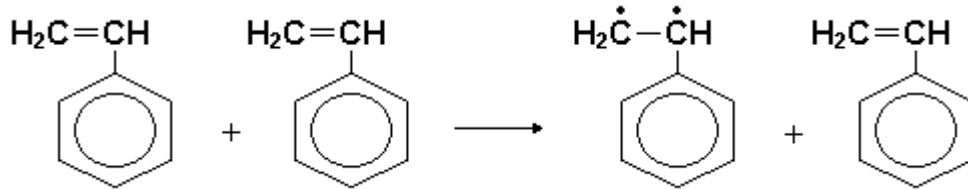
Isı etkisi ile parçalanarak serbest radikal verebilecek çok sayıda organik bileşik bulunmaktadır. Bu bileşiklerin radikalik polimerizasyonda başlatıcı olarak yararlı olabilmeleri, polimerizasyon tepkimelerinin yürütüldüğü sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretip üretmediklerine bağlıdır. Bu nedenle, bir başlatıcının *uygun kullanım sıcaklık aralığı* bilinmelidir.

Bir başlatıcının hangi sıcaklıklarda kullanılabileceği, başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı belirler. Başlatıcıların ısıl bozunma tepkimeleri genelde birinci derece kinetiği izler ve **I** ile gösterilen bir tane başlatıcı molekülünün bozunması ile çoğu kez iki serbest radikal (**R•**) oluşur.



Isıl Başlama

Katılma polimerizasyonuna uygun olan monomerlerin bazıları ısı etkisiyle kendiliğinden polimerleşebilmektedir. Stiren ve metil metakrilat bu tür monomerlerdir. Stirenin ısıl polimerleşmesinin mekanizması henüz tam olarak aydınlatılmamış olmakla birlikte polimerizasyonu başlatan radikalın, iki monomer molekülünün,



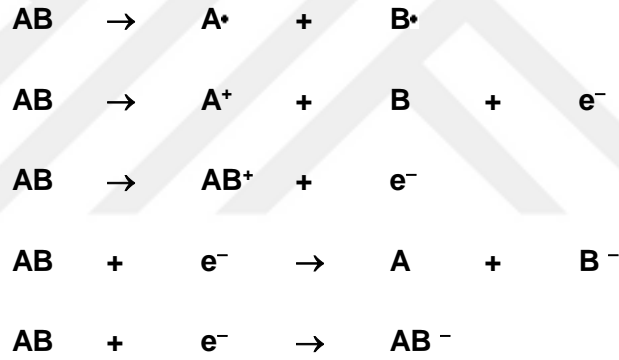
şeklinde çarpışması ile oluşan diradikaller olduğu sanılmaktadır. Bu durumda polimerizasyonun diradikalin her iki ucundan monomer katılması ile başlaması ve ilerlemesi gerekir. Ancak, zincir büyümesinin monoradikal üzerinden ilerlediğine yönelik güçlü deneysel verilerde bulunmaktadır.

Yüksek Enerjili Işımlarla Başlama

Saf monomerlerin ya da çözeltilerinin γ - veya α -ışınları, hızlandırılmış elektronlar veya nötronlar gibi taneciklerle etkileştirilmesi, radikalik zincir polimerizasyonunu başlatma da kullanılan bir başka yöntemdir. Sözü edilen yüksek enerjili ışınlar ve tanecikler için,

yüksek enerjili ışın (iyonlaştırıcı ışınlar) tanımı kullanılır. Stiren, akrilonitril, izopren, metil metakrilat, vinil klorür gibi çok sayıda monomer, iyonlaştırıcı ışınların etkisinde polimerleşirler.

Fotopolimerizasyon, monomer ya da başka bir maddeyi (fotosensitayzır) enerjice zenginleştirilip daha sonra bu maddelerin yeniden düzenlenmesi ya da bozunması ile elde edilen radikaller üzerinden ilerler. Fotopolimerizasyonda kullanılan ışınların enerjileri monomer ya da fotosensitayzırdan doğrudan elektron koparacak kadar yüksek değildir. Yüksek enerjili ışınlar ise, etkilediği ortamda bulunan taneciklerden *elektron koparacak enerjiye* sahiptirler. Seçici olmadıklarından, monomer yanında polimerizasyon ortamında bulunabilecek diğer tür moleküllerden de elektron koparabilirler. Aşağıdaki AB ile gösterilen bir molekülün iyonlaştırıcı ışınlar karşısında verebileceği tepkimelere örnekler verilmiştir.



1.3.3. Zincir Tepkimeleri

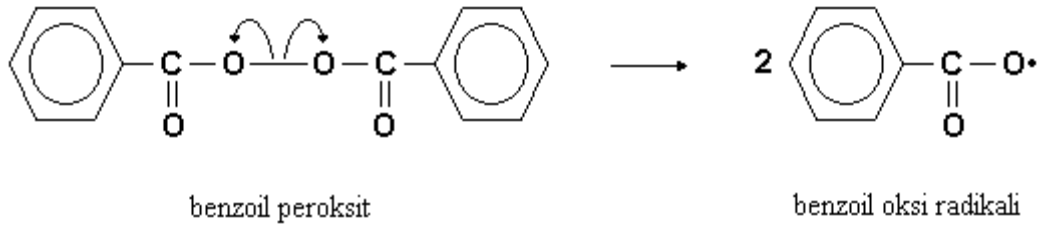
Radikalik katılma polimerizasyonunun mekanizmasına yönelik ayrıntılı çalışmalar ilk kez Flory tarafından yapılmış ve araştırmacı 1939' da radikalik katılma polimerizasyonunun küçük moleüllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde ilerlediğini öne sürmüştür. Bu özelliğinden dolayı katılma polimerizasyonuna *zincir polimerizasyonu* da denir. Katılma polimerizasyonu, genel zincir tepkimelerinde olduğu gibi aşağıda sıralanan dört tepkime adımını izler.

Başlama	Aktif monomerik merkezlerin oluşturduğu adım (bazı kaynaklarda başlatıcının bozunma tepkimesi de bu adım içerisinde değerlendirilir)
Büyüme	Monomerin aktif merkezlere katıldığı adım (aktif merkezler korunarak)
Sonlanma	Aktif merkezin işlevini yitirdiği adım
Zincir transferi	Aktif merkezin bir başka moleküle aktarıldığı adım

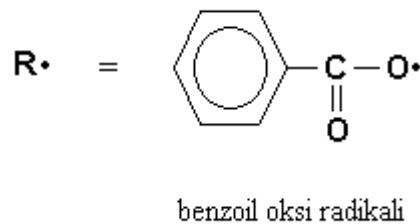
Zincir tepkimelerinin yukarıda sıralanan temel aşamaları, akrilamid monomerlerinin benzoil peroksitle polimerizasyonu göz önüne alınarak aşağıda ayrıntılı incelenmiştir.

Başlama

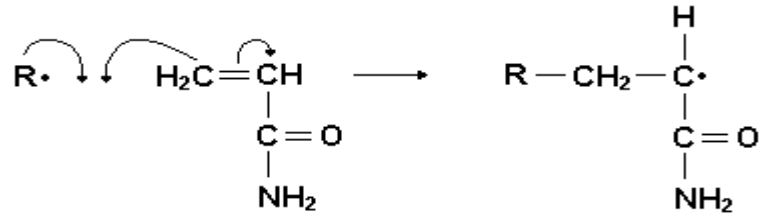
Başlama basamağında, başlatıcının parçalanması ile oluşan serbest radikaller monomer molekülleri ile etkileşir. Benzoil peroksin uygun bir çözücünde hazırlanan çözeltisi ısıtıldığında



tepkimesi ile benzoil oksî radikalleri oluşur. Başlatıcıların bozunması ile oluşan ilk serbest radikal türlerine *başlatıcı radikal* ya da *birincil radikal* denir. Benzoil peroksin birincil radikali kısaca aşağıdaki gibi **R•** ile gösterilerek,



akrilamid monomeri için başlama adımı,



Serbest radikal

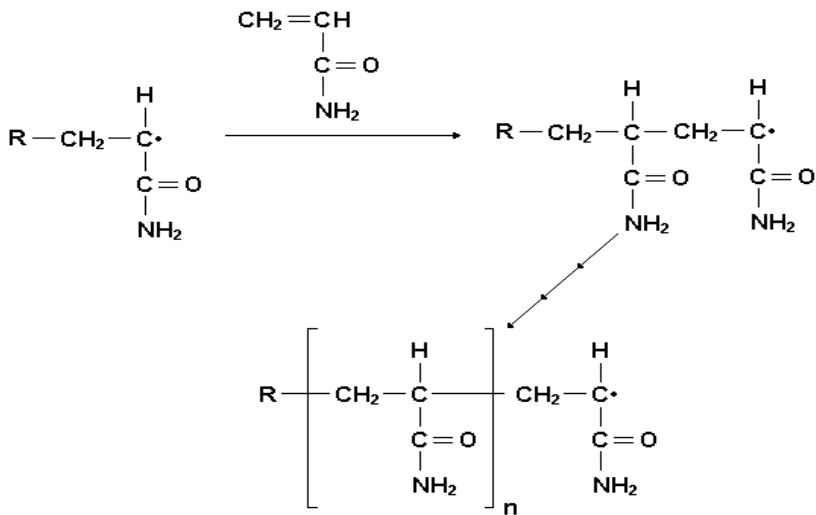
akrilamid

ilk monomerik aktif merkez

şeklinde yazılır. Benzoil oksid radikali, akrilamidin π -bağı elektronları ile etkileşerek monomere katılır ve ilk *monomerik aktif merkez* oluşur. Benzoil peroksitin ileri bozunması ile oluşan fenil radikalleri de yukarıdaki tepkimeye benzer şekilde polimerizasyonu başlatabilir.

Büyüme

Büyüme adımında, aktif radikalik merkezler hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyütürler. Örnek olarak incelenen akrilamid polimerizasyonunda, akrilamid molekülleri ilk monomerik aktif merkezlere aşağıda gösterildiği gibi art arda katılırlar.

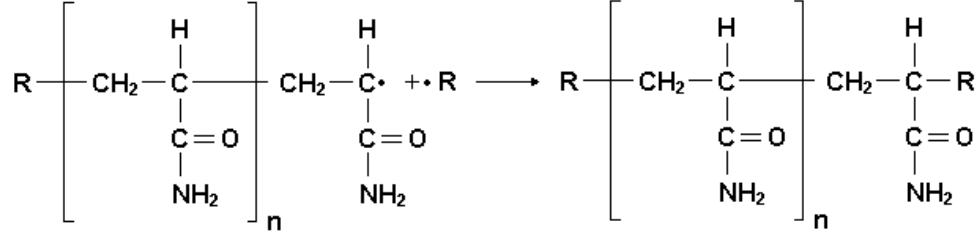


poliakrilamid radikali

(aktif veya canlı polimer zinciri)

Sonlanma

Sonlanma adımı, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve *ölü polimer zincirlerine* dönüştükleri adımdır. En basit sonlanma tepkimelerinden birisi, başlatıcıdan oluşan serbest radikalleri aktif polimer zincirleriyle birleşmesidir. Örneğin, aktif poliakrilamid zincirleri kısaca **R•** ile gösterilmiş olan benzoil oksid radikalleriyle,



poliakrilamid radikali

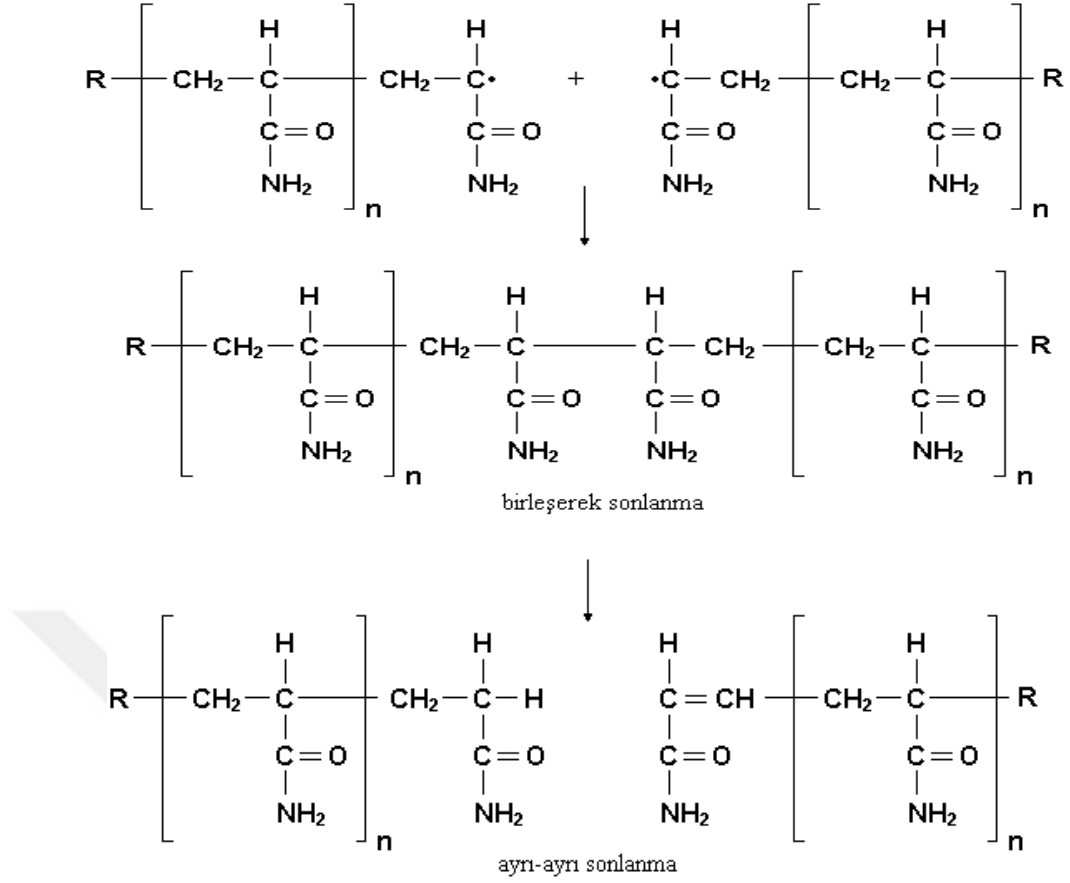
sonlanmış akrilamid zinciri

(ölü polimer zinciri)

şeklinde birleşerek ölü polimer zinciri haline geçerler.

Radikalik katılma polimerizasyonunun başlatılmasında kullanılan başlatıcıların derişimleri, monomer derişiminden çok düşüktür (kütlece % 1 dolayında katılır). Bu nedenle, aktif zincirler ile başlatıcıdan oluşan serbest radikaller arasında gözlenen sonlanmalar önemli değildir. Ayrıca, başlatıcı derişimi düşürülerek bu tür sonlanma tepkimelerinin hızı daha da azaltılabilir.

Zincir sonlanmalarına neden olan etkin tepkimeler, aktif polimer zincirlerinin arasında ilerler. Yinelenen birim sayıları $n + 1$ ve $m + 1$ olan iki aktif zincir birleşerek sonlanabilir (*birleşerek sonlanma*) ve kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşebilirler (Şekil 1.3). Zincirlerin birleşme noktalarında *baş-baş* düzeninde yapılar ortaya çıkar. İki aktif zincir arasında ilerleyen bir diğer sonlanma tepkimesinde, bir zincirden diğerine bir atom (genellikle β -hidrojeni) aktarılır. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar (*ayrı-ayrı sonlanma*) (Şekil 1.3). Monomerin yapısı ve polimerizasyon sıcaklığı sonlanma tipini etkileyebilmektedir.



Şekil 1.3. Radikalik katılma polimerizasyonunda aktif zincirler arasında gözlenebilecek sonlanma tepkimeleri.

1.4. Kopolimer ve Terpolimerler

Genel anlamda birden fazla monomer (tekrarlanan birim) içeren polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler sınıfına dahil olan terpolimerler ise, üç farklı monomerden oluşur. Kopolimerler; blok, ardışık (sıralı) ve rastgele kopolimer yapısında olabilirler. Kopolimerleşme ya da terpolimerleşme; ucuz ve bir bakıma, kolay bir yolla bol miktarda üretilen bir polimerin belli bir kullanım yeri için yetersiz olan özelliklerini iyileştirmek amacıyla polimerlere uygulanan kimyasal modifikasyon yöntemlerindedir. Bu yüzden kopolimerlerin uygulama alanları oldukça fazladır. Bu yollarla elde edilen kopolimerlerde aranan başlıca özellikler; ısıya karşı dayanıklılık, esneklik, saydamlık, çözücülere karşı dayanıklılık ya da kolay çözünme gibi temel özellikler olarak sıralanabilir. Bu özellikler ancak, tepkimeye sokulan iki bileşenin uygun biçimde seçilmesiyle sağlanabilir. Diğer taraftan, boyanabilme, akışkanlık özelliklerinin değiştirilmesi, iyon değiştirici özellikler v.b. , gibi oldukça özel davranışların önem kazandığı durumlarda da kopolimere üçüncü monomerin sokulması ile bu özelliklere erişilebilir. Stireni akrilonitril ile ya da bütadienle kopolimerleştirerek daha elverişli

polimerik malzemeler yapıldığı gibi, stirenin akrilonitril ve bütadienle terpolimerleşmesi sonucunda elde edilen ürünler daha da çeşitli özellikler kazanır. Son yıllarda, çeşitli monomerler kullanılarak bir çok kopolimerler elde edilmiştir [16].

Özellikle yük transfer kompleksleri (elektron alan-veren) üzerinden oluşan terpolimerlere son dönemlerde sıklıkla rastlanmaktadır. Elektron alıcı bir radikal ile elektron verici bir monomerin ya da elektron verici bir radikal ile elektron alıcı bir monomer arasındaki karşılıklı etkileşimler, radikal-monomer tepkimesinin aktifleşme enerjisini azaltıcı yönde işlemesi ile açıklanmıştır [16]. Bu tür kopolimer ya da terpolimer sistemlerinde yaygın olarak kullanılan kompleksleştirici maleik anhidrittir. Maleik anhidrit ile kopolimerleşme tepkimesine giren monomerler yük transfer kompleksleri oluşumu üzerinden kopolimer oluştururlar.

1.5. Polimerlerin Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları; ısısal, mekanik ve spektroskopik özelliklerin tanımlanmasına ve şişme özelliklerinin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir. Polimerlerin yapısal analizleri için kullanılan spektroskopik yöntemlerin başında infrared spektroskopisi gelmektedir. Öte yandan UV- Görünür bölge spektroskopisi ile NMR (Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi) tekniklerinin kullanıldığı da bilinmektedir.

1.5.1. Spektroskopik Özellikler

Spektroskopi; bir örnek atom, molekül ya da iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan ya da yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Her atom, molekül ya da iyonun elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur.

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. IR spektroskopisi ile polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır.

İnfrared spektroskopisi (IR)

IR bölgesi elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölge arasında yer alır. Moleküler maddeler için IR absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları; moleküllerin bir titreşim ya da dönme enerji seviyesinden ötekine geçişi ile sağlanan enerjideki değişimlerden kaynaklanmasıyla açıklanabilir.

FTIR spektroskopisi

Organik ve inorganik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumları birbirlerinden farklıdır. IR spektrumu organik maddelerin yapısı ile ilgili doğrudan bilgi sağlar. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların ya da katkı maddelerinin varlığı IR spektrumları ile kolayca anlaşılır. Cam IR ışınını kuvvetli olarak absorpladığından deneyler için KBr, AgCl, NaCl den yapılmış kaplar ya da prizmalar kullanılır. Katı maddeler KBr ile toz haline getirilerek ve belli bir ölçüde preslenerek, çözültide IR spektrumları alınır. Çözücü olarak yalnızca CCl₄ ya da CS₂ gibi çok az absorpsiyon bantları gösteren çözücüler kullanılır.

1.5.2. Isısal Özellikler

Isısal kararlılık, bir polimerik maddenin ısıtıldığı zaman özelliklerini hiç değiştirmeden koruyabilme yeteneği olarak tanımlanır. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri polimerin ısısal özelliklerinin araştırılmasında kullanılan yöntemlerdir.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimerler kullanımları sırasında sıklıkla yüksek sıcaklıklarla karşı karşıya kaldıkları için kullanım yerlerini belirlemek ya da kullanım sırasında ısıya karşı davranışlarını önceden tahmin etmek bakımından polimerlerin ısısal kararlılıklarının bilinmesi çok önemlidir. Polimerler ısıtıldıklarında ısı etkisiyle fiziksel ya da kimyasal birçok değişikliklere uğrarlar. Isısal bozunma tepkimesi sırasında polimerlerde genellikle kütle kaybı ve ısı alışverişleri olur. Isısal bozunma sırasında oluşan uçucu ürünler nedeniyle olan kütle kayıpları termogravimetri ile izlenir.

Termogravimetri (TG), ısıtılan bir maddenin ısısal bozunma nedeniyle oluşan kütle kaybını zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir ısısal analiz

teknigidir. Kütle kayıp hızını kaydeden termogravimetriye türevsel termogravimetri (DTG) denir.

Polimerlerin ısısal bozunma sıcaklıkları; ısısal bozunma tepkimesinin ilk başladığı sıcaklık (tepkimenin başlama sıcaklığı) T_i , tepkime hızının maksimum olduğu sıcaklık (maksimum hız sıcaklığı) T_m , tepkimenin sona erdiği sıcaklık (tepkime sonu sıcaklığı) T_f , başlangıçtaki örnek kütlelerinin % 50'sinin kaybolduğu sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) T_h değerleridir. Tüm bu ısısal bozunma sıcaklıkları dinamik termogravimetri ile kaydedilen ve Şekil 3.4 ' de gösterilen termogram üzerinden hesaplanabilmektedir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Polimerik maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli büyüklüklerden biri de camsı geçiş sıcaklığı (T_g)' dir. DSC, ısıtılan bir madde referans maddeye göre oluşan fiziksel değişimler nedeniyle ortaya çıkan ısı akış hızını başka bir deyişle ısı kapasitesini zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir. Tipik bir DSC eğrisi Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 'de sunulmuştur. Bu tip eğrilerde camsı geçiş genellikle termal çizgide oluşan bir sapma şeklinde gözlenir.

Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi yaygın kullanıma sahiptir.

Camsı geçiş sıcaklığını polimer örneğinin şekli, ısı geçmişi ve denetlenen ısısal özellikler etkiler. Ayrıca polimerik zincirin mikro yapısı (esneklik ve polarlık), dallanma, moleküller arası bağlar, plastikleştirici, kristalinite, dolgu maddesi, taktisite, mol kütlesi, çözücü, çapraz bağlanma ve kopolimerleşme de camsı geçiş sıcaklığını etkileyen özelliklerdir. Zincir esnekliği ve zincir simetrisinin artması camsı geçiş sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara kaydırırken, zincir sertliği ve polar gruplar camsı geçiş sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara kaydırır. Mol kütlelerinin, dallanmanın ve moleküller arası bağlanmanın artması ile T_g yükselir. Plastikleştirici ise, polimere esneklik kazandıracağından T_g 'yi düşürür.

1.6. Adsorpsiyon

1.6.1. Genel Bilgiler

Adsorpsiyon gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutulan maddeye *adsorplanan*, bu yüzeye ise adsorplayıcı denir.

Adsorban yüzeyi ile tutunan madde arasında kimyasal bir bağ oluşmaz, sadece geçici olan fiziksel bir bağ meydana gelir. Bu durumda madde adsorban yüzeyine elektrostatik kuvvetler, dipol - dipol çekimi ve Van der Waals kuvvetlerinin arttığı düşük sıcaklıklarda yürür. Bir veya çok tabakalı olabilen fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Bu adsorpsiyon tipi kendiliğinden olduğundan sistemin serbest entalpisinde azalma olur. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu hareket edebilen moleküller, adsorlandıktan sonra iki boyutta hareket ederler ve bu şekilde moleküllerin daha düzenli hale gelmesi entropilerinin azalmasına neden olur.

Üç tip adsorpsiyon türü vardır:

Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz veya buharın yoğunlaşma ısısına çok yakındır ve genellikle bu ısı $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon hızı çok büyük olduğundan hemen adsorpsiyon dengesi kurulabilir. Ancak gözenekli adsorplayıcılarda yayınlık çok yavaştır. Adsorplama büyük ölçüde küçük gözeneklerde olmaktadır. Büyük gözeneklerde adsorpsiyon ihmal edilecek kadar azdır. Bu büyük gözenekler yalnızca gazın küçük gözeneklere yayınlığını kolaylaştırır. Adsorpsiyon dengesinin kurulma süresi bu küçük ve büyük gözeneklerin geometrisine bağlıdır.

Moleküller arası düşük çekim kuvvetleri veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür.

Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda ise; katı ile adsorplananın molekülleri arasında kimyasal reaksiyondaki kuvvetler etkindir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron alışverişine bağlıdır.

Fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli olur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorplanan tür yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorplanan maddenin uzaklaştırılması (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Değişim adsorpsiyonu

Adsorban ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik kuvvetine sahip olan adsorplanan tür ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon sürecini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyona Etki Eden Etkenler

Adsorpsiyon büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Genellikle moleküler büyüklük arttıkça adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü düşer ve bu durumda adsorplanacak madde suya göre katı yüzeyine daha fazla yakınlık göstereceğinden katı yüzey üzerine adsorpsiyon eğilimi artar. Ancak molekül çok büyük olursa adsorpsiyon olayı engellenir, çünkü büyük moleküller adsorbanın gözeneklerinden geçemez ve adsorpsiyon verimi düşer. Ayrıca büyük moleküller çözeltide çok yavaş difüze olacağından denge konumuna ulaşmak oldukça zaman alır. Adsorbanın adsorpsiyon sırasında göstereceği etkileşim türleri, çoğunlukla yüzey alanının yapısal özelliklerine bağlıdır. Bu açıdan gözenek büyüklüğü önemlidir. Ayrıca adsorban ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derecede artar. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimi için genellikle toz haline getirilmiş katı

adsorbanlar kullanılır. Bununla birlikte adsorban molekülünün iyonik veya nötral yapıda olması, düz ya da dallanmış zincir yapıda olması da adsorpsiyon verimini etkiler. Moleküler yapı; adsorbanın çözünürlüğünü, adsorpsiyon enerjisini, bir molekülün hangi kuvvetlerle adsorban üzerinde tutulacağını belirler ve molekülün sıvı içerisindeki difüzyon hızını etkiler. Adsorban yüzeyinde iyonize veya aktif fonksiyonel grupların bulunması kimyasal adsorpsiyon reaksiyonlarına neden olur.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlikte adsorpsiyonun derecesini etkilemektedir. Örneğin; birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler; su ve polar buharları tercihen adsorpladıkları halde aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha hızlı adsorplarlar.

Adsorpsiyona Etki Eden Etkenler

Adsorpsiyonu etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; **adsorplananın derişimi, sıcaklık, pH ve tuz türü derişimi** olarak sıralanabilir.

a. Derişim Etkisi: Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra daha adsorplanma olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

b. Sıcaklık Etkisi: Genel olarak, adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Sıcaklık makromoleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Adsorpsiyonda etkinlenmemiş bir durum söz konusu iken desorpsiyonun gerçekleşmesi için etkinleşme enerjisine gerek vardır. Sıcaklığın artması ile gereken etkinleşme enerjisi sağlandığı ölçüde adsorplanan moleküller desorpsiyona uğrar.

c. pH Etkisi: Çoğu polimerlerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır.

d. Tuz Etkisi: Polimerlerin yapılarındaki iyonlaşabilen gruplar ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek adsorpsiyon için gerekli

aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktırdır.

Adsorpsiyonun uygulama alanları

Adsorpsiyon gaz tepkimelerinin katalizlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Katı yüzeyinde oluşan gaz adsorpsiyonu ve bununla gerçekleştirilen tepkimeler bugün endüstride büyük önem taşımaktadır. Çözeltiden adsorpsiyon ise, şekerin beyazlatılması ve birçok renkli maddenin boyalardan arındırılmasında kullanılmaktadır. Çözelti ya da gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi yapılmaktadır. Ayrıca içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynayan katı – sıvı adsorpsiyonu istenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılmasında, küçük miktarda toksik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasında, deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında, endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde, nitrolu ve klorlu bileşiklerin, organik maddelerin uzaklaştırılmasında, deklorinasyon (klor giderme) amacıyla kullanılır.

Ayrıca adsorpsiyon, biyoyumluluk testleri içerisinde büyük kullanıma sahiptir. Özellikle kan ile etkileşecek biyomateryallerin in vitro biyoyumluluk testlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla materyallerin fizyolojik sıcaklık ve pH' da kan hücreleri ile etkileşimi sonrası plazma proteinlerinin adsorpsiyonunun olup olmaması izlenir. Adsorpsiyonun tersi bir olay olan desorpsiyonda denetimli salımda oldukça kullanılan bir uygulamadır. Denetimli salım, etkin maddelerin bir sistem içerisinden istenilen sürede, belirlenmiş bir hızla ve gereken miktarda çıkacak şekilde tasarımın yapıldığı yöntemdir.

Tıp (denetimli ilaç salımı) ve tarım (gübre ve böcek öldürücülerin salımı) alanında denetimli salım uygulamaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla, etkin maddeler sentez sırasında ya da adsorpsiyonla salım sistemine yüklenir ve uygulama alanına yerleştirilerek istenilen süre, hız ve miktarda salım elde edilir.

2. MATERYAL VE METOD

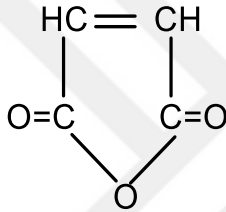
2.1. Deneysel Çalışmaların Yapıldığı Yer

Bu çalışmada senteze dayalı deneysel çalışmaların tamamı Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

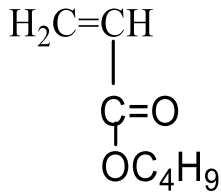
2.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan monomer, başlatıcı, çözücü, çöktürücü ve kopolimerin modifikasyonunda kullanılan kimyasallar ve kısaltmaları aşağıda verilmiştir.

a. Maleik anhidrit (MA): Kimyasal formülü aşağıda gösterilen ve maleik anhidrit-bütül akrilat (MA-BA) kopolimerin sentezinde monomer olarak kullanılan maleik anhidrit Merck marka olup katı halde ve % 99 saflıktadır.

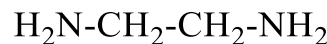


b. Bütül akrilat (BA): Kimyasal formülü aşağıda gösterilen ve kopolimerin sentezinde monomer olarak kullanılan bütül akrilat Merck marka olup % 99 saflıktadır.



c. Benzoil peroksit (BPO): Bu çalışmadaki kopolimerin sentezlenmesi aşamasında ilk serbest radikallerin oluşması amacıyla BPO kullanılmıştır. Merck marka olup % 99 saflıktadır.

d. Etilendiamin (EDA): Kimyasal formülü aşağıda gösterilen ve MA-BA kopolimerinin modifikasyonu için kullanılan etilen diamin Merck marka olup % 99 saflıktadır.



e. Metil etil keton: Kopolimerin sentezi aşamasında maleik anhidritin çözünmesini sağlamak ve çözelti ortamı oluşturmak için kullanılan metil etil keton Merck marka olup % 99 saflıktadır.

f. Etil alkol: Sentezlenen kopolimerin çöktürücüsü olarak kullanılan etil alkol yerli marka olup teknik saflıktadır.

g. Hekzan: Çöktürülen kopolimerin içerisinde monomer atığı kalmasını engellemek ve saf kopolimer elde etmek için saf halde yıkama çözeltisi olarak kullanılan hekzan Merck marka olup % 99 saflıktadır.

h. Kadmiyum nitrat: Sentezlenen modifiye edilmiş kopolimere adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmıştır. Acros Organics marka olup %99 saflıkta ve kimyasal formülü $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ şeklindedir.

2.3. Maleik anhidrit-Bütül akrilat kopolimerinin sentezi

Maleik anhidrit-bütül akrilat (MA-BA) kopolimeri fonksiyonel monomer olan maleik anhidritin yük transfer kompleksi oluşturması özelliğinden yararlanılarak yük transfer kompleksi oluşumu üzerinden sentezlenmiştir. Sentez sırasında MA-BA mol oranları 1:1 olacak şekilde monomer miktarları hesaplanmıştır.

Bir tepkime balonuna 9,8 g MA konmuş ve yaklaşık 20 mL metil etil ketonda çözünmesi sağlandıktan sonra bunun üzerine yoğunluğu $0,9 \text{ gmL}^{-1}$ olan BA'dan 14.4 mL eklendi. Sonrasında bu karışımın üzerine 20 mL daha metil etil keton ilave edilmiş ve homojen çözelti elde edilmiştir. Başlatıcı olarak kullanılan BPO'dan 0,25 g tartılarak bu çözeltiliye eklenerek oda sıcaklığında çözünmesi sağlandı. Monomerler, çözücü ve başlatıcının olduğu bu çözelti 70°C 'ye ayarlanmış su banyosuna konularak 1 saat bu sıcaklıkta bekletildi. Bu süre sonunda viskoz bir çözelti elde edildi.

Oda sıcaklığına kadar soğutulan bu viskoz çözelti içindeki kopolimer etil alkolle çöktürüldü. Çökme sağlandıktan sonra atık etil alkol çökeltiden dökülerek ayrıldı. Bu işlem birkaç defa tekrarlandı. Beyaz çökelek halinde elde edilen MA-BA kopolimerinin oda sıcaklığında kuruması sağlandı.

2.4. Amin uçlu MA-BA (NH_2 MA-BA) kopolimerinin sentezi

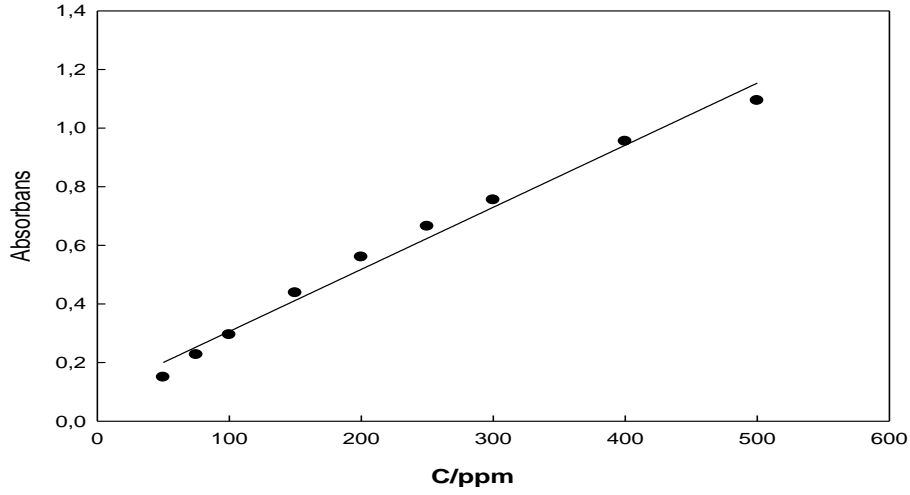
Maleik anhidrit içeren kopolimerler fonksiyonel polimerler olarak da adlandırılmaktadır. Kopolimer içindeki anhidrit halkaları, tepkime aktifliklerinden dolayı kimyasal modifikasyona oldukça yatkındırlar. Birçok bilimsel çalışmada anhidrit

halkalarının bu şekilde modifikasyonu tepkimeleri oldukça fazla göze çarpmaktadır [17-21].

MA-BA kopolimerinin amin uçlu modifiye kopolimerinin sentezlenmesi için 5 g MA-BA kopolimeri dimetilformamid'de çözülerek üzerine damla damla etilendiamin eklendi. Amin uçlu MA-BA (NH₂MA-BA) kopolimerinin oluşumu gözle gözlenecek derecede net ve hızlı bir şekilde çökelti halinde oluştu. Çözeltiden alınan amin uçlu MA-BA kopolimeri hekzan içerisinde birkaç kez yıkanarak dekantasyon yolla hekzandan ayrılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

2.5. Sulu çözeltiden Kadmiyum İyonu Belirlenmesi ve Adsorpsiyon çalışmaları

Sentezlenen kopolimerin adsorpsiyon özellikleri Cd²⁺ için araştırılmıştır. Bu amaçla, 0,1 g adsorban, $(0,445 - 4,45) \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ derişim aralığında 10 mL Cd²⁺ ile dengelenmiştir. Adsorban-çözelti sistemleri 24 saat boyunca 298 K'de bir termostatik su banyosu içinde dengelenmiş ve denge çözeltileri alınmıştır. Cd²⁺ derişimi absorbans ölçümü ile belirlenmiştir. Cd²⁺ derişimleri bu iyonun PAR ile oluşturduğu kompleksin $\lambda=498,5$ nm'de spektrofotometrik yöntemle ölçülmesiyle saptanmıştır. Yöntemde 0,7 mol L⁻¹ derişim sağlayan Tris miktarı suda çözülmüş ve uygun miktar HCl eklenerek pH=8-9 aralığında Tris tamponu oluşturulmuştur. Uygun miktarda PAR bu tampon çözeltide çözülerek sonuç PAR derişimi 3.5×10^{-3} mol L⁻¹ olan bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltinin 3 mL' si üzerine 50 μ L metal iyonu içeren denge çözeltisi eklenmiş ve oluşan renkli kompleksin absorbans değerleri spektrofotometrik yöntemle (UV-VIS spektrofotometre, SHIMADZU, 160 A model, Japonya) okunmuştur (Şimşek ve ark., 2014). Okunan absorbans değerlerinden Cd²⁺ derişimlerine geçişte derişim-absorbans derişiminin doğrusallık gösterdiği derişim aralığı için $[4,45 \times 10^{-4} - 4,45 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (50-500 ppm)] oluşturulan ayar eğrisi (EK-1) kullanılmıştır.



EK-1: Cd²⁺ iyonunun spektrofotometrik tayini için çalışma grafiği (doğrusallığa uyumu $R^2 = 0,986$)

2.6. MA-BA ve NH₂MA-BA Kopolimerlerinin Çözünürlüklerinin İncelenmesi

MA-BA ve onun modifiye edilmiş kopolimerinin çözümleri yaygın olarak kullanılan çözücülerde denenmiştir. Bunun için; su, tetrahidrofur (THF), aseton (A), toluen ve dimetilformamid gibi çözücüler kullanılmıştır.

2.7. Spektroskopik Analiz

MA-BA ve onun modifiye edilmiş kopolimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin gösterilmesi amacıyla spektroskopik analizi yapılarak her bir kopolimer karakterize edilmiştir. Bunun için, Cumhuriyet Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır.

2.8. Isısal Analizler

MA-BA ve onun modifiye edilmiş kopolimerinin ısısal analizleri için TGA, ve DSC eğrileri elde edilerek gerekli karakterizasyonlar yapılmıştır. DSC eğrileri için, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümündeki Hitachi marka DSC7020 model ısısal analiz cihazı kullanılmıştır. TGA eğrileri, Erciyes Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarından hizmet satın alınarak elde edilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Çözünme Bulguları

Yeni sentezlenen bir homo/kopolimerin kimyasal yapısının anlaşılabilmesi ya da kullanım alanlarının belirlenmesi için yapılan analizlerin çoğu çözelti halinde yapılmaktadır. Bu nedenle, sentezlenen herhangi bir polimerin hangi çözücüde çözündüklerinin önceden bilinmesi önemlidir. Bu çalışmada sentezlenen MA-BA ve NH₂MA-BA kopolimerlerinin çözünme durumları su, tetrahidrofuran (THF), aseton (A), toluen ve dimetilformamid (DMFA) gibi çözücülerde gözlenmiş ve Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kopolimerlerin Çözünürlük Durumları

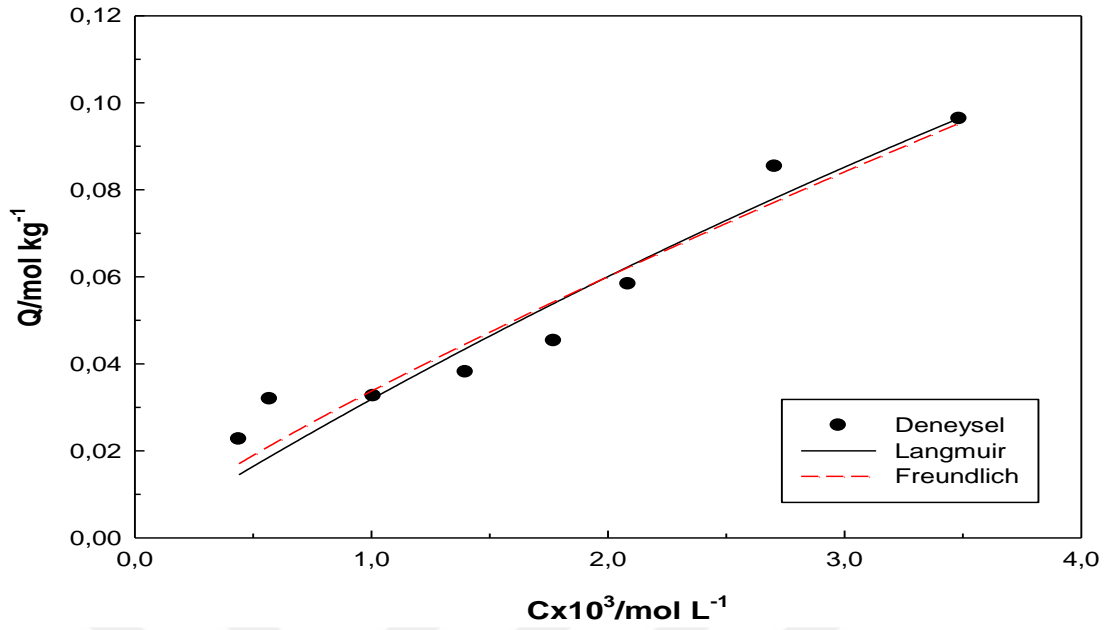
Kopolimerler	Çözücüler				
	Su	Aseton	THF	Toluen	DMFA
MA-BA	-	+	+	-	+
NH ₂ MA-BA	-	-	-	-	-

(+) : Polimer çözünüyor (-) : Polimer çözünmüyor

3.2. Adsorpsiyon Bulguları

3.2.1. NH₂MA-BA kopolimerine Kadmiyum Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi

NH₂MA-BA kopolimerine Cd²⁺ adsorpsiyonunun derişimle değişim izotermelerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Şekil 3.1. de verilmiştir. Çizelge 3.2. bu izotermelerden türetilen parametreleri içermektedir.



{ [Cd²⁺]₀ = 50-500 ppm, Adsorban kütlesi = 0,1 g, V = 10 mL }

Şekil 3.1. NH₂MA-BA kopolimerine Cd²⁺ adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunun Langmuir ve Freundlich, modellerine uyumu

Çizelge 3.2. NH₂MA-BA kopolimerine Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyon izoterminden türetilen Langmuir ve Freundlich parametreleri

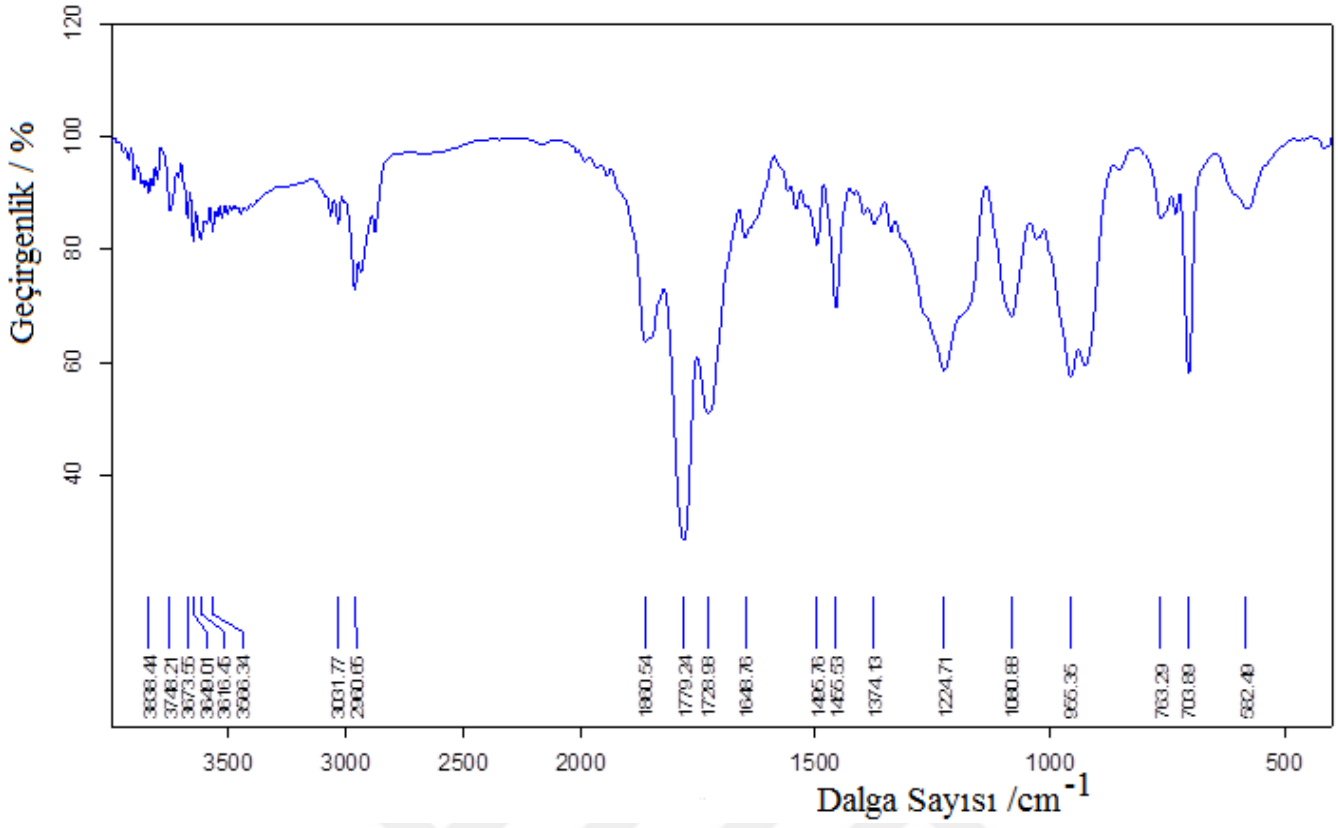
Langmuir		Freundlich	
$X_L / \text{mol kg}^{-1}$	0,525	X_F	10,6
$K_L / \text{L mol}^{-1}$	33,90	β	0,831
R^2	0,917	R^2	0,929

Deneyisel sonuçlardan elde edilen adsorpsiyon izotermi ve bu verilerin teorik adsorpsiyon modelleri (Langmuir ve Freundlich) ile uyumu Şekil 3.1. de gösterilmiştir. Bu modeller için gerekli denklemlerden hesaplanan parametreler Çizelge 3.2. de verilmiştir. Deneyisel sonuçların modellere uyumunda non-lineer regresyon yöntemi kullanılmıştır. Langmuir modelinden, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 0,525 mol kg⁻¹, adsorpsiyon istemliliğinin bir ölçüsü olan K_L ise 33,9 L mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Freundlich modelinden adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_F 10,6 ve β yüzey heterojenliği ise 0,831 bulunmuştur.

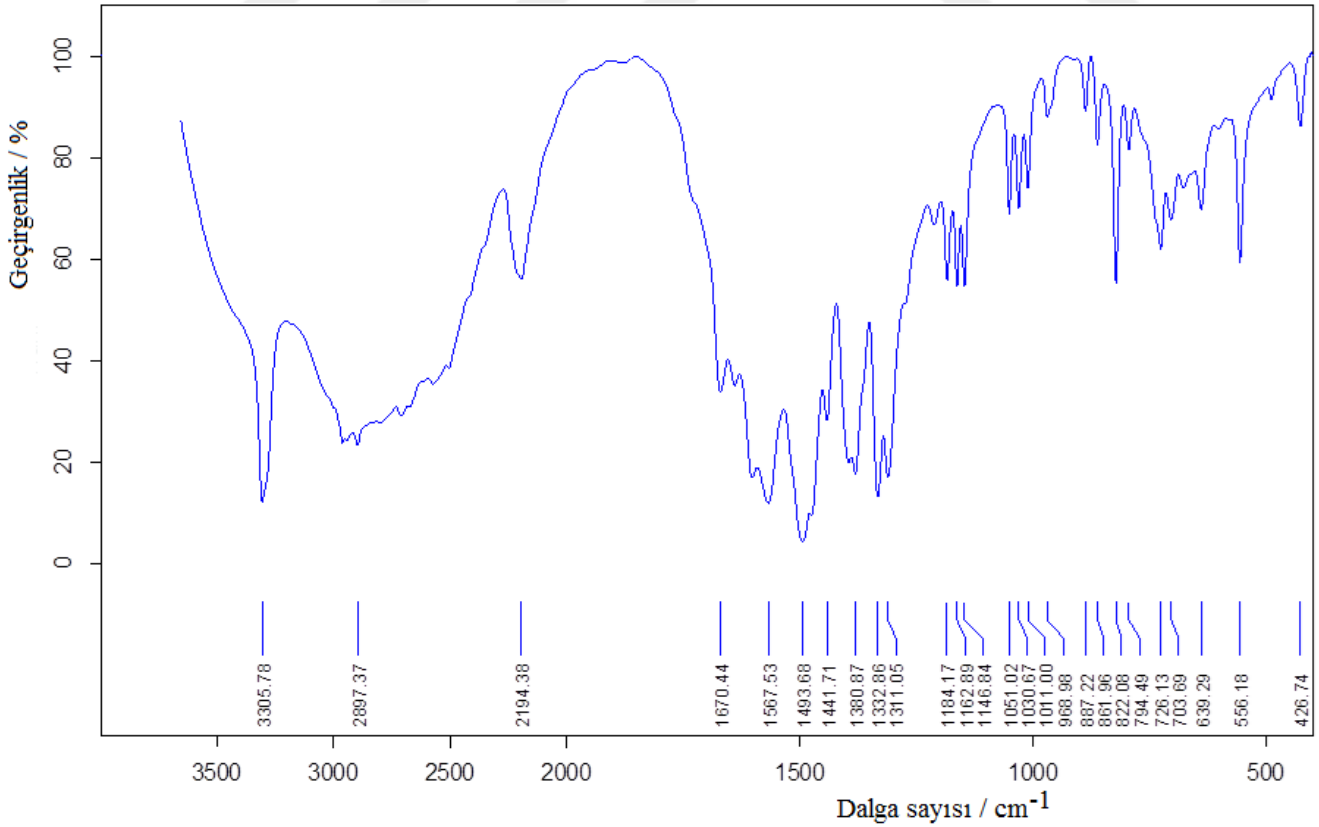
3.3. Spektroskopik Bulgular

Bu Yüksek Lisans Tez kapsamında sentezlenen MA-BA ve NH₂MA-BA kopolimerlerinin sentezlendiğinin kanıtlanması için FTIR spektrumları alınmıştır. MA-BA kopolimeri maleik anhidrit ve bütül akrilat monomerlerinin BPO başlatıcısı ile radikalik zincir polimerleşmesi yöntemine uygun olarak sentezlenirken; NH₂MA-BA kopolimeri, MA-BA kopolimerindeki anhidrit halkalarının fonksiyonelliğinden yararlanarak bu halkaların etilendiaminle açılması sonucu ile sentezlenmektedir. Kopolimerlerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirli dalga sayılarındaki karakterizasyonları yapılmıştır. Her bir kopolimerin FTIR spektrumları Şekil 3.2 ve 3.3. de verilmiştir.

MA-BA ve NH₂MA-BA kopolimerlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin kanıtı; MA-BA kopolimerinin FTIR spektrumunda gözlenen maleik anhidrit halkalarına ait karakteristik piklerdir. NH₂MA-BA kopolimerinde ise anhidrit halkalarına ait karakteristik pikler kaybolmuş ve MA-BA kopolimerinde gözlenmeyen primer amin gruplarına ait (-NH₂) ve karboksil (-COOH) gibi gruplara ait yeni pikler oluşmuştur. Bu durum Şekil 3.2 ve 3.3 de verilen FTIR spektrumlarında açık bir şekilde gözlenmektedir.



Şekil 3.2. MA-BA Kopolimerinin FTIR Spektrumu

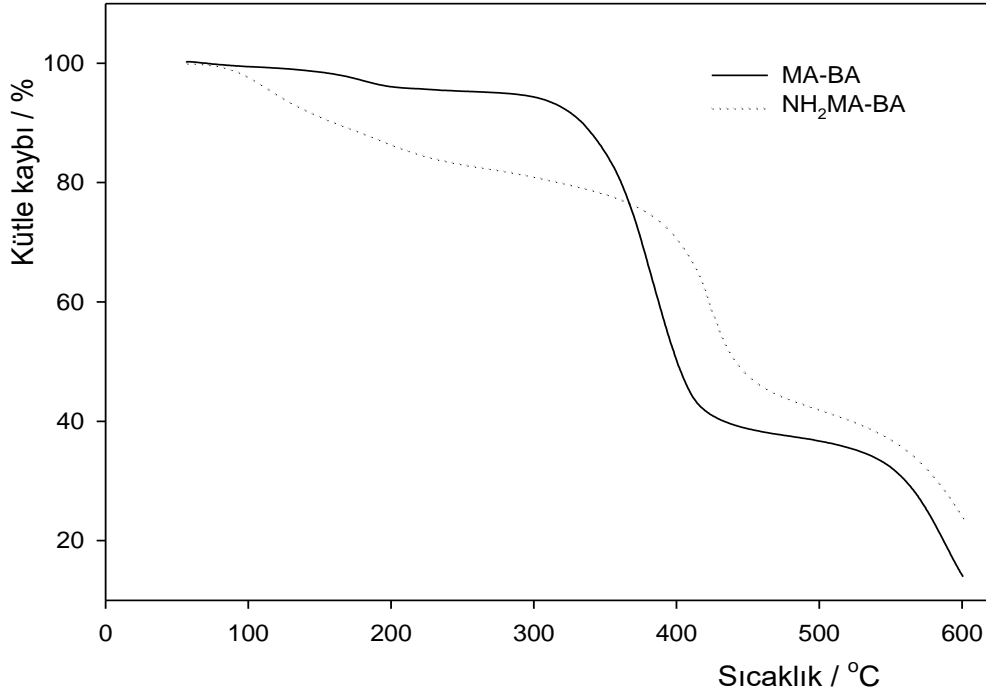


Şekil 3.3. NH_2 MA-BA Kopolimerinin FTIR Spektrumu

3.4. Isısal Analiz Bulguları

MA-BA ve NH₂MA-BA kopolimerlerinin her birinin ısısal karakterizasyonlarının yapılması için TGA ve DSC analizleri yapılmış ve kaydedilen eğriler sırasıyla Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 de verilmiştir.

TGA eğrileri 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 25 mL dk⁻¹ azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C ye kadar kaydedilmiştir ve Şekil 3.4. de verilmiştir.



Şekil 3.4. MA-BA ve NH₂MA-BA Kopolimerlerinin TGA eğrileri

Kopolimerlerin ısısal kararlılıklarının nitel olarak karşılaştırılması için, bu eğrilerden bir takım ısısal parametreler okunmuş ve Çizelge 3.3. de verilmiştir. Bu parametreler; ısısal bozunmanın başladığı sıcaklık olan bozunma başlangıç sıcaklığı (T_i), başlangıçtaki kütlenin yarısına indiği sıcaklık olan yarı ömür tepkime sıcaklığı (T_h), tepkime sonu sıcaklığı (T_f), maksimum bozunma sıcaklığı (T_m), tepkime sonunda kalan madde miktarı (Y_f) olarak adlandırılan ısısal parametrelerdir.

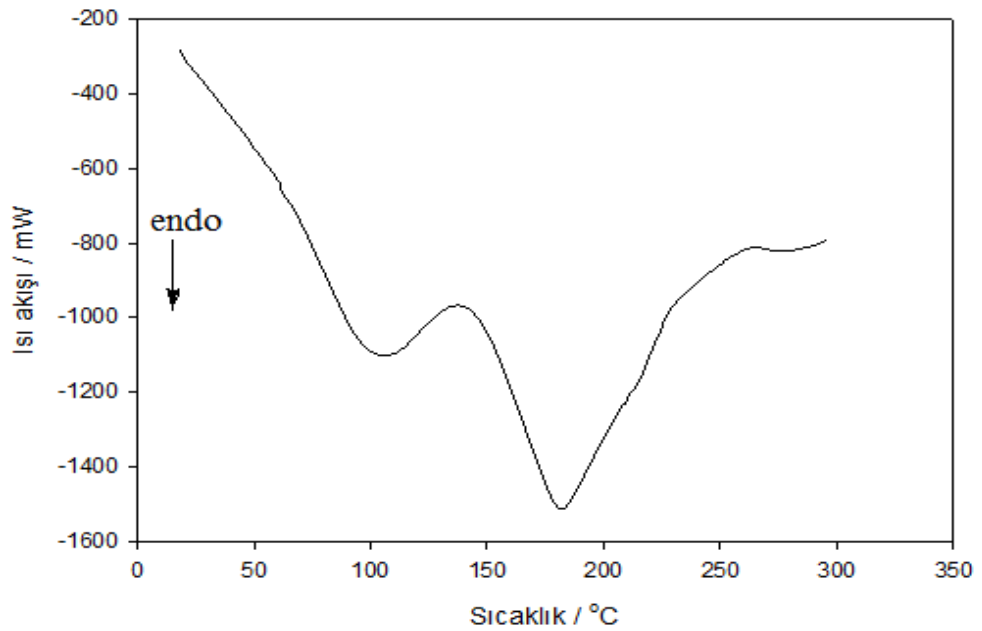
Her iki kopolimerin ısısal bozunması da iki basamaklı bozunma şeklinde gözlenmektedir. MA-BA kopolimerindeki maleik anhidrit halkalarından dolayı

başlangıç sıcaklıklarında bu kopolimer diğerine göre ısısal kararlılık sergilemiştir. Fakat, başlangıç bozunma sıcaklığı (T_i) $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimerinde daha yüksek gözükmektedir. Bu durum T_i , T_h ve Y_f parametrelerinde de göze çarpmaktadır. Dolayısıyla, MA-BA kopolimeri etilendiamin ile modifiye edilerek ısısal kararlılığı artırılmıştır.

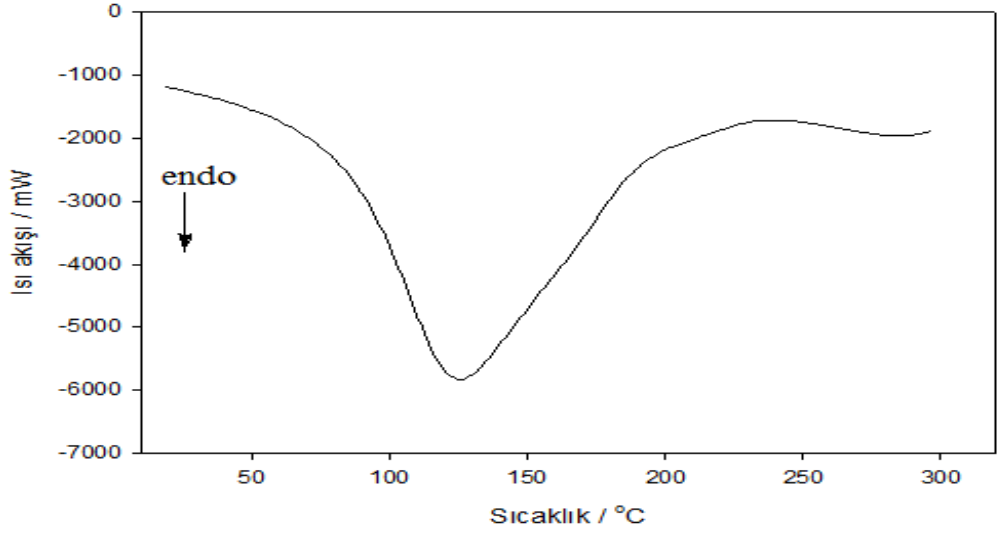
Çizelge 3.3. TGA eğrilerinden elde edilen ısısal parametreler

Kopolimerler	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_h / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$Y_f / \%$
MA-BA	348	400	545	380	7
$\text{NH}_2\text{MA-BA}$	402	440	555	420	23

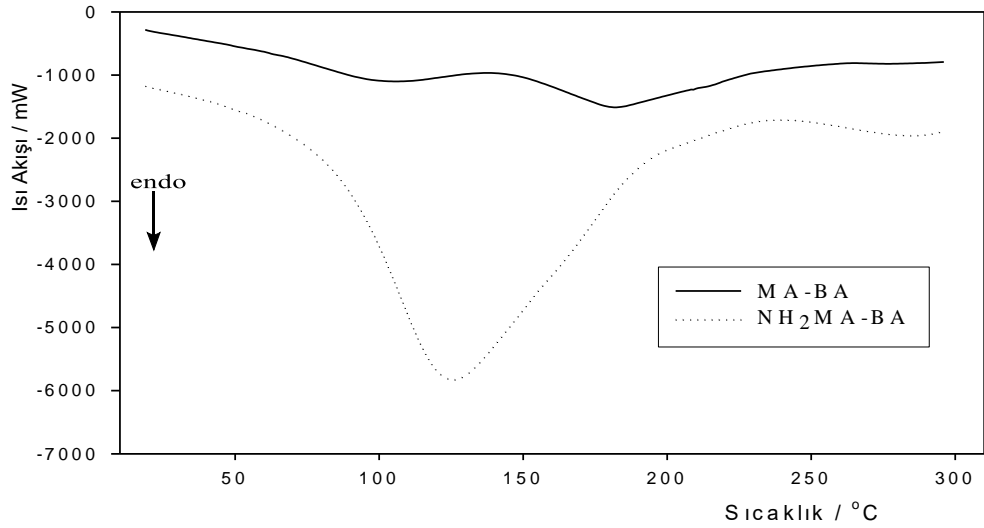
DSC eğrileri $10\ ^\circ\text{C}\ \text{dk}^{-1}$ ısıtma hızında ve $25\ \text{mL}\ \text{dk}^{-1}$ azot atmosferinde oda sıcaklığından $300\ ^\circ\text{C}$ ye kadar kaydedilmiştir. Tg değerlerinin daha net belirlenebilmesi amacıyla her bir kopolimerin DSC eğrileri ayrı ayrı Şekil 3.5. ve 3.6 de verilmiştir. Bunun yanı sıra kopolimerlerin DSC eğrilerinin karşılaştırılması için aynı grafik üzerinde Şekil 3.7. da ayrıca verilmiştir.



Şekil 3.5. MA-BA Kopolimerinin DSC eğrisi



Şekil 3.6. NH₂MA-BA Kopolimerinin DSC eğrisi



Şekil 3.7. MA-BA ve NH₂MA-BA Kopolimerlerinin DSC eğrileri

Bu çalışmada kopolimerlerin DSC eğrileri özellikle camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) belirlemek için kullanılmıştır. Şekil 3.4. de verilen MA-BA ve NH₂MA-BA kopolimerlerinin DSC eğrileri camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde önemli ipuçları elde edilmiştir. DSC eğrilerinde endotermik bölgede ilk gözlenen ikinci dereceden bir faz geçişi T_g değerine ait bir pik olarak algılanmaktadır. Bu ikinci dereceden bir endotermik pik yaklaşık 90 °C civarında MA-BA kopolimerinde gözlenirken, kimyasal yapısına bağlı olarak, NH₂MA-BA kopolimerinde gözlenmemiştir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu Yüksek Lisans Tezi çalışmaları kapsamında, öncelikle maleik anhidrit bütül akrilat (MA-BA) kopolimeri benzoil peroksit başlatıcısı ile 70 °C de radikal zincir polimerleşmesi yöntemine göre sentezlenmiştir. Daha sonra, bu kopolimer primer amin olan etilendiamin kimyasalı ile maleik anhidrit halkalarının açılması üzerinden amin uçlu NH₂MA-BA kopolimerine dönüştürülmüştür. Çözücülerini belirlemek için yaygın olarak kullanılan çözücülerde çözünmelerine bakılmıştır. Bu iki kopolimer FTIR ile karakterize edilmiş ve Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Ayrıca her iki kopolimerin ısısal parametrelerini belirlemek için termogravimetrik analizleri (TGA) ve camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC) yapılmıştır.

Fiziksel analiz

Sentezlenen MA-BA ve NH₂MA-BA kopolimerlerinin renk ve görünüşleri karşılaştırıldığında MA-BA kopolimerinin rengi beyaz toz ve granüller halinde olduğu gözlenirken NH₂MA-BA kopolimerinin yapısında meydana gelen çapraz bağdan dolayı renginin sarımsı ve reçinemi görünüşe sahip olduğu gözlenmiştir. Su, THF, aseton, toluen ve DMFA gibi çözücülerdeki çözünürlükleri incelendiğinde MA-BA kopolimeri Çizelge 3.1. de görüldüğü gibi üç çözücüde çözünürken, NH₂MA-BA kopolimeri ise yine kimyasal yapısında meydana gelen çapraz bağlardan dolayı hiçbir çözücüde çözünmemiştir. Bu durum, MA-BA kopolimerinin ETİLENDİAMİN ile kimyasal modifikasyonunun, istenildiği gibi başarıyla gerçekleştiğinin kanıtlarından birisidir.

Spektroskopik analiz

Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir. Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla kimyasal yapılarının ve meydana gelen kimyasal değişimlerin aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır.

Kimyasal formülleri Şekil 4.1 ve 4.2 de verilen MA-BA ve NH₂MA-BA kopolimerlerinin tanımlanabilmesi yani karakterize edilebilmesi için FTIR spektrumları

elde edilmiş ve kopolimerlerin kimyasal yapılarındaki fonksiyonel grupların, IR atlasları yardımıyla, belirli dalga sayılarındaki pikleri tespit edilmiştir. Buna göre, Şekil 3.1 ve 3.2 de verilen FTIR spektrumları incelendiğinde net pikler gözlenmektedir.

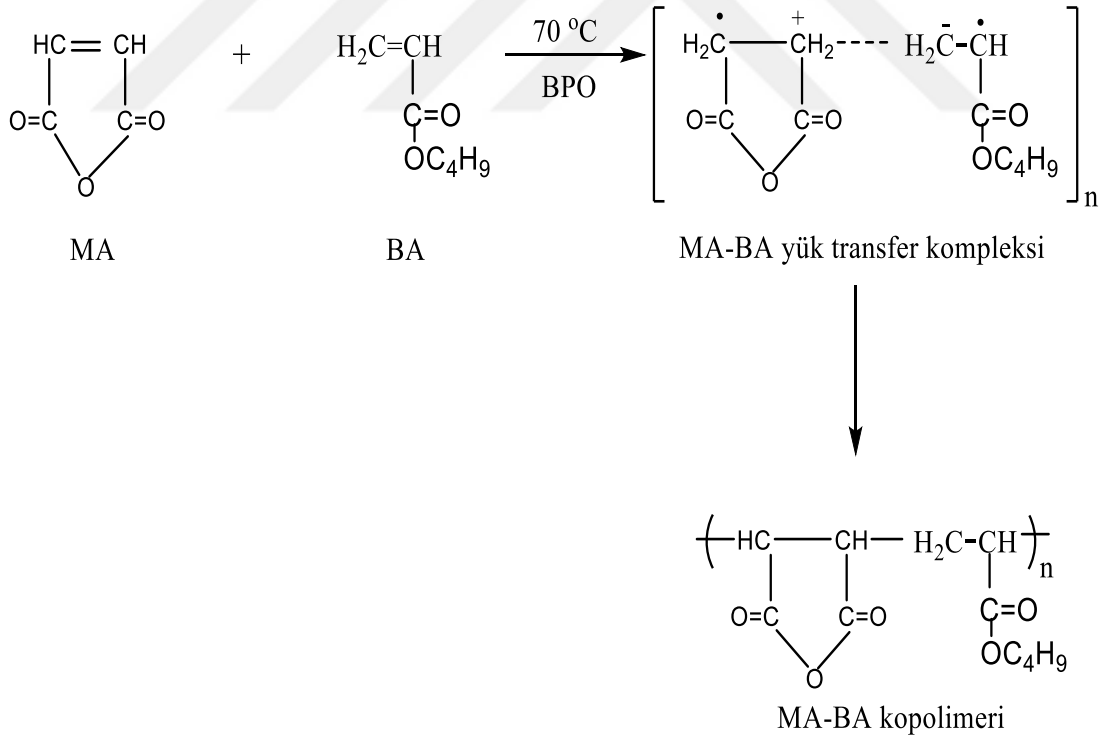
Şekil 3.2 deki MA-BA kopolimerinin FTIR spektrumunda gözlenen 1860 ve 1224 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler maleik anhidritteki anhidrit halkasına aittir. Bu pikler $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimerinin Şekil 3.3 de gösterilen FTIR spektrumunda kaybolmuştur. Çünkü, MA-BA kopolimerinin kimyasal yapısında bulunan maleik anhidrit halkası etilendiamin ile açılarak yeni kimyasal yapıya sahip $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimeri elde edilmiştir. MA-BA kopolimerinin Şekil 3.2 deki FTIR spektrumunda gözlenen 1772, 1728 ve 1648 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler kimyasal yapıdaki ester gruplarına aittir. 3031, 2960, 1495 ve 1455 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler alifatik C-H bağlarına aittir.

MA-BA kopolimerinin etilendiamin ile modifikasyonu sonucu elde edilen $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimerinin kimyasal yapısında bulunan -COOH grupları modifikasyon sonucu oluşan karakteristik bir bağdır ve MA-BA kopolimerinde gözlenmemesi gerekmektedir. Bu doğrultuda, Şekil 3.2 deki FTIR spektrumunda gözlenen 1670 cm^{-1} dalga sayısındaki pik -COOH fonksiyonel gruplarına ait karakteristik karboksil pikidir ve MA-BA kopolimerinin spektrumunda gözlenmemiştir. Yine, $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimerinin kimyasal yapısında, MA-BA kopolimerininkinden farklı olarak, N-H bağları bulunmaktadır. Şekil 3.3 deki FTIR spektrumunda gözlenen 3305 ve 1184-968 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler çok karakteristik olan primer amin gruplarına ait N-H gerilme pikleridir. Ayrıca, -CO-NHR gruplarına ait pikler yine 1567, 1493 ve 1441 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. MA-BA kopolimerinin spektrumunda gözlenen 3000 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme pikleri $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimerinin spektrumunda da gözlenmiştir.

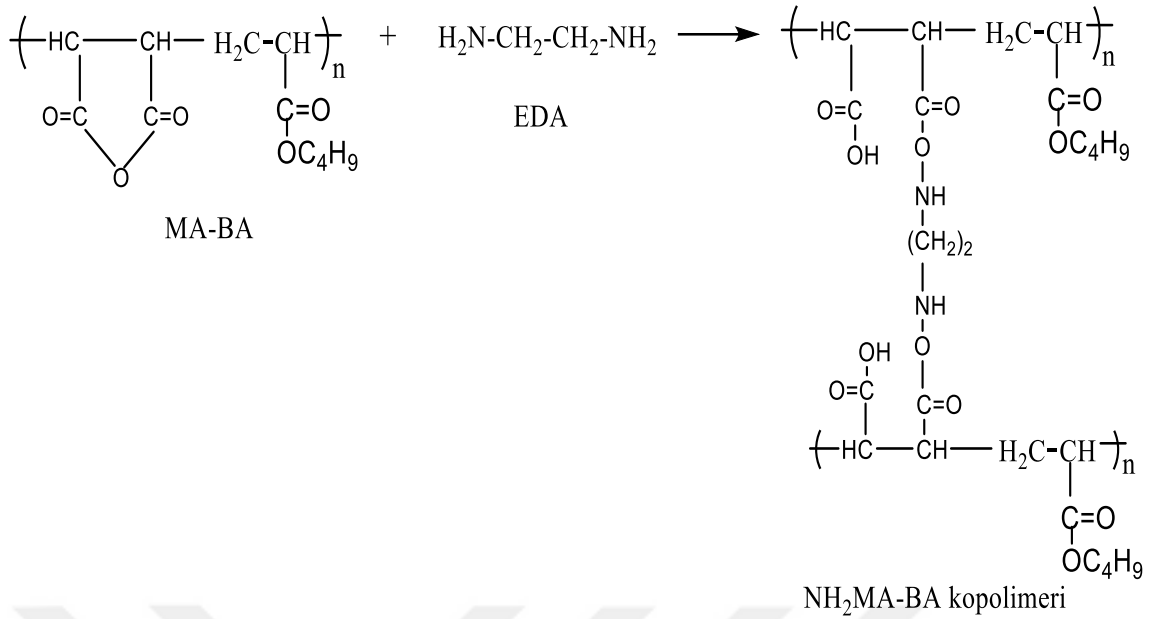
Bu Yüksek Lisans Tez çalışmaları kapsamında, birinci aşamada MA-BA kopolimerinin sentezlenmesi ikinci aşamada bu kopolimerin kimyasal yapısında bulunan maleik anhidrit halkalarının etilendiamin ile tepkime vererek kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Kimyasal modifikasyon sonucu elde edilen kopolimer $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimeridir. Etilendiamin primer amin sınıfında olup kimyasal yapısında iki amin (- NH_2) bulunmaktadır. Bu iki amin grubu maleik anhidrit halkalarını açarak çapraz bağlı kopolimer oluşumunu sağlamaktadır. Bu kimyasal tepkimeler Şekil 4.1 ve 4.2 de gösterilmiştir.

NH₂MA-BA kopolimerindeki çapraz bağ oluşumunu destekleyen kanıtlar, öncelikle, bu modifiye kopolimerin MA-BA'nın çözündüğü çözücülerde çözünmemesidir. İkinci olarak da Şekil 4.2 de gösterilen NH₂MA-BA kopolimerinin kimyasal yapısına göre, amin gruplarının MA-BA kopolimerinde bulunan maleik anhidrit halkaları ile vermiş oldukları tepkimedir. Bu tepkimeye göre MA-BA kopolimerinde bulunan anhidrit halkası ile etilendiamin'de bulunan -NH₂ grupları arasında çapraz bağlanma meydana gelmektedir.

Maleik anhidrit içeren ko/terpolimerlerde maleik anhidrit halkaları üzerinden oldukça yoğun bir şekilde kimyasal modifikasyon tepkimelerinin gerçekleştirildiği çalışmalar daha önceden de laboratuvarımızda çalışılmıştır. Bu çalışmada da maleik anhidritin fonksiyonelliğinden yararlanılarak -COOH ve R-CO-NH grupları içeren yeni bir kopolimer başarıyla sentezlenmiştir. MA-BA doğrusal bir kopolimer iken onun modifiye edilmesiyle sentezlenen NH₂MA-BA kopolimerinin çapraz bağlı bir kopolimer olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.1. MA-BA kopolimerinin oluşum tepkimeleri



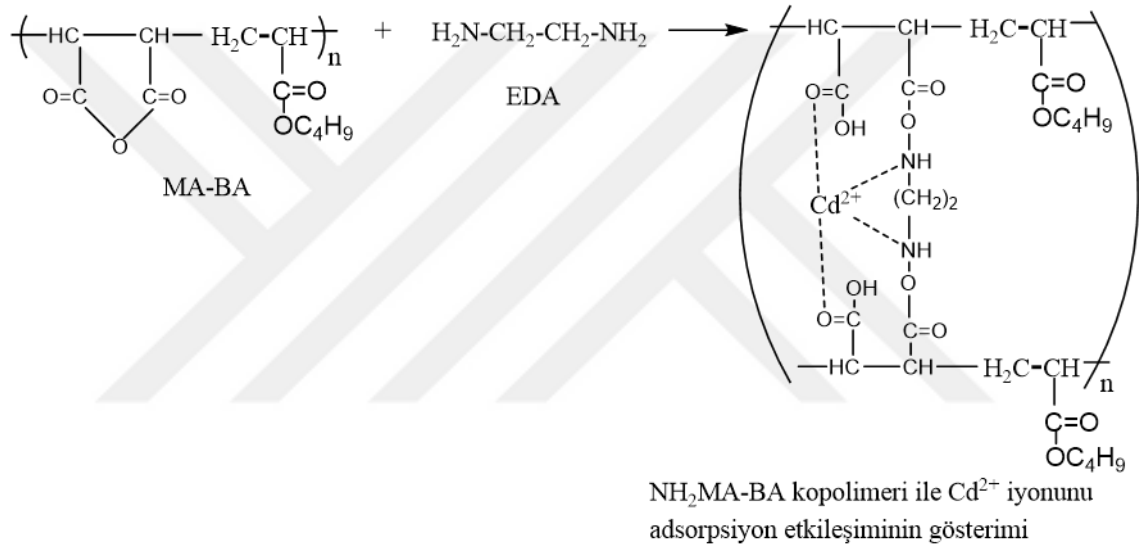
Şekil 4.2. NH₂MA-BA kopolimerinin oluşum tepkimeleri

Adsorpsiyon Analizi

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayan, adsorbent veya adsorban denilmektedir. Adsorpsiyonun büyüklüğü; ortamın pH' ına, sıcaklığına, adsorplanan ve adsorban maddenin kimyasal yapısına, bulunduğu ortamdaki derişimine (adsorplanan madde gaz ise; basıncına), yüzey yapısına ve genişliğine bağlıdır.

Bu Yüksek Lisans Tezi kapsamında MA-BA kopolimerinin etilendiamin ile kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen ve Şekil 4.2. de kimyasal formülü verilen NH₂MA-BA kopolimerinin, tezin bu aşamasında, kadmiyum iyonu için adsorpsiyon çalışması yapılmış ve bu kopolimerin kadmiyum iyonu için elverişli bir adsorban olup olmadığının kanıtları araştırılmıştır. NH₂MA-BA kopolimerindeki amin ve karboksil grupları ile Cd²⁺ iyonları arasında bir etkileşmenin olacağı öngörüsünden yola çıkılmış ve bu söz konusu etkileşme Şekil 4.3. de verilmiştir. Bu doğrultuda, deneysel sonuçlardan elde edilen adsorpsiyon izotermi ve bu verilerin teorik adsorpsiyon modelleri (Langmuir ve Freundlich) ile uyumu incelenmiştir. Deneysel sonuçların modellere uyumunda non-lineer regresyon yöntemi kullanılmıştır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezlerin adsorban yüzeyinde homojen dağılımda olduğunu varsayan Langmuir modelinden, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 0,525 molkg⁻¹,

adsorpsiyon istemliliğinin bir ölçüsü olan K_L ise $33,9 \text{ Lmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçların modellere uyumunu gösteren R^2 değerleri açısından incelendiğinde ise Freundlich modelinin adsorpsiyonu en iyi açıklayan model olduğu anlaşılmaktadır. Freundlich modeli hiperbolik bir adsorpsiyon davranışını açıklamakla birlikte adsorban yüzeyinin heterojenliği ile ilgili bilgi vermektedir. β parametresi bu heterojenliğin bir ölçüsü olarak kabul edilir ve 0-1 arasında değer alır ve 1'e yaklaştıkça yüzey heterojenliğinin arttığı kabul edilir. Freundlich modelinden adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_F 10,6 ve β yüzey heterojenliği ise 0,831 bulunmuştur. β değerinin 1'den küçük olması durumu yüzey heterojenliğinin arttığını ve $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimerinin Cd^{2+} iyonu için elverişliliğini ifade etmektedir.



Şekil 4.3. NH₂MA-BA kopolimerinin Cd²⁺ iyonu ile etkileşiminin gösterimi

Termogravimetrik Analiz

Isısal analiz teknikleri, malzemeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir dizi yöntemlerdir. Bu program ısıtma, soğutma ya da sabit bir sıcaklıkta tutma veya bunlardan bazılarının birlikteliği ile olabilir. Termal analiz ölçümleri farklı gazlar altında gerçekleştirilebilir. Termogravimetrik analiz tekniğinde, kontrol edilen bir atmosferdeki bir örneğin kütle kaybı, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal

bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Çoğunlukla polimerlerin ısısal kararlılıklarının ve bozunma basamaklarının belirlenmesi amacıyla ısısal analiz tekniklerinden termogravimetrik analiz (TGA) kullanılır.

Bu çalışmada, sentezlenen MA-BA kopolimeri ve onun kimyasal modifikasyonu ile elde edilen NH₂MA-BA kopolimerinin, sıcaklığa karşı kütle kayıpları olarak, TGA eğrileri kaydedilmiş ve Şekil 3.4 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi her iki kopolimerde de genel olarak iki basamaklı bozunma tepkimeleri meydana gelmektedir. Her bir kopolimerin kimyasal yapısında ısısal davranışı birbirinden farklı olan iki monomerik birim bulunmaktadır. Bunlar, kimyasal formülleri önceki bölümlerde verilen, maleik anhidrit ve bütül akrilat monomerleridir. Bunun yanı sıra, MA-BA kopolimerinin etilendiamin kimyasalı ile modifikasyonu sonucunda sentezlenen NH₂MA-BA kopolimerinde farklı bir kimyasal yapının oluşması da söz konusudur. Bütün bunlar her iki kopolimerin ısısal kararlılığı üzerinde etkili olan faktörlerdir. MA-BA kopolimerindeki polimerik yapıyı oluşturan zincirlerdeki tekrarlanan birimlerde maleik anhidritten dolayı halkalı yapılar mevcutken, NH₂MA-BA kopolimerinin tekrarlanan birimlerinde bu halkasal yapıların yerini doğrusal zincir yapısında -COOH (karboksil) grupları ve N-N bağlarının oluşturduğu çapraz bağlı yapılar yer almıştır. Maleik anhidrit içeren kopolimerlerin termogravimetrik analizine dair oldukça çok çalışma bulunmaktadır [22-26]. Bu literatür bilgilerinin incelenmesi doğrultusunda çalışmamızda sentezlenen MA-BA ve NH₂MA-BA kopolimerlerinin TGA eğrileri analiz edilmiştir.

NH₂MA-BA kopolimeri fiziksel görünüş olarak reçinemsî yapıda ve kimyasal olarak çapraz bağlı bir polimer olmasından dolayı MA-BA kopolimerine göre sentezleme aşaması bitip kurutulduğunda daha fazla çözücü atığı taşınması gerekir diye düşünülür. Bu durum başlangıç bozunma sıcaklığı öncesinde fazla kütle kaybı olarak termogravimetri eğrilerinde gözlenmiştir. Her iki kopolimerin TGA eğrilerinde, yaklaşık 100 °C de başlayıp 200 °C ye kadar devam eden kütle kayıpları kopolimere tutunan nem, CO₂, çözücü atığı gibi küçük moleküllü maddelerden kaynaklanmaktadır. 100-200 °C sıcaklık aralığında bu kütle kayıpları MA-BA kopolimerinde ≈ %5 iken NH₂MA-BA kopolimerindeki kütle kaybı ≈ %20 civarındadır. T_i değerlerinden önceki bu sıcaklıklarda NH₂MA-BA kopolimerinde meydana gelen % 15' den daha fazla kütle kayıpları bu kopolimerin reçinemsî ve çapraz bağlı kimyasal yapısından ileri gelmektedir.

Kopolimerlerin % 20-40 kütle kayıpları polimerlerdeki sıcaklık etkisiyle zincir kopmaları/kesilmeleri ve polimer ana zincirinden yan grupların ayrılmaya başladığı sıcaklıklar olarak bilinmektedir. Bu sıcaklıklar yaklaşık 350-450 °C sıcaklıklara karşılık gelmektedir. Bu ana bozunmaların başladığı, maksimuma eriştiği ve sonlandığı sıcaklıklar NH₂MA-BA kopolimerinde diğer kopolimere göre hep yüksektir. Bu sıcaklıklar, kopolimerlerin kimyasal yapılarında bulunan ester yan grupları ve karboksil gruplarının sıcaklık etkisiyle ana zincirden ayrılmaları ve CO₂ ve CO gaz çıkışlarının gözlemlendiği sıcaklıklardır. Bu sıcaklıklarda en şiddetli ısıl bozunmalar gözlenmektedir. NH₂MA-BA kopolimerinin çapraz bağlı kimyasal yapısı ısıl kararlılığına olumlu etkide bulunmuş ve ilk olarak T_i değeri MA-BA kopolimerine göre daha yüksek sıcaklıkta gözlenmiştir. Bu çapraz bağ durumu, ısıl parametrelerin incelenmesinde açıkça görülmüştür ki, tüm ısıl parametrelerine de yansımış ve NH₂MA-BA kopolimerini MA-BA kopolimerine göre ısıl olarak daha kararlı hale getirmiştir. Yani, MA-BA kopolimerinin yapısına amin gruplarının girmesiyle bu kopolimerin ısıl kararlılığı arttırılmıştır.

DSC Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), örnek ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen ısıl bir yöntemdir. DSC tekniği kullanılarak polimerlerde meydana gelen camsı geçiş sıcaklığı gibi ikinci dereceden faz geçişleri, erime ve kristallenme gibi fiziksel olaylar ile ısıl bozunma, çapraz bağlanma ve halkalaşma gibi kimyasal olaylar izlenebilir.

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme hareketleri yapar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Çapraz bağ oranı yeterince yüksek polimerlerin T_g ve T_e değerleri yoktur. Bu tür polimerler yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Polimerlerin kimyasal yapısı ya da fiziksel özellikleri camsı geçiş sıcaklığını değiştirebilmektedir.

Yüksek Lisans Tez çalışmamız kapsamında laboratuvarımızda yeni sentezlenen iki kopolimerin, DSC tekniğiyle camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek için, oda sıcaklığından 300 °C ye kadar olan sıcaklık aralığında ve azot atmosferinde DSC eğrileri başarılı bir şekilde kaydedilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde MA-BA

kopolimerinin T_g değerinin $98\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu gözlenmektedir. Bu değer polimerik bir malzeme için yüksek T_g değerini işaret etmektedir. Polimer zincirlerindeki bağlar etrafındaki dönmenin kolay olması, zincirlerin eğilip-bükülme hareketlerini yapabilmeleri için serbest hacmi azaltarak düşük T_g değeri meydana gelirken; buna karşın, iyi istiflenemeyen polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacim kalır. Ve yüksek T_g değerine sebep olur. MA-BA kopolimerinin yapısında bulunan karbonil ve maleik anhidrit halkaları zincir esnekliğini azaltan yan gruplardır ve dolayısıyla yüksek T_g değerinin oluşmasına neden olmuşlardır.

Polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlar serbest hacmi azaltarak polimerin yoğunluğunun artmasına sebep olur. Bu durum T_g değerinin yükselmesi anlamına gelir. Düşük apraz bağlı polimerlerde T_g değeri gözlenirken çapraz bağ oranı belli bir değeri geçtikten sonra polimerin T_g değerinden söz edilemez. $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimeri MA-BA kopolimerinin kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilmiştir. Maleik anhidrit kopolimerleri yük transfer kompleksleri üzerinden polimerleştikleri için, alternatif yani sıralı kopolimerler sınıfında yer almaktadır[27-30]. Dolayısıyla, MA-BA-MA-BA-MA-BA şeklinde sıralanmışlardır. Bu kopolimerin etilendiamin ile kimyasal modifikasyonu sonucu anhidrit halkaları ile amin grupları arasında çapraz bağlanma söz konusu olduğundan tekrarlanan birimlerde çapraz bağ oranı yüksek olacaktır. Sonuç olarak, $\text{NH}_2\text{MA-BA}$ kopolimeri çapraz bağ oranı yüksek bir kopolimer olduğu için bu kopolimere ait T_g değeri gözlenememiştir. Bu durum DSC eğrilerinde açıkça görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Boztuğ, A., Basan, S.** (2007). The modification and characterization of maleic anhydride-styrene-methyl methacrylate terpolymer by poly(ethylene adipate). *J.Molecul.Struct.* 830,126-130.
- [2] **Arat, R., Uyank, N.** (2017). Study of the morphological and thermal properties of polystyrene nanocomposites based on modified halloysite nanotubes with styrene – maleic anhydride copolymers. *Mater. Tod. Commun.*13, 255-62.
- [3] **Zengin, H.B., Boztuğ, A., Basan, S.** (2006) Synthesis and comparative study of thermal stabilities of the imidization of some maleic anhydride copolymers. *J.Appl.Polym.Sci.* 101, 2250-54.
- [4] **Fang, H., Mighri, F., Ajji, A.** (2008). Effect of poly(styrene-co-maleic anhydride) imidization on the miscibility and phase-separation temperatures of poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(vinyl methyl ether) and poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(methyl methacrylate) blends. *J.Appl.Polym.Sci.* 109, 3938-43.
- [5] **Chen, J., Yu, Y., Chen, J., Li, H., Ji, J., Liu, D.** (2015). Chemical modification of palygorskite with maleic anhydride modified polypropylene: Mechanical properties, morphology, and crystal structure of palygorskite/polypropylene nanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 115, 230-37.
- [6] **Şimşek, S., Yılmaz, E., Boztuğ, A.** (2013). Amine-modified maleic anhydride containing terpolymers for the adsorption of uranyl ion in aqueous solutions. *J. Radioanal. Nuc. Chem.* 298, 923-30.
- [7] **Zhang, X.M., Li, H.Z., Cao, M.L.** (2015). Adsorption of Basic Dyes on β -Cyclodextrin Functionalized Poly (Styrene-Alt-Maleic Anhydride). *Sep.Sci.Tech.* 50, 947-57.
- [8] **Masoumi, A., Ghaemy, M.** (2014). Adsorption of heavy metal ions and azo dyes by crosslinked nanochelating resins based on poly(methylmethacrylate-co-maleic anhydride). *Express Polym.Lett.* 8, 187-96.

- [9] **Zhu, Z., Sun, F., Yang, L., Gu, K., Li, W.** (2013). Poly (styrene-co-maleic anhydride) microspheres prepared in ethanol/water using a photochemical method and their application in Ni²⁺ adsorption. *Chem.Eng.J.* 223, 395-401.
- [10] **Goujian, D., Tonghuan, L., Wangsuo, W., Ying, Y.** (2013). Adsorption of UO₂²⁺ from aqueous solution onto copolymers of styrene and maleic anhydride. *J. Radioanal. Nuc. Chem.* 295, 2193-2201.
- [11] **Palencia, M., Restrepo, D.F., Combatt, E.** (2016). Functional polymer from high molecular weight linear polyols and polyurethane-based crosslinking units: Synthesis, characterization, and boron retention properties. *J.Appl.Polym.Sci.* 133(35), article number: 43895.
- [12] **Singha, A.S., Guleria, A.** (2015). Evaluation of Physico-Chemical Properties of Modified Silk Fiber. *J. Natural Fibers.* 12, 587-603.
- [13] **Zhang, K., Ishida, H.** (2015). Thermally stable polybenzoxazines via ortho-norbornene functional benzoxazine monomers: Unique advantages in monomer synthesis, processing and polymer properties. *Polymer*, 66, 240-248.
- [14] **Hoehne, S., Uhlmann, P.** (2015). Synthesis of Functional Block Copolymers and Terpolymers Containing Polyglycidyl Methacrylate Blocks. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 53, 675-684.
- [15] **T.Seçkin.** (2015). “Polimer Kimyası: Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları” Seçkin Yayıncılık, Ankara.
- [16] **Bahattin B.** (1994). “*Polimer Kimyası*”, 2. Baskı, ODTÜ-Ankara.
- [17] **Pavia-Sanders, A.,Nissen, A.,O'Bryan, G.** (2018). An Efficient Post-Polymerization Modification of Poly(Styrene-co-maleic anhydride) for Thermally Reversible Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, 303(10), article no:1800278.
- [18] **Tian, Y. L., Guo, L. M.** (2018). Surface modification of UHMWPE fibers by means of polyethylene wax grafted maleic anhydride treatment. *J. Appl. Poly.Sci.*, 135(31), article no:46555.

- [19] **Chen, Y., Wilson, J.A., Petersen, S.R., Luong, D., Sallam, S., Mao, J., Wesdemiotis, C., Becker, M.** (2018). Ring-Opening Copolymerization of Maleic Anhydride with Functional Epoxides: Poly(propylene fumarate) Analogues Capable of Post-Polymerization Modification. *Ange.Chem.Int.Edition.*, 57(39), 12759-64.
- [20] **El-Newehy, M., El-Hamshary, H., Alamri, A., Al-Deyab, S.S.** (2014). Synthesis and Modification of Amine-Terminated Maleic Anhydride-Ethylene Copolymers by Benzaldehyde Derivatives: Characterization and Antimicrobial Properties. *Int.J.Polym.Mater.Polym.Biom.*, 63(11), 563-75.
- [21] **Wang Guo, j., Jin Ji, Q.** (2013). Chemical modification of multiwalled carbon nanotubes by polyethylene-grafted maleic anhydride. *New Carbon Materials.*, 27(1), 19-29.
- [22] **Xiao, L., Li, Z., Dong, J., Liu, L., Shang, L., Zhang, X., Zhang, H., Ao, Y., Dong, A.** (2015), Fabrication of poly (methyl methacrylate-*co*-maleic anhydride) copolymers and their kinetic analysis of the thermal degradation. *Colloid and Polymer Science*, 293(10), 2807-13.
- [23] **Boztuğ, A., Basan, S.** (2007). The modification and characterization of maleic anhydride-styrene-methyl methacrylate terpolymer by poly(ethylene adipate). *J. Molec. Struct.*, 830(1-3), 126-130.
- [24] **McNeill, IC., Ahmed, S., Rendall, S.** (1998). Thermal degradation studies of alternating copolymers - V. Degradation of the alternating copolymer of isopropenyl acetate and maleic anhydride. *Polym.Degr.Stabil.*, 62(1), 85-95.
- [25] **Boztuğ, A.; Basan, S.** (2007). Thermal Characterization of n-Alkyl Maleate-Styrene-Allyl Propionate Terpolymers. *J. Appl. Polym.Sci.*, 103(1), 600-604.
- [26] **Boztuğ, A.; Basan, S.** (2006). Modification and Characterization of maleic anhydride-styrene-methyl methacrylate terpolymer using various alcohols. *Design. Monom&Polym.*, 9(6), 617-626.
- [27] **Boztuğ, A.; Basan, S.,** (2004). Characterization and synthesis of maleic anhydride-styrene-vinyl acetate terpolymer ester derivatives. *J Mater.Sci.*, 39(2), 6843-46.

[28] **Boztuğ, A.; Basan, S.; Ekberov, O.E.** (2004). Characterization and synthesis of some alternating terpolymers of maleic anhydride. *Mater.Res.Innov.*, 8(2), 89-92.

[29] **Freeman, T.; Jia, L.; Zhao, Y.L.** (2016). Synthesis of a hydrogel via grafting of polystyrene onto an isobutylene-maleic anhydride alternating copolymer. *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*, 251, meeting abstract 1579.

[30] **Malins, E.L.; Waterson, C.; Becer, C.R.** (2015). Alternating copolymers of functionalized alpha-methyl styrene monomers and maleic anhydride. *Polym. Chem.*, 6(36), 6543-52.





ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Fatih Mehmet ERENLER
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 03.02.1978
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Sivas Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi, 58100 Sivas
E-posta Adresi	mferenler@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Kongre Lisesi, 1995
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2003
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2019

İş Tecrübesi

Le Faxx Tekstil	Şef yardımcısı, 2004-2009
Sivas Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi	Laboratuvar Sorumlusu, 2009-