

T.C  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STİREN-p-KLORMETİLSTİREN KOPOLİMERİ  
ÜZERİNDE AMİNLERLE MODİFİKASYON  
ÇALIŞMALARI**

Serzen EMİROĞLU

Tez Yöneticisi  
Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2008

T.C  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STİREN-p-KLORMETİLSTİREN KOPOLİMERİ  
ÜZERİNDE AMİNLERLE MODİFİKASYON  
ÇALIŞMALARI**

Serzen EMİROĞLU

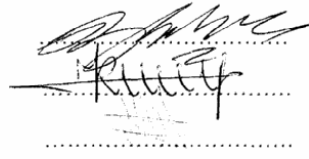
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 15.07.2008. tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

Üye: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hilmi Erten



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## TEŐEKKÖR

Bu araştırmanın her aşamasında bana yol gōsteren destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi birikiminden faydalandığım bilim adamı kimliği ve kişiliği ile her zaman ۆrnek aldığım kıymetli danışman hocam Prof.Dr. Mehmet COŞKUN' a en derin sayđı ve Őukranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana çok yardımcı olan sayđıdeđer hocam Prof.Dr.Kadir DEMİRELLİ başta olmak ۆzere, Arş.Gör. Adnan KURT, Arş.Gör. Demet Coşkun ve Arş.Gör. Fatih COŞKUN' a ayrıca laboratuarda beraber çalıştığım arkadaşlarım Pınar SEVEN ve Gölben TORĐUT' a yardımlarından dolayı çok teŐekkür ediyorum.

Bugönlere gelmemde en büyük paya sahip olan aileme her tÖrlÖ destekleri için teŐekkÖrÖ borç bilirim.

Bu araştırma FÖBAP-1535 nolu proje tarafından desteklenmiştir. Katkılarından dolayı FÖBAP çalışanlarına teŐekkür ederim.

Serzen EMİROĞLU

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	V
TABLoların LİSTESİ.....	VIII
KISALTMALAR.....	IX
ÖZET.....	X
ABSTRACT.....	XI
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Homopolimer ve Kopolimer.....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.3. Polimerizasyon Prosesleri.....	2
1.3.1. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu.....	3
1.3.2. Süspansiyon ( Boncuk ) Polimerizasyonu.....	3
1.4. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	3
1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	4
1.4.2. Katılma Polimerizasyonu.....	4
1.4.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	4
1.4.3.1. Başlama basamağı.....	4
1.4.3.1.1. Başlatıcılar.....	5
1.4.3.1.2. Başlatıcının Etkinliği.....	5
1.4.3.2. Gelişme Basamağı.....	5
1.4.3.3. Sonlanma Basamağı.....	6
1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	7
1.5.1. Isısal Geçişler.....	7
1.5.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	7
1.5.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	8
1.5.1.3. Termogravimetrik Metod (TG).....	8
1.6. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri.....	8
1.7. Adsorpsiyon Teorisi.....	9

1.7.1. Fiziksel Adsorbsiyon.....	9
1.7.2. Kimyasal Adsorbsiyon.....	9
1.7.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	10
1.8. 4-vinilbenzil klorür (p-klormetilstiren) Homopolimeri Ve Kopolimeri Üzerinde Yapılan Modifikasyonlar Hakkında Literatür Bilgisi .....	11
2. MATERYAL VE METOT .....	14
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	14
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	14
2.3. Serbest Radikal Süspansiyon Polimerizasyonu İle Elde Edilen Poli(stiren-ko-KMS%25) Mikroküreleri Ve Modifiye Edilmiş Mikroküreler .....	15
2.3.1. Poli(stiren-ko-KMS%25) Mikrokürelerinin Hazırlanması.....	15
2.3.2. Poli(St-ko-DEAMS%25) Mikrokürelerinin Sentezi.....	15
2.3.3. Poli(St-ko-BAS%25) Mikrokürelerinin Sentezi.....	16
2.3.4. Poli(St-ko-2-AEAMS%25) Sentezi.....	16
2.3.5. Poli(St-ko-LacS%25) Mikrokürelerinin Sentezi.....	17
2.3.6. Polimer Küreciklerinin Adsorpsiyon çalışmaları.....	17
2.4. Kütle Polimerizasyonu ile Poli(St-ko-p-KMS)'ın hazırlanması ve modifikasyonu.....	19
2.4.1. Poli(St-ko-p-KMS%10) Kopolimerinin Hazırlanması .....	19
2.4.2. Poli(St-ko-p -KMS%5) Kopolimerinin Hazırlanması .....	19
2.4.3. Poli(St-ko-p-DEAMS%10) Sentezi.....	20
2.4.5. Poli(St-ko-p-DEAMS%5) Sentezi. ....	20
2.4.6. Poli(St-ko-p-DEKAMS%10)'ın sentezi .....	20
2.4.7. Poli (St-ko-p-DEKAMS%5)'ın Sentezi.....	21
2.4.8. Poli(St-ko-p-2-AEAMS%10) Sentezi.....	21
2.4.9. Poli(St-ko-p-2-AEAMS%5) Sentezi.....	21
2.4.10. Poli(St-ko-LacS%10)'ın Sentezi.....	22
2.4.11. Poli(St-ko-LacS%5)'ın Sentezi.....	22
2.4.12. Polimerlerin Termal Ölçümleri.....	23
2.4.13. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi.....	23
3. SONUÇLAR	
3.1. Poli (St-ko-KMS%25) Mikrokürelerinin Karakterizasyonu.....	24
3.1.2. Poli (St-ko-DEAMS%25) Mikrokürelerinin Karakterizasyonu.....	25
3.1.3. Poli (St-ko-BAS%25) Mikrokürelerinin Karakterizasyonu.....	26
3.1.4. Poli(St-ko-2-AEAMS%25) Mikrokürelerinin Karakterizasyonu.....	27
3.1.5. Poli(St-ko-LacS%25) Küreciklerinin Karakterizasyonu.....	28

3.1.6. Poli(St-ko-KMS%25) Ve Modifiye Edilmiş Mikrokürelerin Termal Davranışları.....	29
3.1.7. Poli(St-ko-KMS%25) ve Modifiye Edilmiş Mikrokürelerin Boyanabilirliği .....	30
3.1.8. Poli(St-ko-KMS%25) Ve Modifiye Edilmiş Mikrokürelerin Farklı Sıcaklıklarda Tuttuğu Boya Miktarı .....	32
3.1.9. Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyon Miktarının Belirlenmesi.....	33
3.1.10. Adsorpsiyon Kinetiği .....	34
3.1.11. Poli(St-ko-KMS%25) Ve Modifiye Edilmiş Mikrokürelerin İmpedans Ölçümleri.....	37
3.2. Serbest Radikal Kütle Polimerizasyonu İle Elde Edilmiş Poli(St-ko-p-KMS) Kopolimeri ve Modifiye Edilmiş Kopolimerler.....	38
3.2.1 . Poli(St-ko-p-KMS) Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	38
3.2.2. Poli (St-ko-p-DEAMS) Karakterizasyonu.....	40
3.2.3. Poli (St-ko-p-DEKAMS) Karakterizasyonu.....	42
3.2.4. Poli (St-ko-p-2-AEAMS) Karakterizasyonu.....	44
3.2.5. Poli(St-ko-p-LacS) Karakterizasyonu.....	45
3.2.6. Poli(St-ko-KMS) Ve Modifiye Edilmiş Kopolimerlerin Termal Özellikleri .....	46
3.2.7. Poli(St-ko-KMS%10) Ve Modifiye Edilmiş Kopolimerlerin İmpedans Ölçümleri .....	48
3.2.8. Poli(St-ko-KMS%5) Ve Modifiye Edilmiş Kopolimerlerin. İmpedans Ölçümleri .....	49
4. TARTIŞMA.....	50
5. KAYNAKLAR.....	54

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1. Poli(stiren-ko-KMS) (%25) Mikroküreleri.....	15
Şekil 2.2. Poli(St-ko-DEAMS)(%25) Mikroküreleri.....	15
Şekil 2.3. Poli(St-ko-BAS) (%25) Mikroküreleri.....	16
Şekil 2.4. Poli(St-ko-2-AEAMS) (%25) Mikroküreleri.....	16
Şekil 2.5. Poli(St-ko-LacS) (%25) Mikroküreleri.....	17
Şekil 2.6. Poli(St-ko-p-KMS) Kopolimeri.....	19
Şekil 2.7. Poli(St-ko-p-DEAMS) Kopolimeri.....	20
Şekil 2.8. Poli(St-ko- DEKAMS) Kopolimeri.....	21
Şekil 2.9. Poli(St-ko-p-2-AEAMS) Kopolimeri.....	21
Şekil 2.10. Poli(St-ko-p-LacS) Kopolimeri.....	22
Şekil 3.1. Poli(St-ko-KMS)(%25) Mikrokürelerinin IR spektrumu.....	24
Şekil 3. 2. Poli(St-ko-DEAMS) Mikrokürelerinin IR spektrumu.....	25
Şekil 3.3. Poli(St-ko-BAS)(%25) mikrokürelerinin IR spekturumu.....	26
Şekil 3.4. Poli(St-ko-2-AEAMS) (%25) mikrokürelerinin IR spektrumu.....	27
Şekil 3.5. Poli(St-ko-LacS)(%25) mikrokürelerinin IR spektrumu.....	28
Şekil 3.6. Poli(St-ko-KMS) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin TGA eğrileri.....	29
Şekil 3.7. Poli(St-ko-p-KMS) (%25) mikrokürelerinin tuttuğu boya miktarının zamanla değişimi.....	30
Şekil 3.8. Poli(St-ko-p-DEAMS) (%25) mikrokürelerinin tuttuğu boya miktarının zamanla değişimi.....	30
Şekil 3.9. Poli(St-ko-p-BAS) (%25) mikrokürelerinin tuttuğu boya miktarının zamanla değişimi.....	31
Şekil 3.10. Poli(St-ko-p-2-AEAMS)(%25) mikrokürelerinin tuttuğu boya miktarının zamanla değişimi.....	31
Şekil 3.11. Poli(St-ko-p-LacS) (%25) mikrokürelerinin tuttuğu boy miktarının zamanla değişimi.....	31
Şekil 3.12. Mikrokürelerin tuttuğu boya miktarlarının karşılaştırılması.....	32
Şekil 3.13. Poli(stiren-ko-klormetilstiren) (%25) mikrokürelerinin birinci ve ikinci derece adsorpsiyonkinetiği.....	34

Şekil 3.14. Poli(St-DEAMS)(%25) mikrokürelerinin birinci ve ikinci derece adsorpsiyonkinetiği.....	35
Şekil 3.15. Poli(St-ko-BAS) (%25) mikrokürelerinin birinci ve ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	35
Şekil 3.16. Poli(St-ko-2-AEAMS) (%25) mikrokürelerinin birinci ve ikinci derece adsorpsiyonkinetiği.....	36
Şekil 3.17. Poli(St-ko-LacS) (%25) mikrokürelerinin birinci ve ikinci derece adsorpsiyon kinetiği.....	36
Şekil 3.18. Poli(St-ko-KMS) (%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin kapasitans değerlerinin frekansla değişimi.....	37
Şekil 3.19. Poli(St-ko-KMS) (%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi.....	38
Şekil 3.20. Poli (St-ko-p-KMS) kopolimerinin IR spektrumu.....	38
Şekil 3.21. Poli (St-ko-p-KMS) kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	39
Şekil 3.22. Poli(St-ko-p-DEAMS) kopolimerinin IR spektrumu.....	40
Şekil 3.23. Poli(St-ko-p-DEAMS) kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.24. Poli (St-ko-p-DEKAMS) polimerinin IR spektrumu.....	42
Şekil 3.25. Poli(St-ko-p-DEKAMS) kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	43
Şekil 3.26. Poli (St-ko-p-2-AEAMS) IR spektrumu.....	44
Şekil 3.27. Poli(St-ko-p-LacS) polimerinin IR spektrumu.....	45
Şekil 3.28 Poli(St-ko-KMS%10) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrileri .....	46
Şekil 3.29. Poli(St-ko-KMS%5) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrileri.....	47
Şekil 3.30. Poli(St-ko-KMS%10) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin kapasitans değerlerinin frekansla değişimi.....	48
Şekil 3.31. Poli(St-ko-KMS%10) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi.....	48
Şekil 3.32. Poli(St-ko-KMS%5) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin kapasitans değerlerinin frekansla değişimi.....	49
Şekil 3.33. Poli(St-ko-KMS (%5) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi.....	49



## TABLolar LİSTESİ

### SayfaNo

Tablo 3.1. Poli(St-ko-KMS)(%25) Mikrokürelerinin IR spektrum değerlendirmesi.....	24
Tablo 3. 2. Poli(St-ko-DEAMS%25) Mikrokürelerinin IR spektrum değerlendirmesi.....	25
Tablo 3.3. Poli(St-ko-BAS%25) mikrokürelerinin IR spekturum değerlendirmesi .....	26
Tablo 3.4. Poli(St-ko-2-AEAMS%25) mikrokürelerinin IR spektrum değerlendirmesi.....	27
Tablo 3.5. Poli(St-ko-LacS)(%25) mikrokürelerinin IR spektrum değerlendirmesi.....	28
Tablo 3.6. Poli(St-ko-KMS) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin TGA eğrilerinin özeti.....	29
Tablo 3.7. Sıcaklık değişimi ile polimer küreciklerinin boya miktarının değişimi.....	32
Tablo 3.8. Poli(St-ko-KMS) (%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarı.....	33
Tablo 3.9. Polimer küreciklerinin alizarin sarısı ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen Kinetik parametreler.....	37
Tablo 3.10. Poli(St-ko-p-KMS) kopolimerinin IR spektrum değerlendirmesi.....	39
Tablo 3.11. Poli (St-ko-p-KMS) kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR değerlendirmesi.....	40
Tablo 3.12. Poli(St-ko-p-DEAMS) kopolimerinin IR spektrum değerlendirmesi.....	40
Tablo 3.13. Poli(St-ko-p-DEAMS) kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR değerlendirmesi.....	42
Tablo 3.14. Poli (St-ko-p-DEKAMS) polimerinin IR spektrum değerlendirmesi.....	42
Tablo 3.15. Poli(St-ko-p-DEKAMS) kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR değerlendirmesi.....	43
Tablo 3.16. Poli(St-ko-p-2-AEAMS) IR spektrum değerlendirmesi.....	44
Tablo 3.17. Poli(St-ko-p-LacS) polimerinin IR spektrum değerlendirmesi.....	45
Tablo 3.18. Poli(St-ko-KMS%10) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrilerinin özeti .....	46
Tablo 3.19 Poli(St-ko-KMS%5) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrilerinin özeti.....	47

## KISALTMALAR

AIBN Azobisisobütironitril

IR İnfrared Spektroskopisi

DMF N,N-Dimetilformamit

DMSO Dimetilsülfoksit

THF Tetrahidrafuran

NMR Nükleer Mağnetik Rezonans

TGA Termogravimetrik Analiz

## 1.GİRİŞ

Polimerler çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır.

Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers Nylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlar da ve endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır [1].

### 1.1. Homopolimer ve Kopolimer

Homopolimerler, tek bir cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Mesela, polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür gibi polimerler homopolimerlerdir.

Kopolimerler, iki veya daha fazla cinsten olan monomerlerin beraberce polimerleşmesinden oluşan polimerlerdir [2]. Bunlar, monomerlerin diziliş sırasına göre dörde ayrılırlar. Örneğin, A ve B iki aynı cins monomer olmak üzere;

1. iki aynı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer:

A-B-A-A-A-B-B-B-A-A

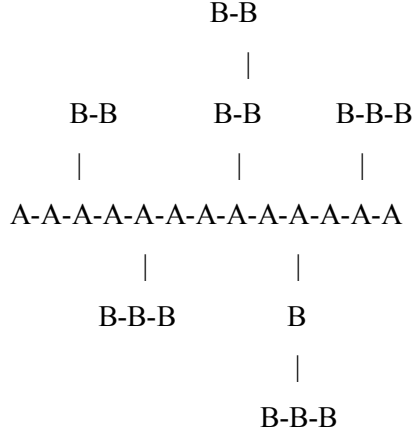
2. A ve B monomerlerinin polimer zinciri boyunca ardarda düzenlenerek oluşturduğu polimerler:

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

3. Blok kopolimerler, yani A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerlerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlı olarak meydana gelen polimerlerdir.

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B

4. Blok kopolimerleşmenin özel bir şekli de Aşıl Polimerizasyonu'dur. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıdır. Böylece “dallı kopolimer” meydana gelir.



## 1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri aşağıdaki gibidir [2].

- a) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal - yapay)
- b) Organik ve inorganik olmalarına göre (organik - inorganik polimerler)
- c) Molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül)
- d) Isısal davranışlarına göre polimerler (termoplastik - termosetting)
- e) Sentezleme tepkimesine göre (basamaklı - zincir)
- f) Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal- amorf polimerler)
- g) Zincir yapısına göre (homopolimer - kopolimer)

## 1.3. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer moleküllerinin elde edilmesi için değişik prosesler kullanılır [3]. Bu prosesler;

1. Çözelti Polimerizasyonu,
2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu,
3. Süspansiyon Polimerizasyonu,
4. Emülsiyon Polimerizasyonu,

### **1.3.1 Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu**

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilebilmesidir. Proseste, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makina ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir. Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılmaması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır [3].

### **1.3.2 Süspansiyon ( Boncuk ) Polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerleşmesinde önce başlatıcı monomerde çözülür, sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Oluşan damlalar 0.01-0.5cm çapındadır. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir. Polimerizasyonda başlatıcı olarak monomerde çözülen başlatıcılar (benzoil peroksit, AIBN gibi) kullanılır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözülebilen (karboksimetil/selüloz, toz halinde potasyum karbonat, polivinil alkol gibi) stabilizatörler katılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısı ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Polimer çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinde paketlenmeye, işlemeye çok elverişlidir. Süspansiyon polimerizasyonu bu bakımdan diğer polimerleşme metotlarından üstünlük gösterir ve sanayide yaygın olarak kullanılır. Stiren, vinil klorür, vinil asetat, metal metakrilat bu işlemlerle polimerleştirilebilir [3].

### **1.4. Polimerizasyon Reaksiyonları**

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Katılma Polimerizasyonu
  - a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu
  - b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu
  - c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

#### **1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu**

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu tür reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller birbirlerine kondenzasyon reaksiyonu ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında, çok kez, su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlara bir örnektir.

Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde tekrarlanmaktadır. Buna “tekrarlanan birim” denir. Tekrarlanan birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır. Yukarıda gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir.

#### **1.4.2. Katılma Polimerizasyonu**

Katılma polimerizasyonu, serbest radikal ve iyonik olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

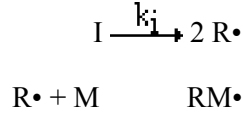
#### **1.4.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu**

Serbest radikal yada radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom yada atom gruplarına denir. Radikaller pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü izole edilemeyen ara ürünlerdir [4].

Radikal katılma polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır.

##### **1.4.3.1. Başlama basamağı**

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama reaksiyonu,



şeklinde olur. Burada I ve R• ; sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM• ; sırasıyla monomer ve radikali, k<sub>i</sub> ve k<sub>p</sub> de ilgili hız sabitleridir. İlk radikalın oluşum hızı; r<sub>i</sub> = 2 k<sub>i</sub> [I] ve ilk polimerik radikalın oluşum hızı ise; r<sub>p</sub> = k<sub>p</sub> [R•] . [M]

#### 1.4.3.1.1. Başlatıcılar

En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

- Benzoil peroksit : Benzoil peroksit 60°C'de ısıtılınca iki radikal verir.
- Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70°C arasında ısıtılınca iki radikal verir.
- Dikümil peroksit,
- N - Nitrosoakrilanilit,
- p-Brombenzen diazo hidroksit,
- Trifenilmetil azobenzen,
- Tetrafenil süksinonitril,
- Persülfatlar.

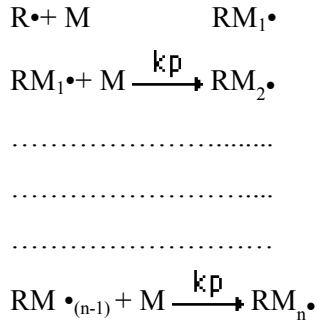
#### 1.4.3.1.2. Başlatıcının Etkinliği

Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk difüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindedir.

Başlatıcıların parçalanma yüzdesi, çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak zarara uğratılmasına bağlıdır.

#### 1.4.3.2. Gelişme Basamağı

Bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.

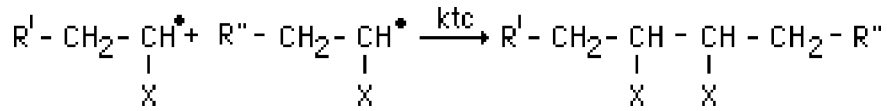


Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  saniyede oluşur.

Stiren  $373^\circ\text{K}$ 'de sıcaklığın etkisiyle kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır.

#### 1.4.3.3. Sonlanma Basamağı

Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya "kombinasyonla" veya "disproporsiyonasyonla" olur.



Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse "disproporsiyonasyon sonlanma" olur. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.

Burada R' ve R'' çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zinciridir.

Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşınmasına karşı, disproporsiyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da



beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir.

Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir.

- 1) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma,
- 2) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar;
  - Monomere Transfer
  - Polimer zincirine transfer
  - Başlatıcıya transfer
  - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.
- 3) Safsızlıklarla sonlanma,

## **1.6. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi**

### **1.6.1. Isısal Geçişler**

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları  $T_g$  ve kristal erime sıcaklıkları  $T_m$  bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_m$ ' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima  $T_g$ 'nin üzerinde  $T_m$ 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı  $T_m$ 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı  $T_g$ 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek  $T_g$  gerekse  $T_m$ 'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

#### **1.6.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

### **1.6.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

### **1.6.1.3. Termogravimetrik Metod (TG)**

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne “termogravimetri” denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna “dinamik termogravimetri” ; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna “izotermal termogravimetri” denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

## **1.7. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri**

Materyale, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir.

Polarizasyon, elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini,  $\epsilon$  (Dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1.9-2.0'dan büyüktür ve frekandan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [5].

## **1.8. Adsorpsiyon Teorisi**

Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorbat madde, adsorplayıcı maddeyede adsorban ya da adsorblayıcı madde adı verilir.

Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelir.

Adsorpsiyonun tipi, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır.

### **1.8.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşme zayıftır. Bu tür etkileşmeler Van der Waals türü etkileşmeler olarak ifade edilir. Fiziksel adsorpsiyon için  $\Delta H$ 'ın değeri 35 kJ/mol'den küçüktür. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların ve metanın adsorpsiyonunu örnek verebilir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olup, proses çok çabuktur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adsorblanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında da olabilir.

### **1.8.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerir. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan reaksiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılarak ayırt edilir. Genel olarak bir adsorpsiyon olayının reaksiyon entalpisi 35 kJ/mol den büyük ise adsorpsiyon

olayının kimyasal olduğu söylenebilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasında bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersine çevrilmez. Bu tür adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka olmaktadır.

### 1.8.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [6]. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [7,8]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir [8, 9,10]. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söylenebilir [9].

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır [8, 9, 11, 12]:

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q)}{q_e} = \frac{-k_{1,ad} t}{2.303}$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

$k_{1,ad}$ : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika<sup>-1</sup>)

$k_{2,ad}$ : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

$k$ : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

$q_e$ : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$ ,  $t/q_t$  ve  $1/(q_e - q_t)$  değerlerinin  $t$  değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla  $k_{1,ad}$ ,  $k_{2,ad}$  ve  $k$  değerleri hesaplanır. Deneylelerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler:

- Sıcaklığın etkisi
- Çözeltinin ilk pH'sı
- Başlangıç adsorbat derişimi
- Çalkalama hızı
- Çalkalama zamanı

### **1.9. 4-vinilbenzil klorür (p-klormetilstiren) Homopolimeri Ve Kopolimeri Üzerinde Yapılan Modifikasyonlar Hakkında Literatür Bilgisi**

4-vinilbenzil klorür en önemli fonksiyonel monomerlerden biridir. Nükleofilik reaktiflere karşı aktif halojen bulundurduğundan klormetilstirenin homo ve kopolimerlerinin klormetil grubu üzerinden modifikasyonları üzerinde çok çalışılmıştır ve hala çalışılmaktadır. Çalışmalarda tercih edilmesinin sebebi kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda klormetilstirenin modifikasyonunun yapılabilmesidir.

Çeşitli aminlerle [13-14], alkolle [15], karboksilat ile [16], malon esteriyile [17], tiyoalkolle [18], tributilfosfinle [19] ve kırmızı fosforla [20] modifikasyonları örnek olarak verilebilir. Piperazin, piperidin, tris(2-aminoetil)etilendiamin, dietanolamin, N,N,N',N'tetrametiletilediamin gibi çeşitli aminlerle modifikasyonlardan bazılarında kuvaterner tuzlara geçilmiş ve bunların diğer bazı monomerlerle terpolimerleri hazırlanarak biyolojik aktivite testleri yapılmıştır [21].

Amin modifiye polimerlerin asidik maddeleri, nemi, CO<sub>2</sub> i ve metal iyonlarını tutma özellikleri vardır. Bu özelliklerin incelendiği çeşitli çalışmalar yapılmıştır [13, 22, 23, 24]

Hunt ve arkadaşları Difonksiyonel stirenik monomerler 2,2-bis(4-vinilbenzil)propan-1,3-diol ve 5,5-bis(4-vinilbenzil)-2-fenil-[1,3,2]dioksaborini Borun materyallerin özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için sentezlemişlerdir. Monomerlerden ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu) ile kopolimer elde etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda Bor içeren kopolimerlerin Bor içermeyen kopolimerlere göre daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu ve Bor içeren stirenik polimerlerin degradasyonu sonucu yüksek sıcaklıklarda borik asit oluştuğunu kanıtlamışlardır [17].

Gusarova ve grubunun yaptığı çalışmada KOH-H<sub>2</sub>O-dioksan-faz-transfer katalizörü (benzil-trietilamonyum klorür) ortamında kırmızı fosforun 4-vinilbenzil klorür ile reaksiyonundan tris(4-vinilbenzil)fosfin oksit sentezlenmiştir. Bu maddenin ısıya dayanıklı polimer elde etmede kullanılabileceği belirtilmiştir [20]

Tefanec ve arkadaşları emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile tanecikli küresel 4-vinilbenzil klorür polimerini elde etmişlerdir. Tanecikli küresel 4-vinilbenzil klorür polimerinin piperidin, piperazin, tris(2-aminoetil)amin ve tri(hidroksimetil)metilamin gibi aminlerle yüzey modifikasyonu yapmış ve fonksiyonel gruplar oluşturmuşlardır [25].

Endo ve Senoo yaptığı çalışmada stireni s-Bu-Li ile yaşan polistirene dönüştürülmüştür. Yaşayan polistiren ile p-klormetilstirenin yaşayan anyonik reaksiyonu ile stiren sonlanmış polistiren makromonomeri (SSTM) sentezlenmiştir [26].

Xu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada UV ile uyarılmış 4-vinilbenzil klorür hidrojen sonlanmış Si(100) yüzeyine bağlanmış ve buda yüzeyde başlatılmış ATRP için Si-C bağı başlangıç yüzeyini oluşturmuştur. Yaşayan polimer ATRP için makrobaşlatıcı olarak kullanılmış ve sodyum 4-stirensülfonat (NaStS) ve Poli(etilenglikol)monometakrilat (PEGMA) ile graft kopolimerleri hazırlanmıştır [27].

Gaynor ve arkadaşları p-(klormetil)stiren (CMS) Cu(I), bipy ile benzil radikaline dönüştürmüşlerdir. Aktif monomeri p-(klormetil)stiren ile etkileştirmiş ve polimerizasyon başlatmışlardır. 2 ve 4 kat monomer kullanarak dallanma sayısı artırılmış ve çok dallanmış klormetilstiren homopolimerini elde etmişlerdir. Çok dallanmış CMS homopolimeri ve stirenin ATRP ile kopolimerizasyonu yapmışlardır. Böylece çok dallanmış polistireni sentezlemişlerdir [28].

Jermakowicz Poli (vinilbenzil klorür) kopolimerinin diaminle reaksiyonundan elde edilen ürünü siyonaamin ile etkileştirmesi sonucu amin ve guanidin fonksiyonunu içeren polimerik reçineyi elde etmiştir. Bu reçinenin asidik maddeleri ve bazı soy metalleri tutma özelliğini incelemiştir [29].

Tang ve grubunun yaptığı çalışmada 4-vinilbenzil klorürün N-butylimidazol ile reaksiyonundan kuvaterner amonyum tuzu oluşturulmuştur. Anyonik reaksiyon ile bu tuz ve

sodyum tetraflorborat ile 1-(4-vinilbenzil)-3-butil imidazolyum tetraflorfosfat (VBIT) sentezlenmiştir. ATRP ile monomer polimerleştirilmiş ve poli[1-(4-vinilbenzil)-3-butil imidazolyum tetraflorborat] (PVBIT) elde edilmiştir. TGA, DSC ve X-ışını diffraksiyonu analiz yöntemleri PVBIT in amorf yapılı ve yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu ayrıca camsı geçiş sıcaklığının 84 °C olduğu göstermiştir. Polimerleşmiş iyonik sıvının CO<sub>2</sub> i absorplama özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. PVBIT in oda sıcaklığında ve 0.78 atm basınçta %0.30 (w/w) CO<sub>2</sub> absorpladığı bulunmuştur [30].

Qu ve arkadaşları poli(4-vinilbenzil klorür) ve 2-hidroksietilsülfür reaksiyonundan poli[4-vinilbenzil (2-hidroksietil)sülfür] (PSME) polimerini sentezlemişlerdir. Piridin varlığında PSME ve benzensülfanol klorürden poli[4-vinilbenzil (2-benzensulfonatetil)sülfür] (PSMP) elde etmişlerdir. PSMP ve çeşitli aminlerle reçineler hazırlamışlardır. Adsorpsiyon sonuçlarında reçinelerin Pt(IV), Au(III), Pd(II), Ag(I) gibi soymetal iyonlarını Hg hariç Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II) gibi ağır metal iyonlarından daha fazla adsorpladığını bulmuşlardır. Ayrıca poliamin zincirinin uzunluğunun artmasıyla adsorplanan soymetalleri iyonun miktarının arttığını belirlenmişlerdir [31].

Başka bir çalışmada Acatay ve arkadaşları tarafından Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizöründe 4-vinilbenzil klorürün dimetilcoconatamin ile reaksiyonundan kuvaterner amonyum tuzu olan vinilbenzil-dimetilcocoamanyum klorür (VBDCC) monomeri sentezlenmiştir. Vinilbenzil-dimetilcocoamanyum klorür, metilmetakrilat, perfloroalkiletalakrilat monomerleri ile flor ve kuvaterner amonyum tuzu içeren terpolimer hazırlanmıştır. Gram pozitif bakteri olan Escherchia Coli bakterisi ile terpolimerin antimikrobial aktivitesi test edilmiştir. Sonuçlar terpolimerin antibakteriyel madde özelliği taşıdığını göstermiştir. Bu maddenin hava filtrelerinde, deniz endüstrisinde, kozmetikte ve antibakteriyel içerikli ilaçlarda kullanılabileceği belirtilmiştir [21].

Gong ve Lee'nin çalışmasında 4-vinilbenzil klorürün N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin ile kuvertenerizasyonu sonucu 4-vinilbenzil dimetil 2-(dimetilamino)etilamonyum klorür monomeri sentezlenmiştir. Bu monomerin suyu absorplama özelliği taşıdığı belirlenmiştir. Elde edilen monomer n-butilakrilat ile kopolimerleştirilmiştir. İzotermal nem absorpsiyonu kopolimerin neme karşı duyarlılığını belirlemek için ölçülmüştür. Kuvaterner amonyum tuzunun yoğunluğunun artmasıyla absorplanan su miktarının arttığı gözlenmiştir. Hidrofobik karakterli n-butilakrilat miktarı arttığında ise absorplanan su miktarının azaldığı saptanmıştır. Kopolimer 1,5-dibrompentan ile çapraz bağlı hale getirilmiştir. Sonuçlara dayanarak çapraz bağlı kopolimerlerin suya dayanıklılığı artırmada etkin olduğu belirlenmiştir [24].

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi Chyo J.L. 180 model
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektroskopisi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50
- Polimerlerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için Quad Tech7600 marka impedans analizör
- Tutulan boyar madde miktarının tespiti için PHARMACIA LKB ULTROSPEC III marka UV-spetrofotometresi
- Aynı boyutta polimerler elde etmek için FIRT CHM3 A26 marka elekler
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kurutucular:** Magnezyum sülfat ( $MgSO_4$ ), kalsiyum klorür ( $CaCl_2$ ), metalik sodyum
- **Başlatıcılar:** AIBN
- **Monomerler:** Klormetilstiren, stiren, etilenglikoldimetakrilat
- **Çözücüler:** 1,4-dioksan, sikloheksan, tetrahidrafuran, N,N-dimetilformamid, dimetilsülfoksit, diklorometan, dietileter, petrol eteri ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücüler:** Etil alkol, n- heksan,
- **Reaktifler:** Etilendiamin, dietanolamin, D(+)-glukono-1,5-lakton, tiyoniklorür, bromasetilbromür
- **İnert gaz:** Argon gazı
- **Boyar madde:** Alizarin sarısı

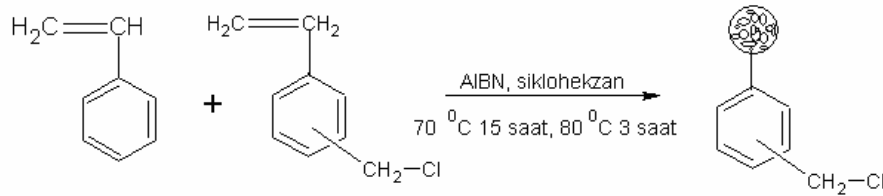


## 2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu Metoduyla Poli(Stiren-ko-KMS%25)

### Mikrokürelerinin Hazırlanması Ve Poli(Stiren-ko-KMS)'in Modifikasyonu

#### 2.3.1. Poli(stiren-ko-KMS%25) Mikrokürelerinin Hazırlanması

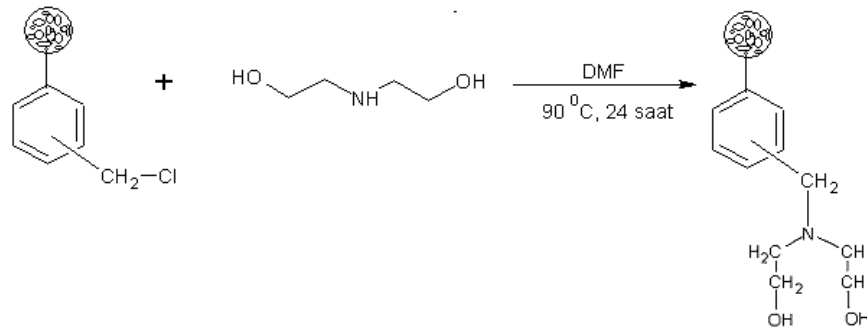
Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna, klormetilstiren (18.3 g, 120 mmol), stiren (9.36 g, 90 mmol) ve etilenglikoldimetakrilat (1.98 gr, 10 mmol) monomerleri konuldu. Çözücü olarak sikloheksan (32.5 ml) kullanıldı. Balona suda (450 ml) çözünmüş polivinilalkol (0.9 g) eklendi ve AIBN (0.66 g, 4.02 mmol) başlatıcısı eklenerek 10 dakika argon gazından geçirildi. Yağ banyosunda mekanik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında 70 °C'de 15 saat sonra 80 °C'de 3 saat reaksiyon yürütüldü. Elde edilen beyaz renkli kopolimer alkolde yıkandı, vakum altında 55 °C'de 24 saat kurutuldu. FT-IR ve TGA teknikleri kullanılarak kopolimer karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.1' de gösterildi.



Şekil 2.1. Poli(stiren-ko-KMS%25) Mikroküreleri

#### 2.3.2. Poli(St-ko-DEAMS%25) Mikrokürelerinin Sentezi

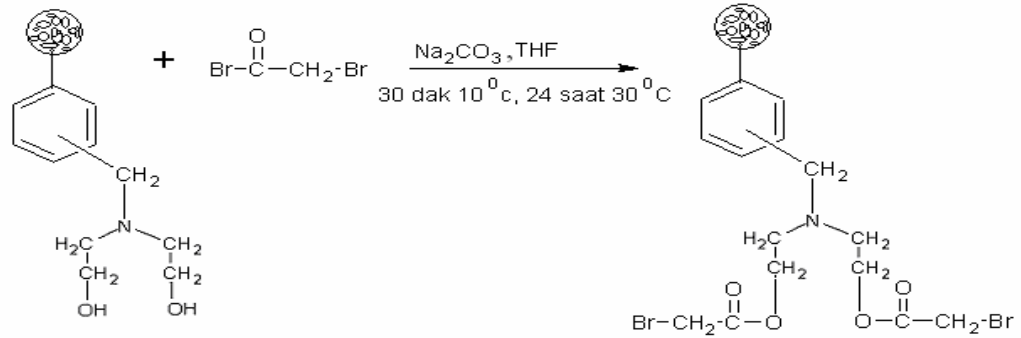
Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna Poli(stiren-ko-KMS%25) kopolimeri (10 g, 40 mmol) ve DMF (40 ml) konuldu. Üzerine dietanolamin (21.22 g, 202 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 90 °C'de 24 saatte tamamlandı. Ürün alkolde yıkandı, vakum altında 55 °C'de 24 saat kurutuldu. Hazırlanan polimer FT-IR ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerin dietanolaminle modifikasyon reaksiyonu Şekil 2.2'de gösterildi.



Şekil 2.2. Poli(St-ko-DEAMS%25) Mikroküreleri

### 2.3.3. Poli(St-ko-BAS%25) Mikrokürelerinin Sentezi

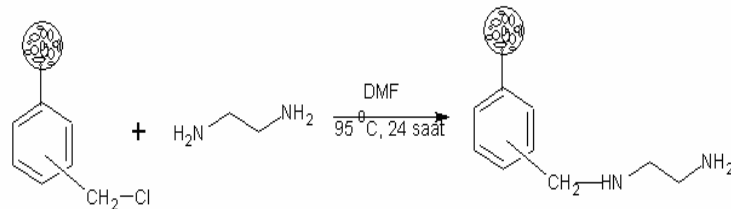
Poli(St-ko-DEAMS%25) polimeri (1 g, 5.1 mmol) ve THF (10 ml) reaksiyon balonuna konuldu. Bromasetilbromür (0.205 g, 5.1 mmol) eklendi ve molce aynı miktarda Sodyumkarbonat (0.1 g, 5.1 mmol) eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon 10 °C'de yarım saat, 30 °C'de 24 saat geri soğutucu altında yürütüldü. Diğer işlemler bölüm 2.3.2 deki gibidir. Kopolimerin modifikasyon reaksiyonu Şekil 2.3'de gösterildi.



Şekil 2.3. Poli(St-ko-BAS%25) Mikroküreleri

### 2.3.4. Poli(St-ko-2-AEAMS%25) Sentezi

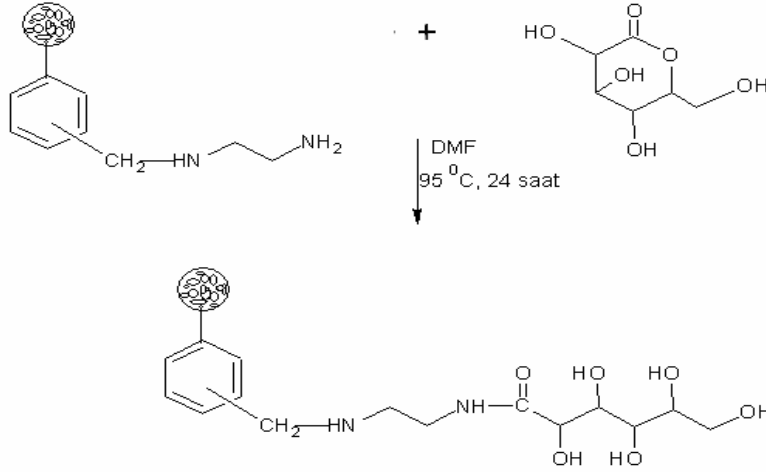
Reaksiyon balonuna poli(stiren-ko-klormetilstiren%25) (5g, 12,75 mmol) ve DMF (40 ml) konuldu. Magnetik karıştırıcı ile karıştırma sırasında etilendiamin (3 g, 51 mmol) eklendi. Reaksiyon 95 °C'de 24 saat geri soğutucu altında yapıldı. Elde edilen polimer alkolle sonra soxlet cihazında THF ile 24 saat yıkandı. Diğer işlemler bölüm 2.3.2 deki gibidir. Polimer FT-IR ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Modifikasyon reaksiyonu Şekil 2.4'de gösterildi.



Şekil 2.4. Poli(St-ko-2-AEAMS) (%25) Mikroküreleri

### 2.3.5. Poli(St-ko-LacS%25) Mikrokürelerinin Sentezi

Poli(St-ko-2-AEAMS%25) (2 g, 3.4 mmol) ve DMF (20 ml) reaksiyon balonuna konuldu. D (+)-glukono-1,5-lakton (0.78 g, 4.42 mmol) eklendi. Reaksiyon 95 °C'de 24 saatte tamamlandı. Diğer işlemler bölüm 2.3.2 deki gibidir. Modifikasyon reaksiyonu Şekil 2.5'de gösterildi.



Şekil 2.5. Poli(St-ko-LacS%25) Mikroküreleri

### 2.3.6. Polimer Küreciklerinin Adsorbsiyon Çalışmaları

Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen Poli(St-ko-KMS%25) mikrokürelerinin ve modifiye edilmiş mikrokürelerin boyanabilirlik özelliği araştırıldı. Bunun için 75-300 mikronluk elekler arasında kalan polimerler kullanıldı.

Alizarin sarısından 0.305 g alınıp 1 L'lik suda çözünerek boya çözeltisi hazırlandı. Boya tutma işlemi 0.1 g polimere 5 ml boya çözeltisi ilave edilerek farklı zamanlarda ve sıcaklıklarda yapıldı.

Belirli oranda seyreltme yaparak UV-spektrofotometresinde 352 nm de absorpsiyon ölçüldü. Önceden hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi yardımıyla boya tutma işlemi sonunda çözeltideki boya konsantrasyonu bulunarak Boya Absorpsiyonu (mg boya/g polimer) hesaplandı [32].

$$\text{Boya Adsorpsiyonu (mg boya / g polimer)} = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot K}{W_g}$$

$C_0$  = Boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu

$K$  = Seyreltme miktarı

$C$  = Boya çözeltisinin deney sonundaki konsantrasyonu

$V$  = Deneyde kullanılan boya çözeltisinin hacmi

$W_g$  = Deneyde kullanılan polimerin ağırlığı

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarının belirlenmesi için boyanmış olan mikroküreler 5 ml alkolde iki defa yıkandı. UV-spektrofotometresinde 366 nm de adsorpsiyon ölçüldü. Önceden hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisi yardımıyla yıkama işlemi sonunda alkole geçen boya miktarı bulunarak (mg boya /10 ml alkol) fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarı belirlendi

$$\text{Alkole geçen boya miktarı (fiziksel adsorpsiyon) (mg boya/g polimer)} = \frac{C \cdot V \cdot K}{W_g}$$

Kimyasal adsorpsiyon (mg boya/g polimer) =  $C_t - C_f$

$K$  = Seyreltme miktarı

$C$  = Boya çözeltisinin deney sonundaki konsantrasyonu

$C_f$  = Alkole geçen boya miktarı

$C_t$  = Polimerin tuttuğu toplam boya miktarı

$V$  = Yıkamada kullanılan alkol hacmi

$W_g$  = Deneyde kullanılan polimerin ağırlığı

Ayrıca adsorpsiyon kinetiği çalışıldı ve adsorpsiyon hızını belirlemek için bazı eşitlikler kullanıldı bunlar:

Birinci dereceden adsorpsiyon eşitliği [11]:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = \frac{-k_1 \cdot t}{2.303}$$

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon eşitliği [11]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

$k_1$  = Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dakika<sup>-1</sup>)

$k_2$  = Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

$q_e$  = Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

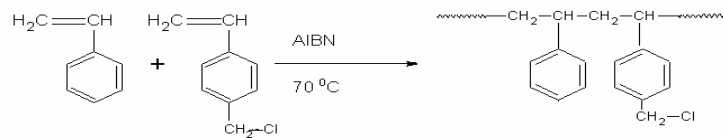
$q_t$  = Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$  ve  $t/q_t$  değerlerinin  $t$  değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri hesaplandı.

## 2.4. Kütle Polimerizasyonu İle Poli(St-ko-p-KMS)'ın Hazırlanması ve Modifikasyonu

### 2.4.1. Poli(St-ko-p-KMS%7) Kopolimerinin Hazırlanması

Üç ağızlı bir deney balonuna p-klormetilstiren (2.18 g, 14.2 mmol) ve stiren (13.37 g, 128 mmol) monomerleri konuldu. AIBN (0.23 g, 1.4 mmol) başlatıcısı eklendi ve 10 dakika argon gazından geçirildi. Reaksiyon 70 °C'de 20 saatte gerçekleştirildi. Kopolimer diklormetanda çözüldü ve alkolde çöktürüldü. Elde edilen polimer vakum altında 45 °C de 24 saat kurutuldu ve FT-IR, TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerizasyon reaksiyonu Şema 2.6'da gösterildi.



Şekil 2.6. Poli(St-ko-p-KMS) Kopolimeri

### 2.4.2. Poli(St-ko-p-KMS%5) Kopolimerinin Hazırlanması

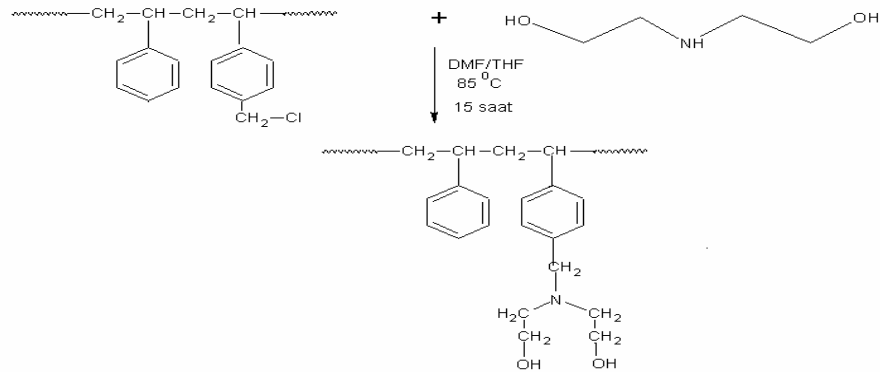
Üç ağızlı bir deney balonuna, p-klormetilstiren (1.09 g, 7 mmol) ve stiren (14.11 g, 136 mmol) monomerleri kullanıldı ve diğer işlemler Bölüm 2.4.1 deki gibi yapıldı.

### 2.4.3. Poli(St-ko-p-DEAMS%7) Sentezi

Poli(St-ko-p-KMS%7) (20g, 18.4 mmol), DMF (30 ml) ve THF (15 ml) ortamı hazırlanarak çözüme işlemi gerçekleştirildi. Sonra karışım üzerine sodyum karbonat (1.55 g, 18.4 mmol) ve dietanolamin (5.8 g, 55.2 mmol) eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla 85 °C'de 15 saat geri soğutucu altında reaksiyon yürütüldü. Poli(St-ko-DEAMS%10) alkolde çöktürüldü. Diğer işlemler Bölüm 2.3.2. deki gibidir. Polimerin modifikasyonu Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

### 2.4.5. Poli(St-ko-p-DEAMS%5) Sentezi

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna Poli(stiren-ko-p-KMS%5) (20 g, 9.4 mmol), DMF (30 ml) ve THF (15 ml) ortamı hazırlanarak çözüme işlemi gerçekleştirildi. Sonra karışım üzerine sodyum karbonat (0.789 gr 9.4 mmol) ve dietanolamin (2.943g, 28mmol) ilave edildi. Diğer işlemler Bölüm 2.4.4 deki gibi gerçekleştirildi. Polimerin modifikasyonu Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



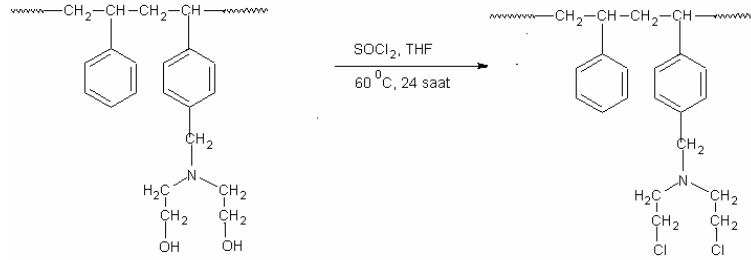
Şekil 2.7. Poli(St-ko-p-DEAMS)'nin hazırlanması

### 2.4.6. Poli(St-ko-p-DEKAMS%7)'in sentezi

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna poli(St-ko-p-DEAMS%7) (13 g, 12 mmol) konuldu ve THF (40 ml) de çözüldü. Piridin ( 1.89 g 24 mmol) ve tanyonil klorür ( 2.82 g, 24 mmol) ortamında reaksiyon 60°C de 24 saatte geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Poli(St-ko-p-DEAMS%7) n-hekzan ortamında çöktürüldü. Elde edilen polimer vakum altında 45 °C de bir gün süreyle kurutuldu. Polimer FT-IR ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin modifikasyonu Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

#### 2.4.7. Poli (St-ko-p-DEKAMS%5)'in Sentezi

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna poli(St-ko-p-DEAMS%5) (18 g, 8.6 mmol) konuldu ve THF (40 ml) de çözüldü. Sonra, karışıma piridin (1.36 g, 17 mmol) ve tiyonil klorür (2.05 g, 17 mmol) ilave edildi. Diğer işlemler 2.4.6 deki gibi yapıldı. Polimerin modifikasyonu Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



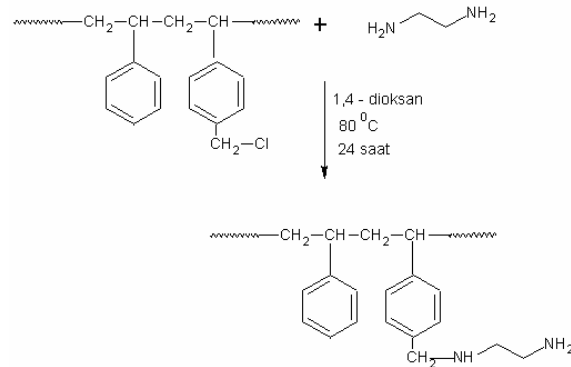
Şekil 2.8. Poli(St-ko- DEKAMS)'in hazırlanması

#### 2. 4.8. Poli(St-ko-p-2-AEAMS%7) Sentezi

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna poli(St-ko-p-KMS%7) (5 g, 4.6 mmol) konuldu ve 1,4-dioksanda (50 ml) çözüldü. Sonra karışıma etilendiamin (1.65 g, 28 mmol) eklendi. Reaksiyon 80 °C'de 24 saatte geri soğutucu altında yapıldı. Elde edilen polimer 24 saat alkolde bekletildi ve vakum altında 45 °C'de bir gün süreyle kurutuldu. Polimer FT-IR ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin modifikasyonu Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

#### 2.4.9 Poli(St-ko-p-2-AEAMS%5) Sentezi

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna poli(St-ko-p-KMS%5) (4 g, 1.88 mmol) konuldu ve 1,4-dioksanda (50 ml) çözüldü. Karıştırma sırasında etilendiamin (0.68 g, 11.28 mmol) eklendi. Diğer işlemler Bölüm 2.4.8 deki gibidir. Polimerin modifikasyonu Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



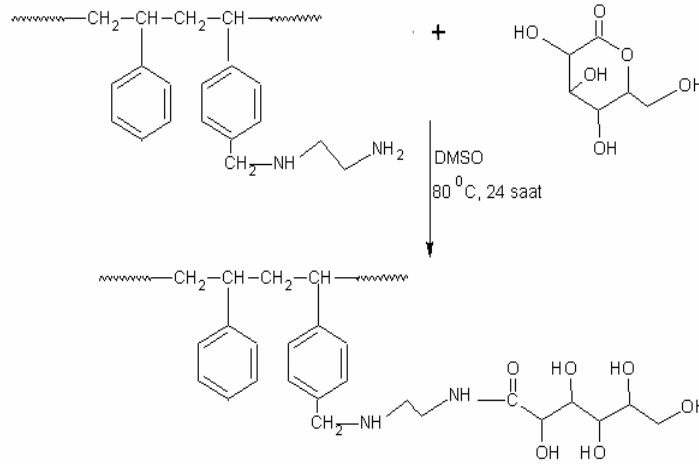
Şekil 2.8. Poli(St-ko-p-2-AEAMS)'in hazırlanması

#### 2.4.10. Poli(St-ko-LacS%7)'ın Sentezi

Poli(St-ko-p-2-AEAMS%7) (1 g, 1.7 mmol ) ve DMSO (20 ml) deki çözeltisi üzerine D(+)-Glukono-1,5-lakton (0.4 g, 2.21 mmol) konuldu. Reaksiyon 80 °C'de 24 saatte geri soğutucu altında tamamlandı. Hazırlanan polimer süzöldü ve alkolde yıkandı sonra vakum altında 45 °C'de 24 saat kurutuldu. Polimer FT-IR ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin modifikasyonu Şekil 2.9'da gösterilmiştir.

#### 2.4.11. Poli(St-ko-LacS%5)'ın Sentezi

Poli(St-ko-p-2-AEAMS%5) (1 g, 0.93 mmol) ve DMSO (20 ml) reaksiyon balonunda manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. D(+)- Glukono-1,5-lakton ( 0.2 g, 1.04 mmol) eklendi. Reaksiyon 80 °C'de 24 saatte geri soğutucu altında tamamlandı. Süzme ile ayrılan polimer alkolle iyice yıkandı sonra vakum altında 45 °C de bir gün süreyle kurutuldu. Polimer FT-IR ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin modifikasyonu Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Poli(St-ko-p-LacS) Kopolimerinin hazırlanması



#### 2.4.12. Polimerlerin Termal Ölçümleri

Sentezlenen bütün polimerlerin termal bozunma sıcaklıkları TGA eğrilerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C ye kadar ısıtıldı.

#### 2.4.13. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen bütün polimerlerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için polimerler disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekanslarda kapasitans değerleri ölçüldü ve polimerlerin dielektrik sabitleri hesaplandı[5]. Frekansa karşılık kapasitans değerleri ve frekansa karşılık dielektrik sabiti değerleri ayrı ayrı grafiğe geçirildi

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

A = Numunenin alanı [m<sup>2</sup>]

C = Numunenin kapasitansı [F]

d = Numunenin çapı [m]

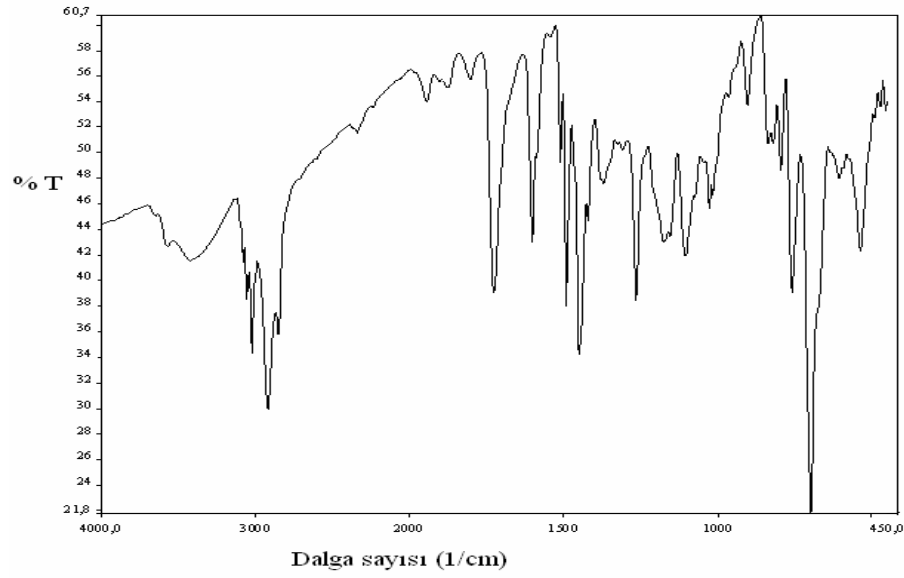
$\epsilon$  = Dielektrik sabiti

$\epsilon_0$  = Boşluğun dielektrik sabiti (8.854x10<sup>-12</sup> F/m)

### 3. SONUÇLAR

#### 3.1. Poli(stiren-ko-KMS%25)'in karakterizasyonu

Poli(St-ko-KMS%25) mikrokürelerinin IR spektrumu Şekil 3.1'de, Spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.1'de verilmiştir.



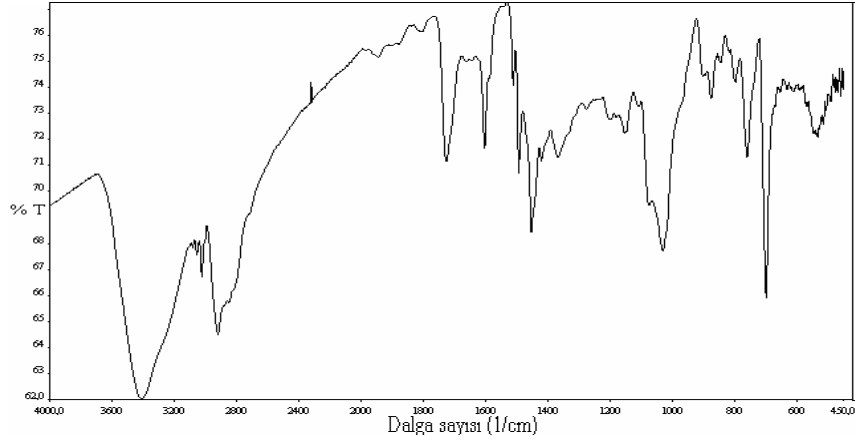
Şekil 3.1. Poli(St-ko-KMS%25) Mikrokürelerinin IR spektrumu

Tablo 3.1. Poli(St-ko-KMS%25) Mikrokürelerinin IR spektrum değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3000-3090	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1726	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1265	CH <sub>2</sub> Cl deki C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi
673	C-Cl gerilmesi

### 3.1.2. Poli (St-ko-DEAMS%25) Mikrokürelerinin Karakterizasyonu

Poli(St-ko-DEAMS%25) mikrokürelerinin IR spektrumu Şekil 3.2’de spektrum değerlendirmesi Tablo 3.2’de verilmiştir.



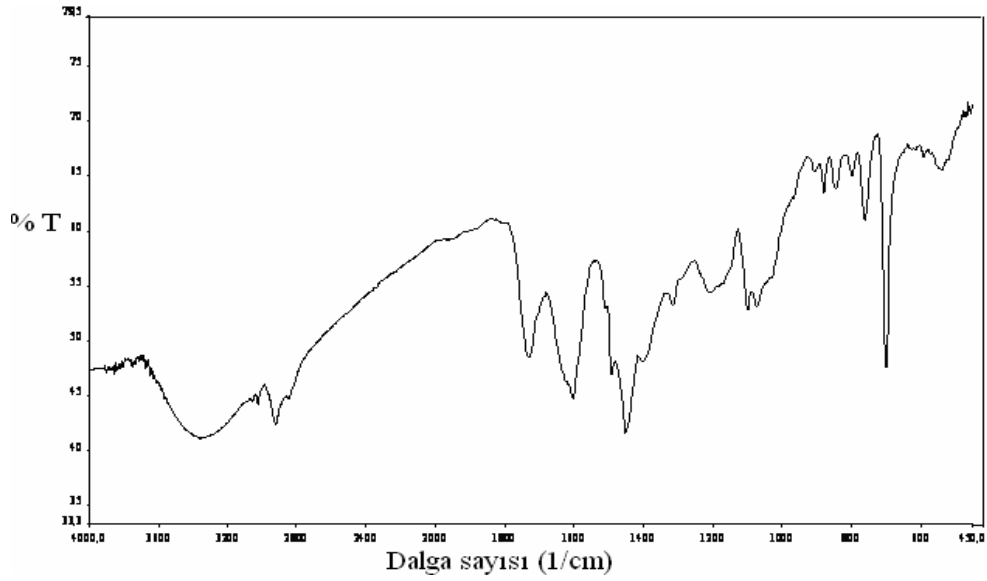
Şekil 3. 2. Poli(St-ko-DEAMS%25)’in IR spektrumu

Tablo 3.2 Poli(St-ko-DEAMS%25)’in IR spektrum değerlendirme

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3200-3500	OH gerilmesi
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1726	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

### 3.1.3. Poli(St-ko-BAS%25) Mikrokürelerinin Karakterizasyonu

Poli(St-ko-BAS%25) mikrokürelerinin IR spektrumu Şekil 3.3’de spektrum değerlendirmesi Tablo 3.3’de verilmiştir.



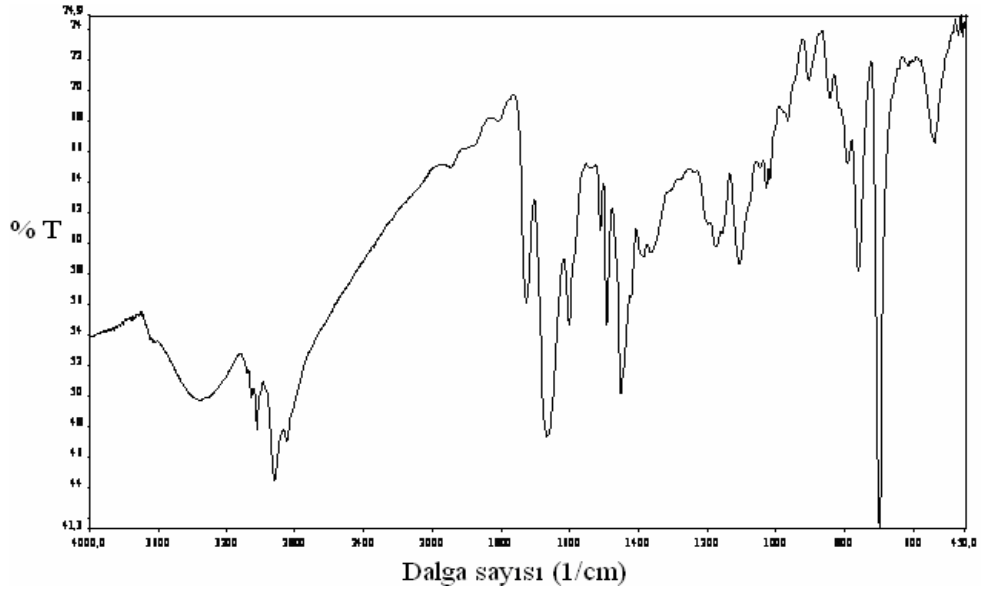
Şekil 3.3. Poli(St-ko-BAS%25)’in IR spektrumu

Tablo 3.3. Poli(St-ko-BAS%25)’in IR spektrum değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1730	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi
591	C-Br gerilmesi

### 3.1.4. Poli(St-ko-2-AEAMS%25) Mikrokürelerinin Karakterizasyonu

Poli(St-ko-2-AEAMS%25)'in IR spektrumu Şekil 3.4'de, spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.4'de gösterilmiştir.



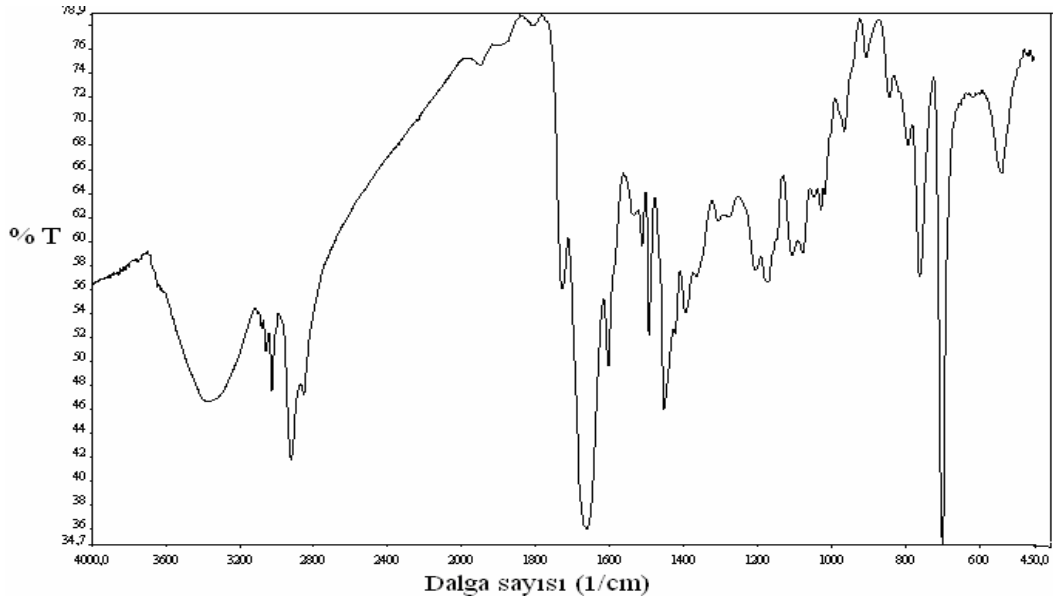
Şekil 3.4. Poli(St-ko-2-AEAMS%25)'in IR spektrumu

Tablo 3.4. Poli(St-ko-2-AEAMS%25)'in IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1726	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

### 3.1.5. Poli(St-ko-LacS%25) Küreciklerinin Karakterizasyonu

Poli(St-ko-LacS%25)'in IR spektrumu Şekil 3.5'de, spektrumun değerlendirilmesi Tablo 3.5'de görülmektedir.



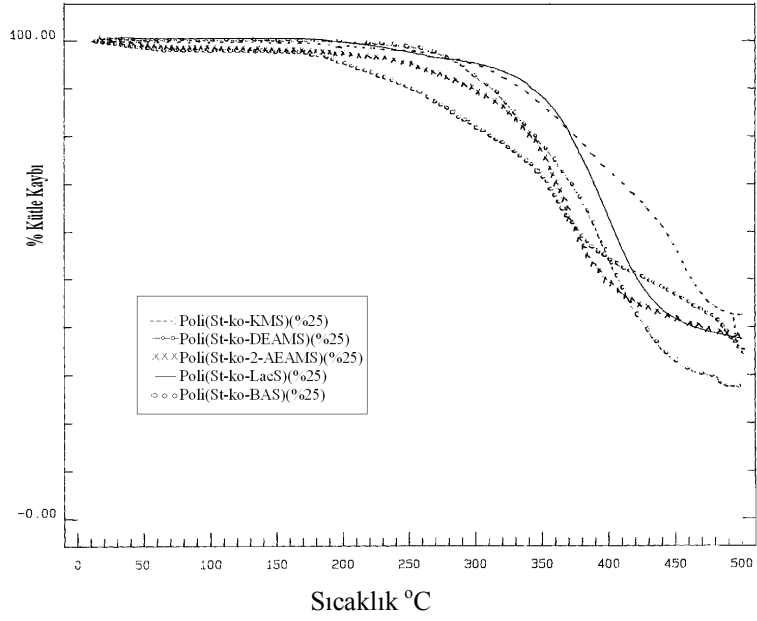
Şekil 3.5. Poli(St-ko-LacS%25) 'in IR spektrumu

Tablo 3.5. Poli(St-ko-LacS%25)'in IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3200-3500	OH gerilmesi
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1726	C=O ester gerilmesi
1661	C=O amit gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

### 3.1.6. Poli(St-ko-KMS%25) Ve Modifiye Edilmiş Mikrokürelerin Termal Özellikleri

Poli(St-ko-KMS%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin TGA eğrileri Şekil 3.6'da ve TGA eğrilerine ait veriler Tablo 3.6'da verilmiştir.



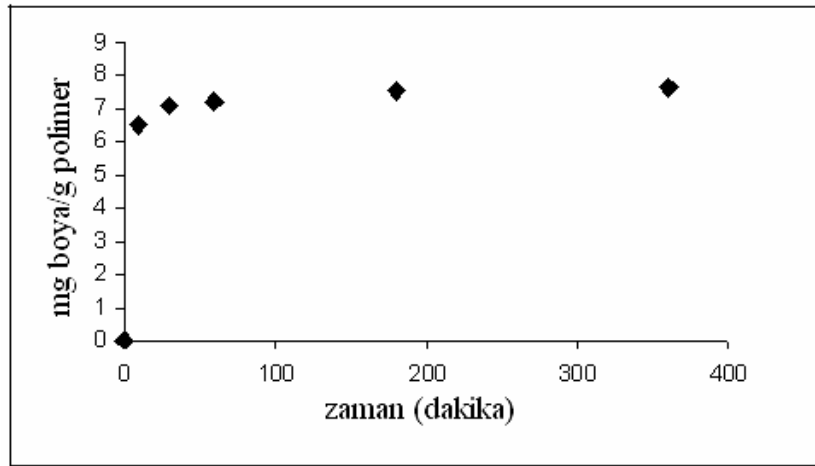
Şekil 3.6. Poli(St-ko-KMS) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin TGA eğrileri

Tablo 3.6. Poli(St-ko-KMS) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin TGA eğrilerinin özeti

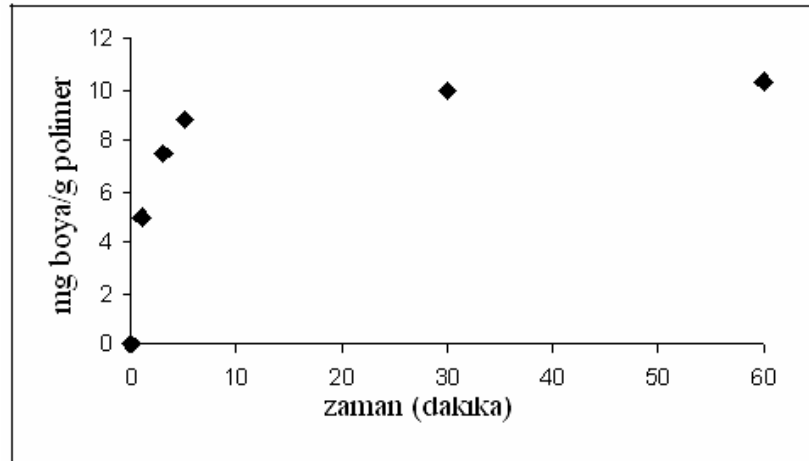
Polimer	Bozunmaya başlama sıcaklığı (°C)	% 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)	500 °C'deki artık (%)
Poli(St-ko-KMS)(%25)	470	250	37
Poli(St-ko-LacS)(%25)	430	210	37
Poli(St-ko-AEAMS)(%25)	400	190	37
Poli(St-ko-DEAMS)(%25)	470	250	27
Poli(St-ko-BAS)(%25)	450	170	35

### 3.1.7.Poli(St-ko-KMS%25) ve Modifiye Edilmiş Mikrokürelerin Boya Tutma Özelliği

Poli(St-ko-KMS%25), Poli(St-ko-DEAMS%25), Poli(St-ko-BAS%25), Poli(St-ko-2-AEAMS%25) ve Poli(St-ko-LacS%25) mikrokürelerinin boyanabilirliği incelendi. Farklı zamanlarda polimerlerin tuttuğu boya miktarları hesaplandı ve zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe alındı. Sonuçlar sırasıyla Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11’de ve mikrokürelerin tuttuğu boya miktarının karşılaştırması Şekil 3.12’de verilmiştir.

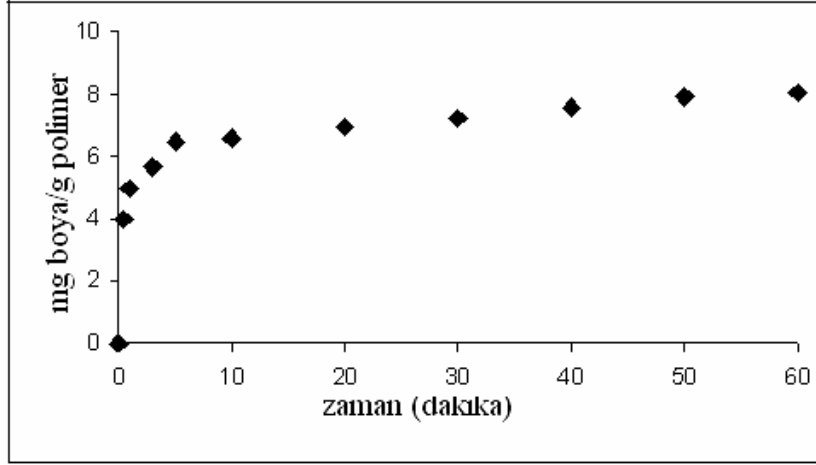


Şekil 3.7. Poli(St-ko-p-KMS%25) mikrokürelerinin tuttuğu boya miktarının zamanla değişimi

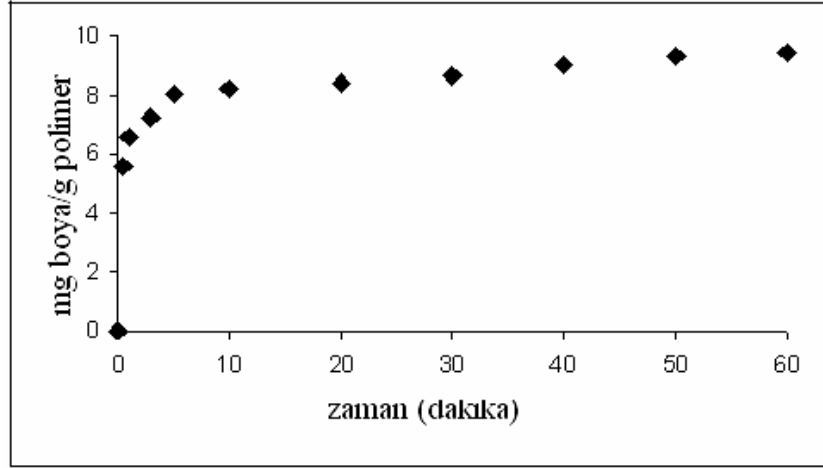


Şekil 3.8. Poli(St-ko-p-DEAMS%25) mikrokürelerinin tuttuğu boya miktarının zamanla değişimi

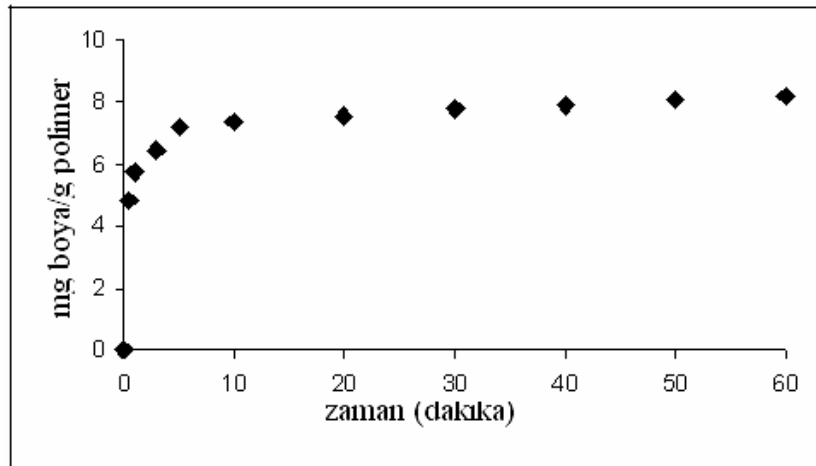




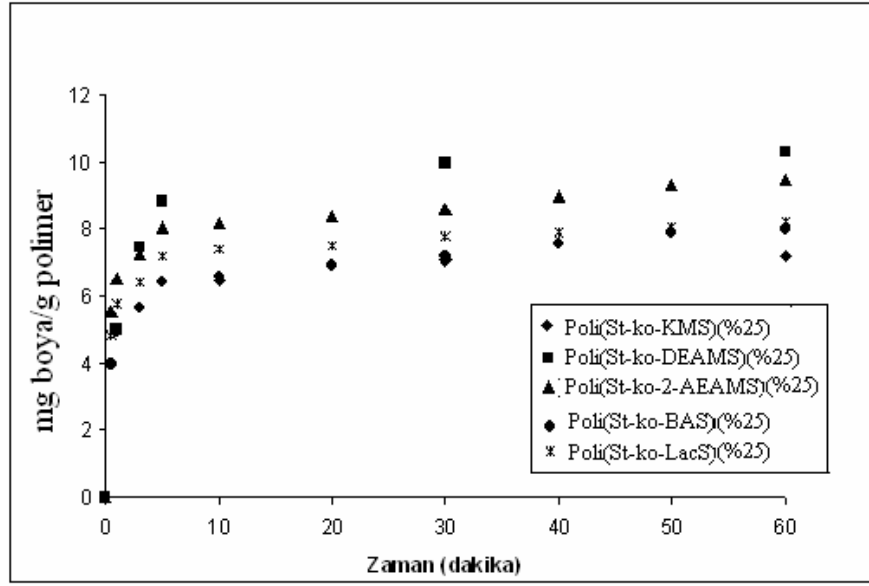
Şekil 3.9. Poli(St-ko-p-BAS%25) mikrokürelerinin tuttuğu boya miktarının zamanla değişimi



Şekil 3.10. Poli(St-ko-p-2-AEAMS%25) mikrokürelerinin tuttuğu boya miktarının zamanla değişimi



Şekil 3.11. Poli(St-ko-p-LacS%25) mikrokürelerinin tuttuğu boya miktarının zamanla değişimi



Şekil 3.12. Mikrokürelerin tuttuğu boya miktarlarının karşılaştırılması.

### 3.1.8. Poli(St-ko-KMS%25) Ve Modifiye Edilmiş Mikrokürelerin Farklı Sıcaklıklarda Boya Tutma Özelliği

Zaman sabit tutularak (30 dak) farklı sıcaklıklarda Poli(St-ko-KMS%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin tuttuğu boya miktarları hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.7’de verildi.

Tablo 3.7. Polimer küreciklerinin sıcaklıkla boya tutma özelliklerin değişimi

Polimer	Poli(St-ko-KMS%25)			Poli(St-ko-DEAMS%25)			Poli(St-ko-BAS %25)			Poli(St-ko-2AEAMS %25)			Poli(St-ko-LacS %25)		
	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35
Sıcaklık °C	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35
Boya Ads (mg boya /g polimer)	7.13	7.65	8.04	9.98	12.17	14.49	7.20	8.09	9.14	8.64	11.48	13.41	7.78	7.76	7.65

### 3.1.9. Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyon Miktarının Belirlenmesi

Poli(St-ko-KMS%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerinin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarı Tablo 3.8’de verildi.

**Tablo 3.8.** Poli(St-ko-KMS%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarı

Polimer	Poli(St-ko-KMS%25)			Poli(St-ko-DEAMS%25)			Poli(St-ko-BAS%25)			Poli(St-ko-2-AEAMS%25)			Poli(St-ko-LacS%25)		
	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35
Sıcaklık C°	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35	15	25	35
Alkole geçen boya miktarı (mg boya/10 ml alkol) (Fiziksel ads)	1.86	1.84	1.47	1.70	1.69	1.65	2.0	1.9	1.8	0.98	0.96	0.85	2.35	2.07	1.66
Alkole geçmeyen boya miktarı (mg boya/10 ml alkol) (Kimyasal ads)	5.27	5.81	6.57	8.28	10.48	12.84	5.2	6.19	7.34	7.66	10.52	12.56	5.43	5.69	5.99
% Fiziksel Ads	26	24	18	17	14	11	27	23	20	11	9	6	30	27	22
% Kimyasal Ads	74	76	82	83	86	89	73	77	80	89	91	94	70	73	78

### 3.1.10. Adsorpsiyon Kinetiği

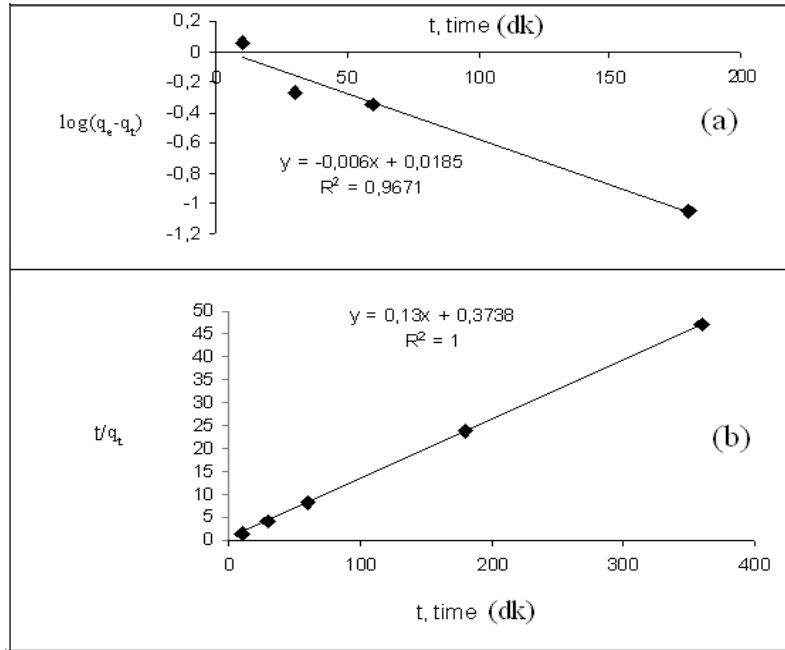
Alizarin sarısının 288 °K de Poli(St-KMS%25), Poli(St-ko-DEAMS%25), Poli(St-ko-BAS%25), Poli(St-ko-2-AEAMS%25) ve Poli(St-ko-LacS%25) mikroküreleri ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen  $t/q_t$  ve  $\log(q_e - q_t)$  değerlerinin  $t$  değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle  $k_1$  (birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti) ve  $k_2$  (ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti) değerleri hesaplandı. Deneylelerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun olan adsorpsiyon hızının derecesi bulundu. Sırasıyla Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16, Şekil 3.17’de adsorpsiyon kinetiği ve Tablo 3.9’da kinetik parametreler verildi.

Birinci derece kinetiğe sahip adsorpsiyon;

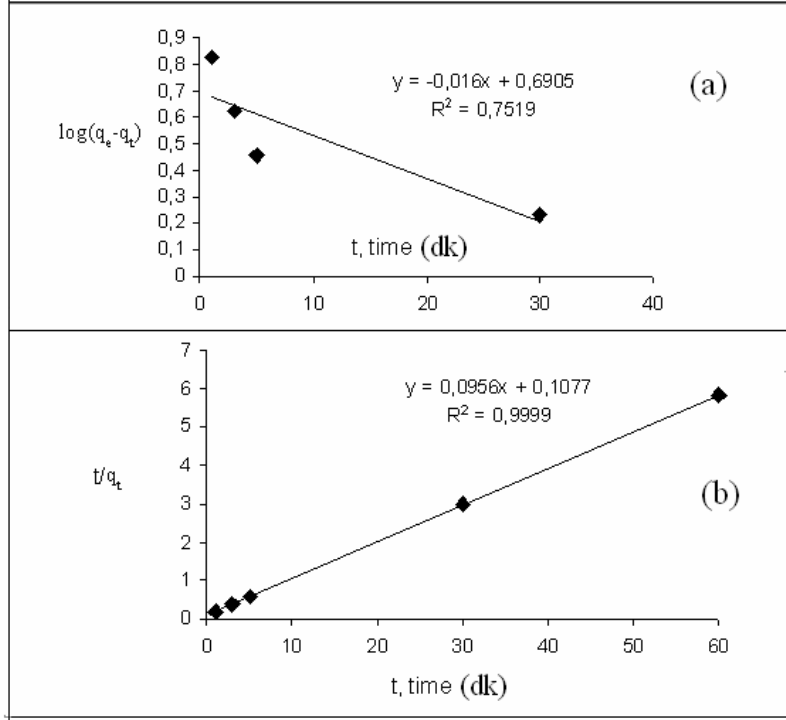
$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$$

İkinci derece kinetiğe sahip adsorpsiyon;

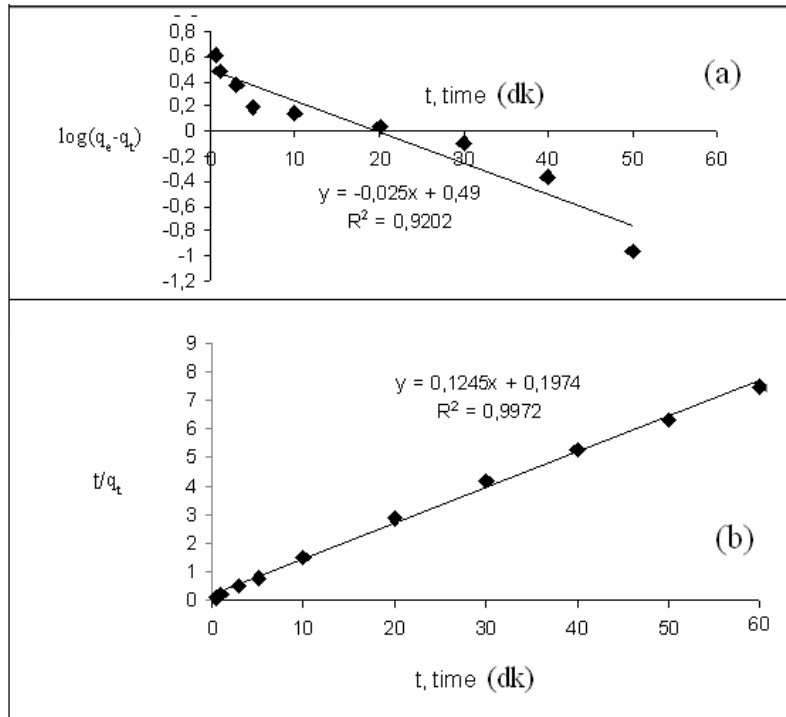
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$



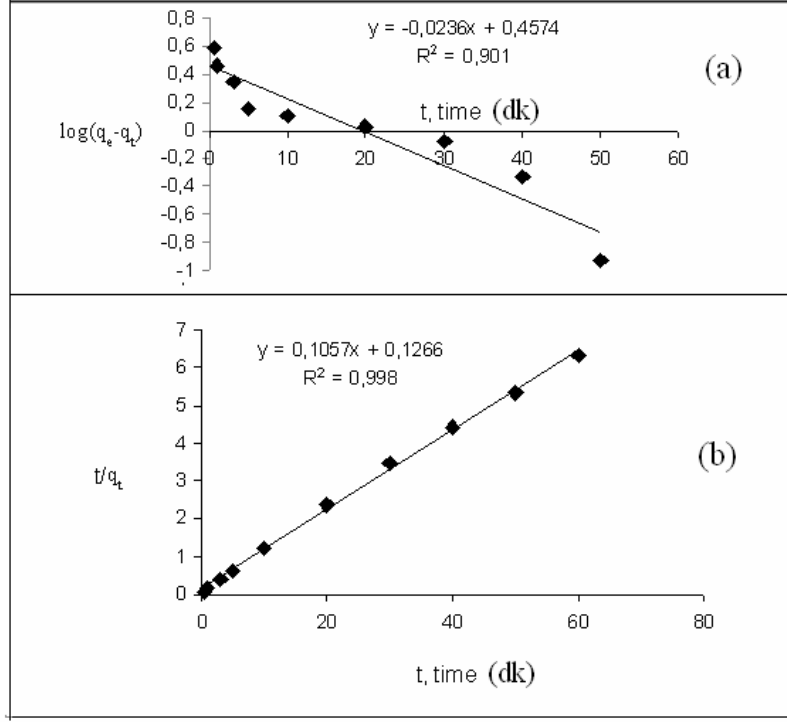
Şekil 3.13. Poli(St-ko-KMS%25) mikrokürelerinin (a) birinci (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



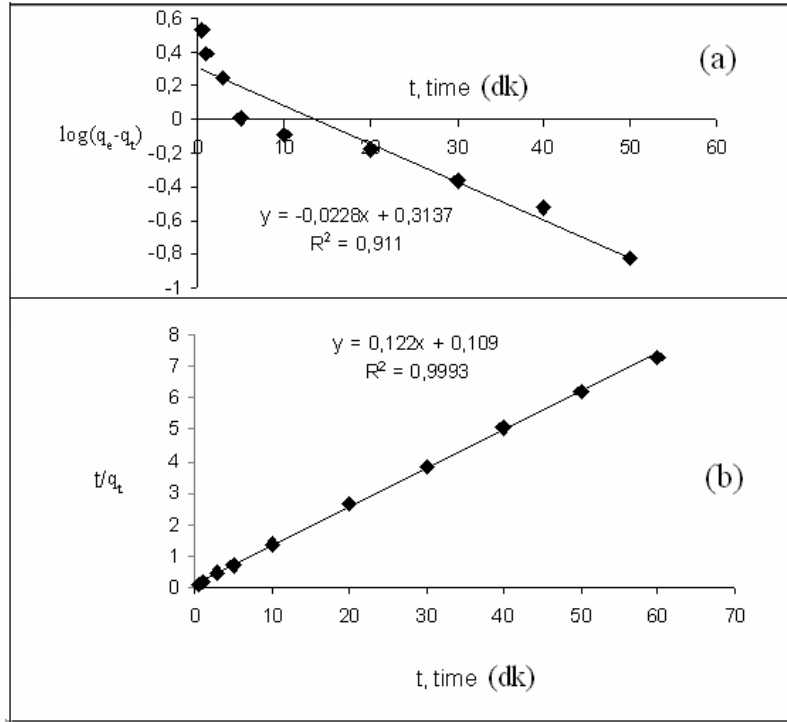
Şekil 3.14. Poli(St-DEAMS%25) mikrokürelerinin (a) birinci ve (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



Şekil 3.15. Poli(St-ko-BAS%25) mikrokürelerinin (a) birinci ve (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



Şekil 3.16. Poli(St-ko-2-AEAMS%25) mikrokürelerinin (a) birinci ve (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği



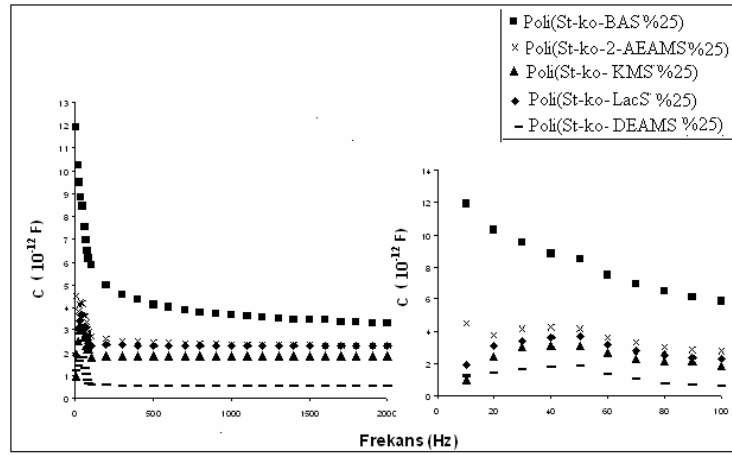
Şekil 3.17. Poli(St-ko-LacS%25) mikrokürelerinin (a) birinci ve (b) ikinci derece adsorpsiyon kinetiği

**Tablo 3.9.** Polimer küreciklerinin alizarin sarısı ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler

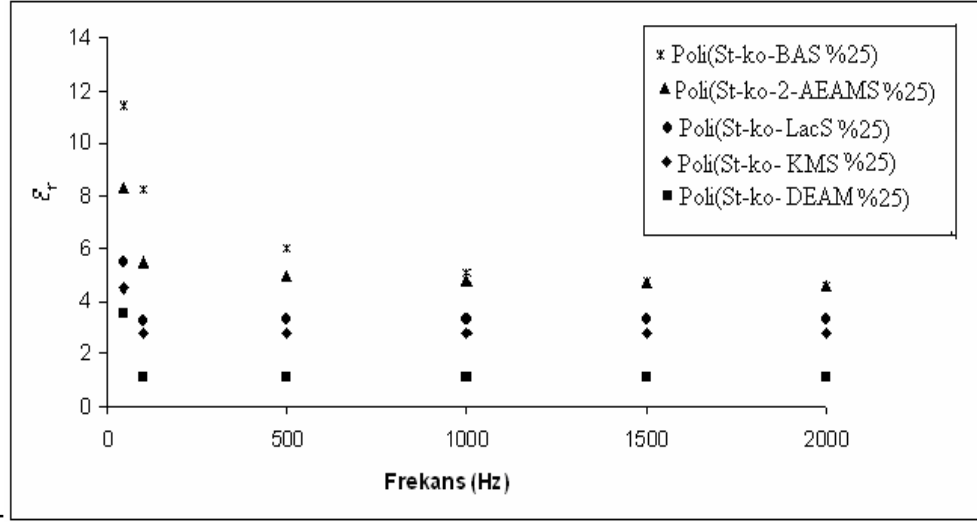
Birinci derece kinetik parametreleri				İkinci derece kinetik parametreleri			
Polimerler	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$	$R^2$	$q_e$	Denel $q_e$
Poli(stiren-ko- KMS%25)	$1.38 \times 10^{-2}$	0.967	1.042	$4.53 \times 10^{-2}$	1	7.69	8.75
Poli(St-ko-2-DEAMS%25)	$3.68 \times 10^{-2}$	0.751	4.90	$8.4 \times 10^{-2}$	0.999	10.52	11.69
Poli(St-ko-BAS%25)	$5.76 \times 10^{-2}$	0.920	3.06	$7.81 \times 10^{-2}$	0.997	8.08	8.01
Poli(St-ko-2-AEAMS%25)	$5.30 \times 10^{-2}$	0.901	2.86	$8.76 \times 10^{-2}$	0.998	9.52	9.47
Poli(St-ko-LacS%25)	$5.07 \times 10^{-2}$	0.91	2.05	$13,6 \times 10^{-2}$	0.999	8.20	8.21

### 3.1.11. Poli(St-ko-KMS%25) Ve Modifiye Edilmiş Mikrokürelerin İmpedans Ölçümleri

Poli(St-ko-KMS%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin kapasitans değerlerinin frekansla değişimi Şekil 3.18'de, dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi de Şekil 3.19'da gösterilmiştir.



**Şekil 3.18.** Poli(St-ko-KMS%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin kapasitans değerlerinin frekansla değişimi

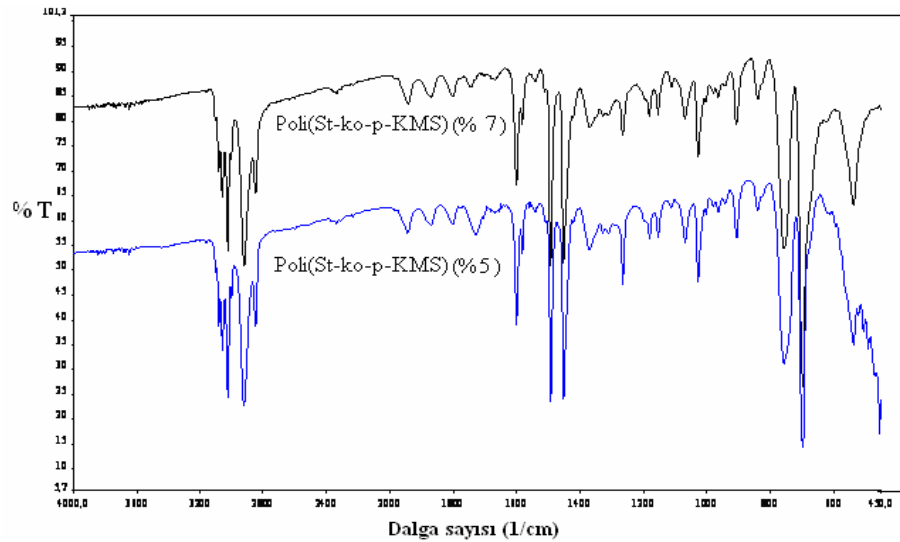


Şekil 3.19. Poli(St-ko-KMS%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

### 3.2.Serbest Radikal Kütle Polimerizasyonu İle Elde Edilmiş poli(St-ko-p-KMS) Kopolimeri Ve Modifiye Edilmiş Kopolimerler

#### 3.2.1 . Poli(St-ko-p-KMS) Kopolimerinin Karakterizasyonu

Poli(St-ko-p-KMS) kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.20, spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.10, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3,21 ve spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.11' de verildi.

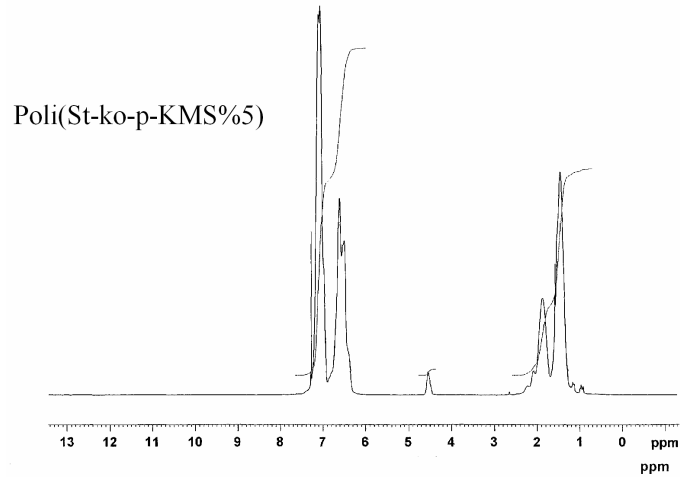
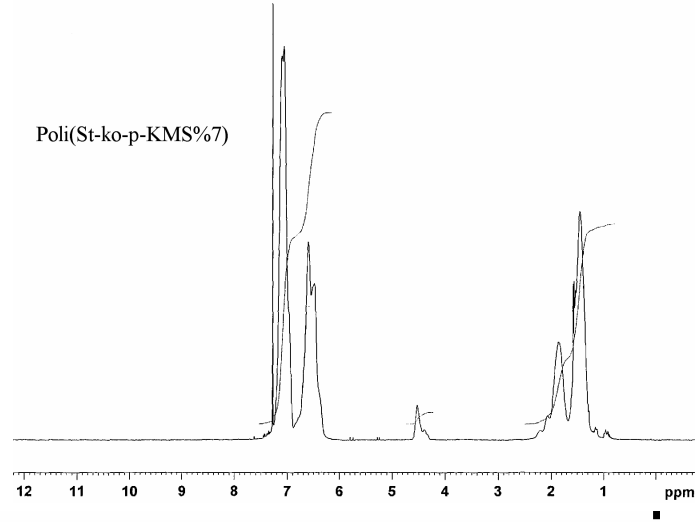


Şekil 3.20. Poli (St-ko-p-KMS) kopolimerinin IR spektrumu



**Tablo 3.10.** Poli(St-ko-p-KMS) kopolimerinin IR spektrum değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1726	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1265	CH <sub>2</sub> Cl deki C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi



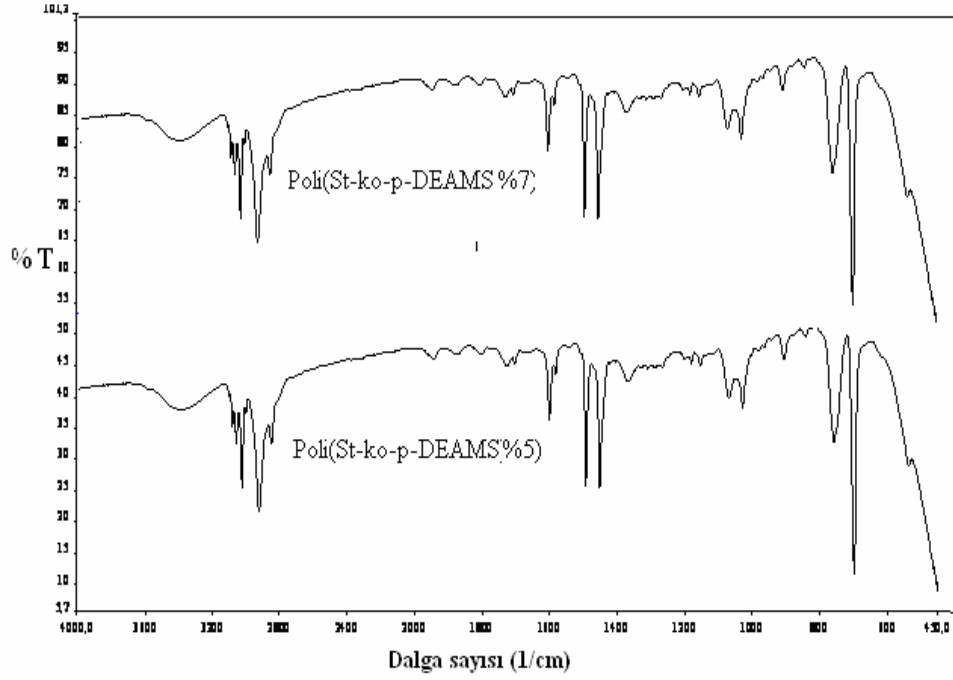
**Şekil 3.21.** Poli(St-ko-p-KMS) kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

**Tablo 3.11.** Poli(St-ko-p-KMS) kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR değerlendirmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.2-6.3	Aromatik halka protonları
4.5	CH <sub>2</sub> Cl
2.0-1.0	Alifatik protonlar

### 3.2.2. Poli (St-ko-p-DEAMS)'ın Karakterizasyonu

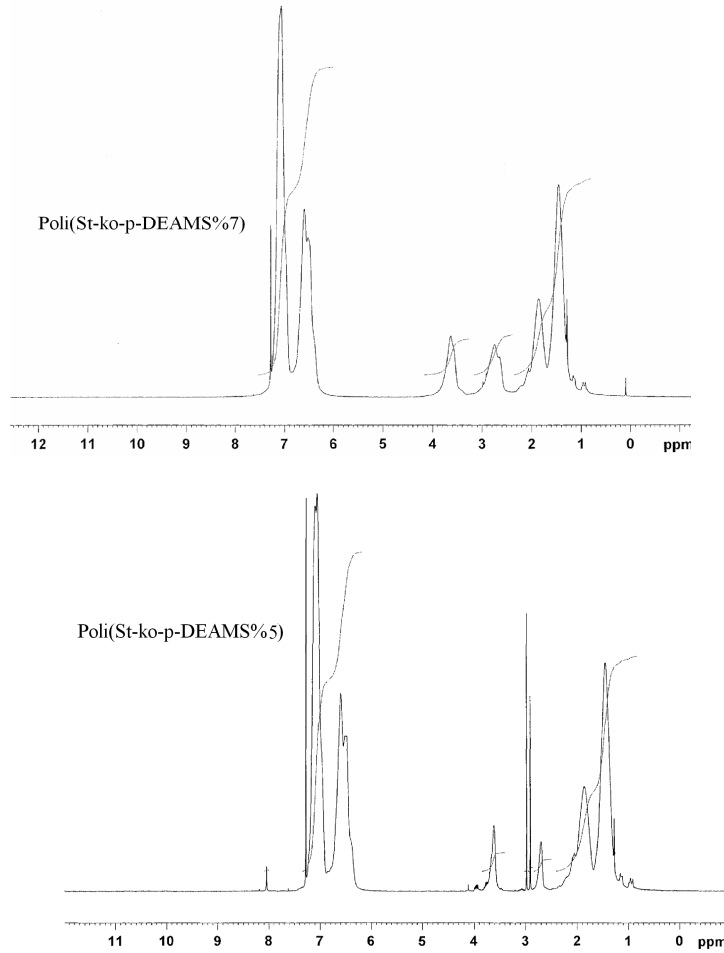
Poli(St-ko-p-DEAMS) kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.22, spektrum değerlendirmesi Tablo 3.12, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3,23 ve spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.13' de verildi.



**Şekil 3.22.** Poli(St-ko-p-DEAMS) kopolimerinin IR spektrumu

**Tablo 3.12.** Poli(St-ko-p-DEAMS) kopolimerinin IR spektrum değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3200-3500	OH gerilmesi
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi



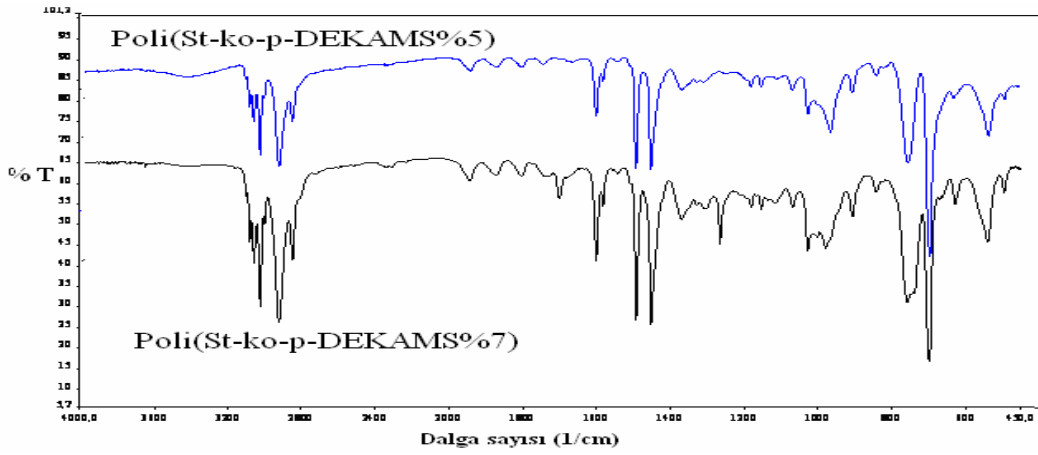
**Şekil 3.23.** Poli(St-ko-p-DEAMS) kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

**Tablo 3.13.** Poli(St-ko-p-DEAMS) kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR değerlendirmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.2-6.3	Aromatik halka protonları
3.7	Halkaya bağlı CH <sub>2</sub> protonları
2.8	Azota bağlı CH <sub>2</sub> protonları
2.0-1.0	Alifatik protonlar

### 3.2.3. Poli (St-ko-p-DEKAMS) Karakterizasyonu

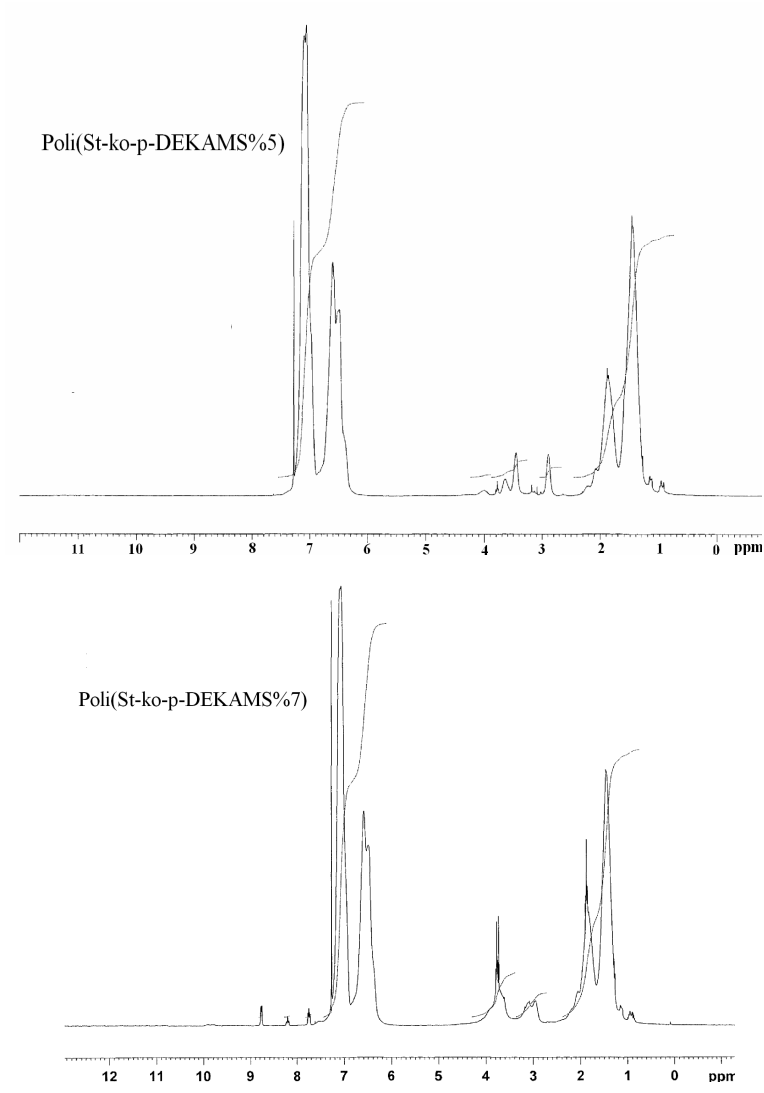
Poli(St-ko-p-DEKAMS) kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.24, spektrum değerlendirmesi Tablo 3.14, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.25 ve spektrum değerlendirmesi Tablo 3.15’ de verildi.



**Şekil 3.24.** Poli(St-ko-p-DEKAMS) polimerinin IR spektrumu

**Tablo 3.14.** Poli(St-ko-p-DEKAMS) polimerinin IR spektrum değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1265	CH <sub>2</sub> Cl deki C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi
629	C-Cl gerilmesi



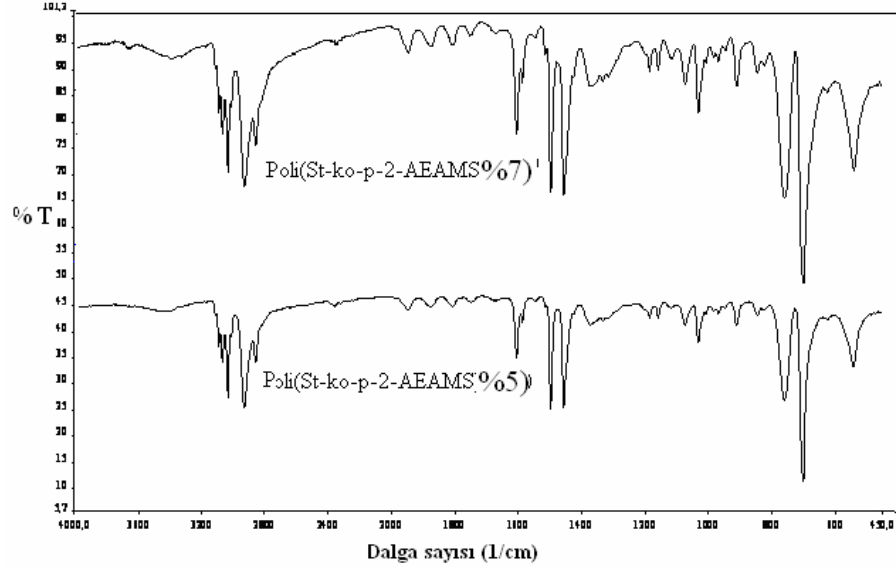
Şekil 3.25. Poli(St-ko-p-DEKAMS) kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Tablo 3.15. Poli(St-ko-p-DEKAMS) kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  değerlendirmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.2-6.3	Aromatik halka protonları
3.8	Halkaya bağlı $\text{CH}_2$ protonları
3.0	Azota bağlı $\text{CH}_2$ protonları
2.0-1.0	Alifatik protonlar

### 3.2.4. Poli (St-ko-p-2-AEAMS) Karekterizasyonu

Şekil 3.26'da Poli(St-ko-p-2-AEAMS) polimerinin IR spektrumu ve Tablo 3.16'da spektrumun değeriendirilmesi görülmektedir



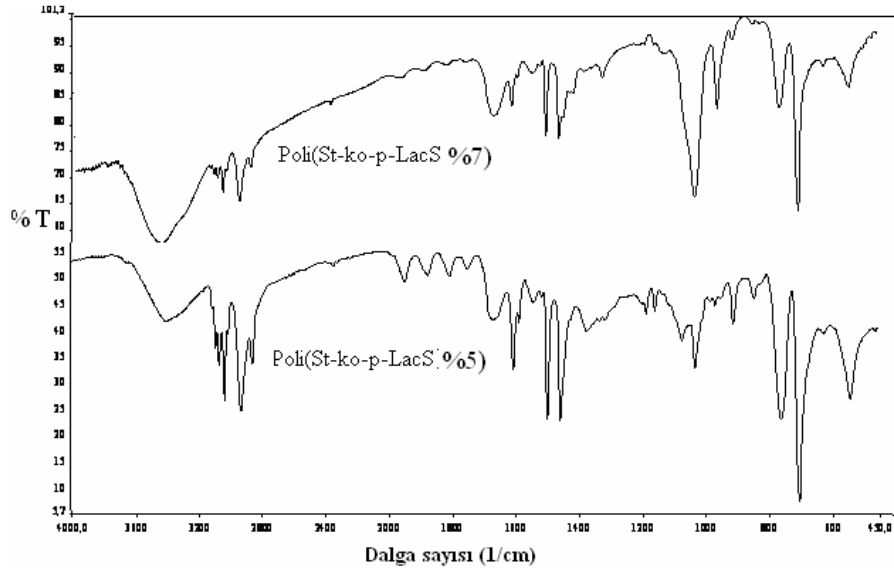
Şekil 3.26. Poli (St-ko-p-2-AEAMS) IR spektrumu

Tablo 3.16. Poli(St-ko-p-2-AEAMS) IR spektrum değeriendirilmesi

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3010-3090	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

### 3.2.5. Poli(St-ko-p-LacS)'ın Karakterizasyonu

Poli(St-ko-p-LacS) polimerinin IR spektrumu Şekil 3.27'de, spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.17'de verildi.



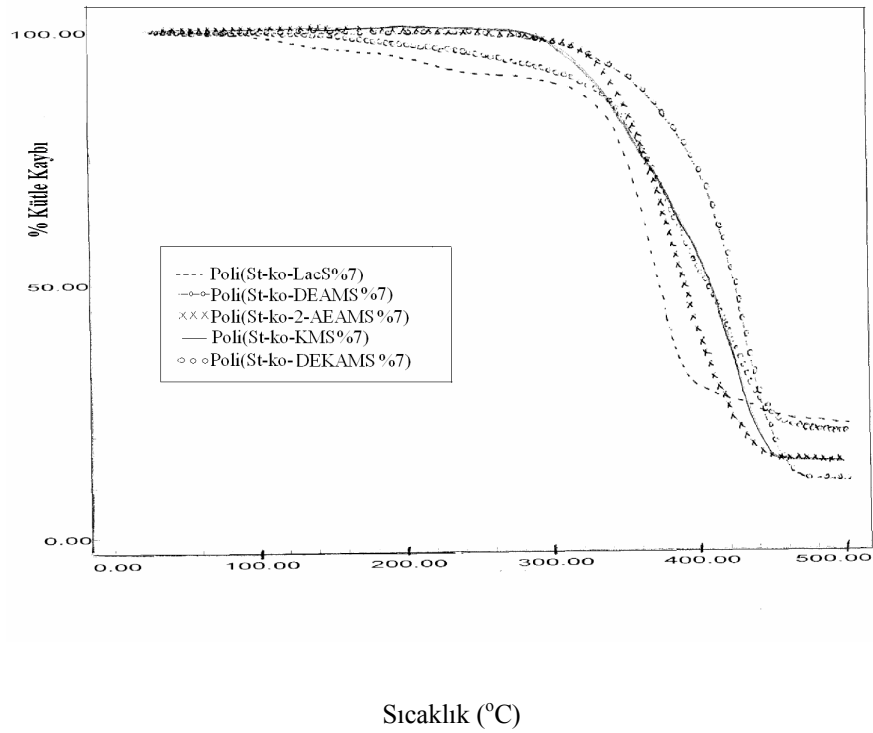
Şekil 3.27. Poli(St-ko-p-LacS) polimerinin IR spektrumu

Tablo 3.17. Poli(St-ko-p-LacS) polimerinin IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3200-3500	OH gerilmesi
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1655	C=O (amitteki) gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

### 3.2.6. Poli(St-ko-p-KMS) Ve Modifiye Edilmiş Kopolimerlerin Termal Özellikleri

Poli(St-ko-p-KMS%7) kopolimerinin ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrileri; Şekil 3.28, değerlendirmesi Tablo 3.18’de Poli(St-ko-p-KMS%5) kopolimerinin ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrileri; Şekil 3.29, değerlendirmesi Tablo 3.19’da verildi.

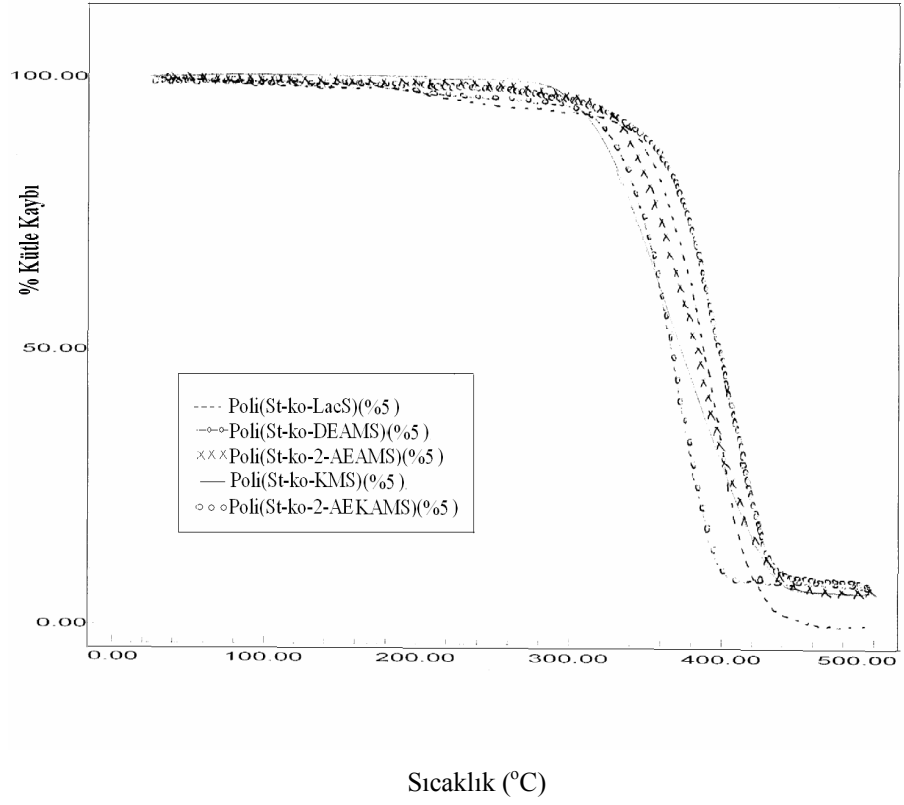


Şekil 3.28. Poli(St-ko-p-KMS%7) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrileri

Tablo 3.18. Poli(St-ko-p-KMS%7) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrilerinin özeti

Polimer	Bozunmaya başlama sıcaklığı(°C)	% 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık(°C)	500 °C’deki % artık
Poli(St-ko-p-KMS%7)	300	420	7
Poli(St-ko-p-DEAMS%7)	300	430	3
Poli(St-ko-p-DEAKS%7)	220	400	10
Poli(St-ko-p-2-AEAMS%7)	300	400	7
Poli(St-ko-p-LacS%7)	200	400	25





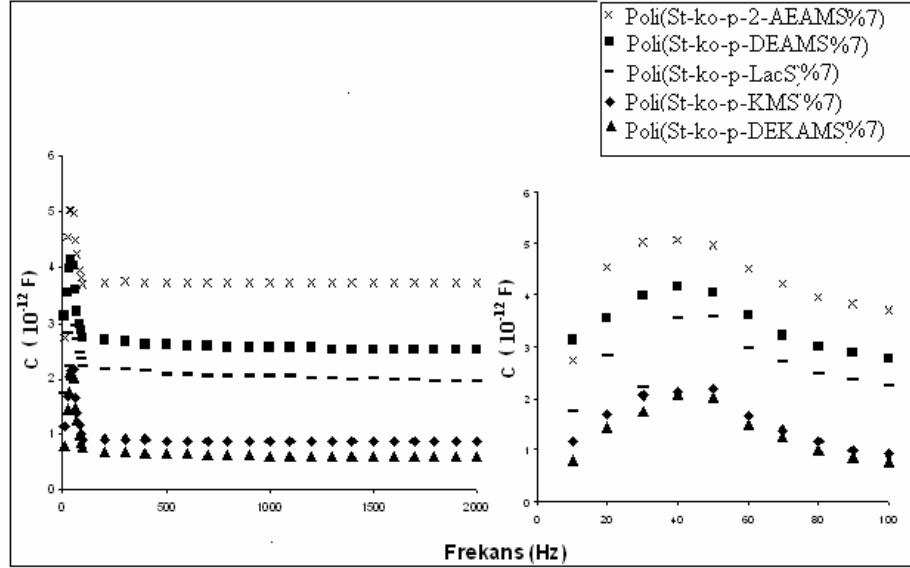
**Şekil 3.29.** Poli(St-ko-p-KMS%5) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrileri

**Tablo 3.19.** Poli(St-ko-p-KMS%5) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrilerinin özeti

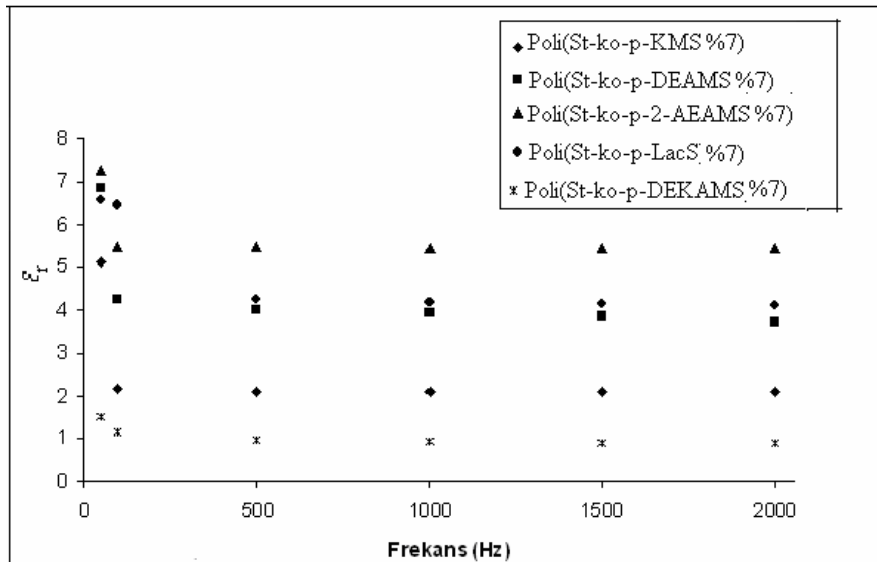
Polimer	Bozunmaya başlama sıcaklığı(°C)	% 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık (°C)	500 °C'deki % artık
Poli(St-ko-p-KMS%5)	280	380	10
Poli(St-ko-p-DEAMS%5)	300	380	12
Poli(St-ko-p-DEAKS%5)	300	400	2
Poli(St-ko-p-2-AEAMS%5)	300	400	10
Poli(St-ko-p-LacS%5)	300	400	12

### 3.2.7. Poli(St-ko-p-KMS%7) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin impedans ölçümleri

Poli(St-ko-p-KMS%7) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin kapasitans değerlerinin frekansla değişimi sırasıyla Şekil 3.30 da, dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi de Şekil 3.31’de gösterilmiştir.



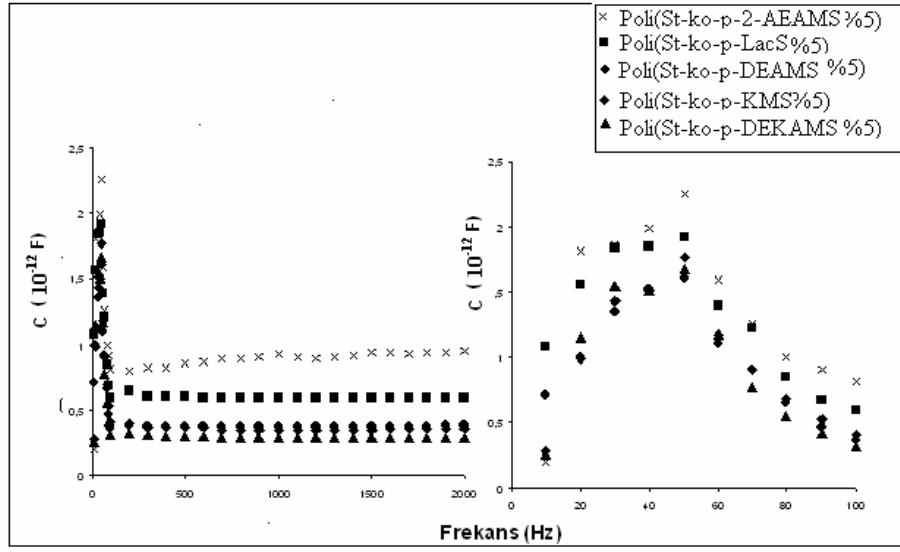
Şekil 3.30. Poli(St-ko-p-KMS%7) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin kapasitans değerlerinin frekansla değişimi



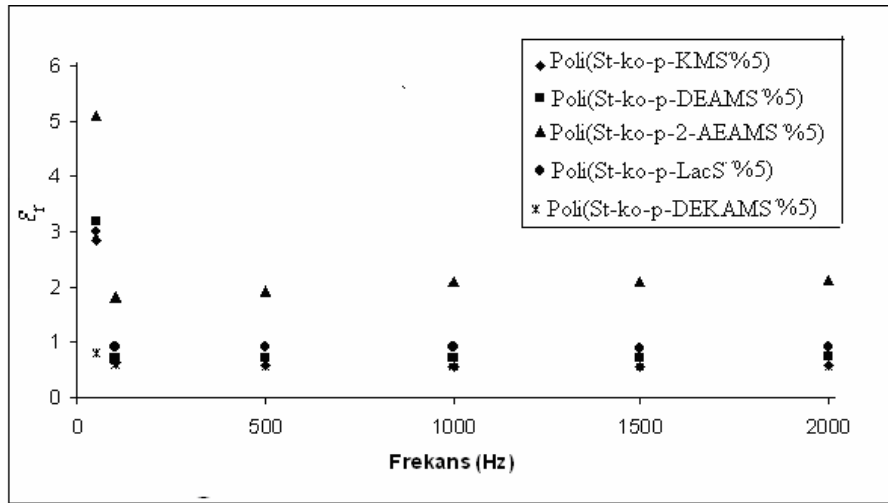
Şekil 3.31. Poli(St-ko-p-KMS) (%7) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

### 3.2.8. Poli(St-ko-p-KMS%5) Ve Modifiye Edilmiş Kopolimerlerin Kapasitans Değerleri ve Dilelektrik Sabitleri

Poli(St-ko-p-KMS%5) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin kapasitans değerlerinin frekansla değişimi Şekil 3.32’de, dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi de Şekil 3.33’de gösterilmiştir.



Şekil 3.32. Poli(St-ko-p-KMS%5) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin kapasitans değerlerinin frekansla değişimi



Şekil 3.33. Poli(St-ko-p-KMS%5) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

#### 4. TARTIŞMA

Poli(St-ko-KMS%25) mikroküreleri süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlandı [33]. Etilenglikoldimetakrilat çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. Dietanolamin, etilendiamin, bromasetilbromür ve D(+)-Glukono-1,5-lakton reaktifleri kullanılarak modifikasyon yapıldı. Böylece farklı özelliklere sahip mikrokürelere elde edildi.

Poli(St-ko-KMS%25)'in IR spektrumunda; 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmesi, 2900-3000  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi, 1726  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O ester gerilmesi, 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmesi, 1492  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H eğilmesi, 1452  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H eğilmesi, 1265  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_2\text{Cl}$ 'deki C-H eğilmesi, 695-836  $\text{cm}^{-1}$  C-H düzlem dışı eğilme titreşimi ve C-Cl gerilmesine ait olan 673'deki omuz yapısı karakterize etmektedir.

Poli(St-ko-DEAMS%25) mikroküreleri literatüre uygun olarak hazırlandı [25]. Poli(St-ko-2-DEAMS%25) mikrokürelere IR spektrumunda; 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH gerilme titreşim pikinin ortaya çıkması ve Poli(St-ko-KMS%25) mikrokürelere IR spektrumunda 1265  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\text{CH}_2\text{Cl}$ 'deki C-H eğilmesine ait olan titreşim pikinin ve 673  $\text{cm}^{-1}$ 'deki omuz şeklinde C-Cl gerilme pikinin kaybolması yapının oluştuğunu gösterdi. Polimer çözünmediği için polimere bağlanan amin miktarının yüzdesi titrasyon yöntemi ile belirlendi. Böylece kopolimer bileşimi belirlendi.

Poli(St-ko-BAS%25) mikrokürelere IR spektrumunda; 591  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-Br gerilme titreşim pikinin ortaya çıkması ve Poli(St-ko-2-DEAMS%25)'nin IR spektrumunda 1726  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C=O gerilme titreşiminin 1730  $\text{cm}^{-1}$ 'e kayması yapının oluştuğunu gösterdi.

Poli(St-ko-2-AEAMS%25) mikrokürelere IR spektrumunda; Poli(St-ko-KMS%25) mikrokürelere IR spektrumunda 1265  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\text{CH}_2\text{Cl}$ 'deki C-H eğilme titreşim pikinin ve 673  $\text{cm}^{-1}$ 'deki omuz şeklindeki C-Cl gerilme pikinin kaybolması ile yapının oluştuğu anlaşıldı.

Poli(St-ko-LacS%25) mikrokürelere IR spektrumunda; 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH gerilme titreşim pikinin Poli(St-ko-AEAMS%25)'e göre artması ve 1665  $\text{cm}^{-1}$ 'de DMF çözücüsünden kaynaklanan C=O gerilme pikinin poli(St-ko-LacS%25)'de 1661  $\text{cm}^{-1}$ 'e kayması ve şiddetlenmesi yapının oluştuğunu gösterir.

Polimerlerin termal davranışları; Poli(St-ko-KMS%25) ve modifiye edilmiş mikrokürelere TGA eğrileri azot atmosferinde 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı ile 500  $^{\circ}\text{C}$  ye kadar ısıtılarak elde edildi. Poli(St-ko-KMS%25), Poli(St-ko-2-DEAMS%25), Poli(St-ko-BAS%25), Poli(St-ko-AEAMS%25) ve Poli(St-ko-LacS%25) mikrokürelere termal bozunma davranışları TGA eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak şekil 3.6'da verildi. Bütün polimerlerin bozunmasının tek kademe olduğu görüldü.

Polimer küreciklerinin boya tutma özelliği incelendi. Boya olarak alizarin sarısı (pH = 7.1) kullanıldı. Boya adsorpsiyonu mg boya/g polimer olarak verildi [32]. Farklı sıcaklıklarda polimerlerin tuttuğu boya miktarı hesaplandı. Sıcaklık arttığında tutulan boya miktarının arttığı belirlendi. Bu sonuç adsorpsiyon türünün belirlenmesinde yol gösterici olarak kullanıldı. Boya tutmuş olan polimer kürecikleri belirli miktar alkolde iki defa yıkandı ve boyanın bir kısmının alkole geçtiği görüldü. UV cihazı ile alkole geçen boya miktarı ölçülerek kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon yüzde olarak hesaplandı. Bütün polimerlerde kimyasal adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyondan daha fazla olduğu görüldü. Ayrıca çalışmada adsorpsiyon kinetiği incelendi [11]. Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir ve adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesinde kullanılır. Elde edilen verilere göre alizarin sarısının polimer mikroküreleri ile adsorpsiyonu ikinci derece kinetik modele uymaktadır. Modelden elde edilen  $q_e$  değerleri deneysel verilere oldukça yakındır.

Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; elektronik, iyonik, moleküler ve polarlanabilirliğin bir sonucudur. Bu özellikler polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapılarıyla ilişkilidir. Polimerlerin morfolojik davranışları teknolojik açıdan son derece önemli olduğu da bir gerçektir. Polimerlerde dielektrik özellikler frekansla değişir. Örneğin seri ve paralel kapasitans, dielektrik sabiti, kondüktans ve admittans gibi parametreler dielektrik parametreleri olarak tanımlananlar arasındadır [35]. Dielektrik deneyleri alternatif (AC) ve doğru akım deneyleriyle (DC) yapılmaktadır. Dielektrik deneyinde AC katı bir malzemeye uygulandığında alternatif bir elektriksel polarlaşma meydana gelir. Kapasitans değerinin ve dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı görülür [5]. Bunun sebebinin polarizasyon etkisi olduğu düşünülebilir. Frekans arttıkça dipollerin etkisi artacağından polarizasyon meydana gelir.

Bu çalışmada, önce 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek gümüş kondaktörler yardımıyla  $C_p$  ve dielektrik sabitleri gibi parametreler ölçüldü.

Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

Burada, C = kapasitans değeri, d = kalınlık, A = etki alanı,  $\epsilon_0$  boşluğun geçirgenliği ve  $\epsilon$  = dielektrik sabitidir.

Dielektrik özellikler Şekil 3.19 'da verilmiştir. Her bir kopolimer için artan frekansla dielektrik sabitinin azaldığı gözlemlendi. Bu, muhtemelen ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif alanda polarlaşma olur. Poli(St-ko-BAS%25) mikrokürelerinin dielektrik sabitinin diğer mikrokürelerden daha fazla

olduğu belirlendi. Bu sonuç Poli(St-ko-BAS%25) yapısındaki  $\alpha$ -bromokarbonil grubunun polarizasyondaki güçlü etkisinin dielektrik sabitini yükseltmesi olarak yorumlanabilir [34].

Farklı oranlarda 4-vinibenzilklorür(p-klormetilstiren) içeren Poli(St-ko-p-KMS) kopolimeri serbest radikal kütle polimerizasyonu ile sentezlendi.<sup>1</sup>H NMR'deki 4.5 ppm bölgesindeki CH<sub>2</sub>Cl proton sinyallerinin integrasyonundan kopolimer bileşimi hesaplandı. Dietanolamin, etilendiamin, tiyonil klorür ve D(+)-Glukono-1,5-lakton reaktifleri kullanılarak modifikasyon yapıldı. Böylece farklı özelliklere sahip kopolimerler elde edildi.

Poli(St-ko-p-KMS) kopolimerinin IR spektrumunda; 3000-3100 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilmesi, 2900-3000 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmesi, 1600 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C=C gerilmesi, 1492 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H eğilmesi, 1452 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H eğilmesi, 1265 cm<sup>-1</sup>'de CH<sub>2</sub>Cl'deki C-H eğilmesi ve 695-836 C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri yapıyı karakterize etmektedir.<sup>1</sup>H-NMR spektumunda; 7.2-6.3 ppm de aromatik halka protonlar, 4.5 ppm de CH<sub>2</sub>Cl protonları ve 2.0-1.0 ppm de görülen alifatik protonlar yapının oluştuğunun önemli bir belirtisidir.

Poli(St-ko-p-DEAMS)'nin IR sepektrumunda; 32000-3500 cm<sup>-1</sup>'de OH gerilme titreşim pikinin ortaya çıkması ve Poli(St-ko-p-KMS)'nin IR spektrumunda 1265 cm<sup>-1</sup>'deki CH<sub>2</sub>Cl'deki C-H eğilmesine ait olan titreşim pikinin kaybolması ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 7.2-6.3 ppm de aromatik halka protonları, 3.7 ppm de halkaya bağlı CH<sub>2</sub> protonları ve 2.8 ppm de azota bağlı CH<sub>2</sub> protonları yapının oluştuğunu gösterdi.

Poli(St-ko-p-DEKAMS) kopolimerinin IR spektrumunda; 32000-3500 cm<sup>-1</sup>'de Poli(St-ko-p-DEAMS)'nin IR sepektrumunda görülen O-H gerilme titreşim pikinin kaybolması, 1265 cm<sup>-1</sup>'de CH<sub>2</sub>Cl'deki C-H eğilme titreşim pikinin ve 629 cm<sup>-1</sup>'de C-Cl gerilme titreşim pikinin ortaya çıkması yapının oluştuğuna dair önemli bir göstergedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 7.2-6.3 ppm de aromatik halka protonları, 3.8 ppm de halkaya bağlı CH<sub>2</sub> protonları ve 3 ppm de azota bağlı CH<sub>2</sub> protonları yapının oluştuğunu gösterdi.

Poli(St-ko-p-2-AEAMS) ve Poli(St-ko-p-LacS) kopolimerleri çözünmediği için yapısı sadece IR ile aydınlatıldı. Poli(St-ko-p-2-AEAMS) kopolimerinin IR spektrumunda; Poli(St-ko-p-KMS) kopolimerinin IR spektrumunda görülen 1265 cm<sup>-1</sup>'de CH<sub>2</sub>Cl'deki C-H eğilme titreşiminin kaybolması yapının oluştuğunu işaret eder.

Poli(St-ko-p-LacS) kopolimerinin IR spektrumunda; 32000-3500 cm<sup>-1</sup>'de OH gerilme titreşim pikinin ve 1655 cm<sup>-1</sup>'de C=O amit pikinin ortaya çıkması yapının oluştuğunu gösterir.

Polimerlerin termal davranışları; Poli(St-ko-p-KMS%10) ve modifiye edilmiş kopolimerlerin TGA eğrileri azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C ye kadar ısıtılarak elde edildi. Poli(St-ko-p-KMS%10), Poli(St-ko-p-2-DEAMS%10), Poli(St-ko-p-2-DEKAMS%10), Poli(St-ko-p-AEAMS%10) ve Poli(St-ko-p-LacS%10) polimerlerinin termal bozunma

davranışları TGA eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak şekil 3.28’de verildi. Poli(St-ko-p-KMS%5), Poli(St-ko-p-DEAMS%5), Poli(St-ko-p-DEKAMS%5), Poli(St-ko-p-2-AEAMS%5) ve Poli(St-ko-p-LacS%5) polimerlerinin termal bozunma davranışları TGA eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak şekil 3.29’da verildi. Bütün polimerlerin bozunmasının tek kademede olduğu görüldü.

Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; Poli(St-ko-p-KMS), Poli(St-ko-p-DEAMS), Poli(St-ko-p-DEKAMS), Poli(St-ko-p-2-AEAMS) ve Poli(St-ko-p-LacS) polimerlerinin farklı frekanslarda kapasitans değerleri ölçüldü ve dielektrik sabitleri hesaplandı. Poli(St-ko-p-2-AEAMS) polimerinin dielektrik sabitinin diğer polimerlerin dielektrik sabitinden fazla olduğu görüldü. Bu sonuç yapıdaki azot gruplarının polarizasyondaki güçlü etkisinin dielektrik sabitini yükseltmesi olarak yorumlanabilir.

## 5. KAYNAKLAR

1. URL, 2008, <http://yararlibilgiler.blogder.com/polimer>
2. Saçak M., Polimer Kimyası 2002, Gazi Kitapevi , Ankara, 525 s.
3. URL, 2008, <http://www.gonulcelen.net/polimer-maddelerin-ozellikleri-yazisi-37300.html>
4. Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992, Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 1170 s.
5. İyibakanlar, G. ve Oktay A., 2007, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 3, 1, 11-19.
6. Ho, Y. S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., 34, 451-465.
7. Wastewater Engineering: Treatment And Reuse, Metcalf & Eddy Inc., N.Y. 2003, 4. Baskı, 1819 s.
8. Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2003, Heavy Metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochem., 39, 179-183,.
9. Başibüyük, M. ve Forster, C. F., 2003, An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system, Process Biochem., 38,1311-1316
10. Chu, H. C. Ve Chen, K. M., 2002, Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, process Bio., 37 , 1129-1134.
11. Vasconcelos, H., Fávere. V., , Gonçalves, N. and Laranjeira, M., 2007, Chitosan modified with reactive blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions, React. Funct.Polym., 67, 1052-1060
12. Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, Biochemical Eng. J., 7, 79-84.
13. Srivatsan, S. G., Vermaa, S., and Parvezb, M., 2002, 4-Vinylbenzyl analogs of adenine and uracil: reactive monomers for nucleobase polymeric resins, Acta Cryst., C58, 378-380
14. Baumann, T. F., Reynolds, J. G and Fox, G.A., 1998, Polymer pendant crown thioethers: synthesis and HgII extraction studies of a novel thiacycrown polymer, Chem. Commun., 1637-1638.



15. Murugan, E. and Gopinath, P., 2007, Synthesis and characterization of novel bead-shaped insoluble polymer-supported tri-site phase transfer catalyst and its efficiency in N-alkylation of pyrrole, *Appl. Catalys. A: General* 319, 72–80.
16. Lin, T. S., Cheng, L. Y., Hsiao, C.C., Arnold C. and Yang, M., 2005, Percolated network of polystyrene surface grafted multi-walled carbon nanotubes in polymer thin films, *Mater. Chem. Phys.*, 94, 438–443.
17. Martí'na, C, Hunt, B.J., Ebdon J.R., Ronda J.C. and Ca'diz V., 2006, Synthesis, crosslinking and flame retardance of polymers of boron-containing difunctional styrenic monomers, *React. Funct.Polym.*, 66, 1047–1054.
18. Qu, R. Wang, C., Ji, C., Sun C., Sun, X. Cheng, G. J., 2005, Preparation, characterization, and metal binding behavior of novel chelating resins containing sulfur and polyamine, *Appl. Polym. Sci.*, 95, 1558–1565.
19. Nonaka, T., Noda, E. and Kurihara, S., 2000, Preparation of superabsorbent polymer hydrogels from trialkyl-4-vinylbenzyl phosphonium chloride–acrylamide–methylenebisacrylamide terpolymers and their properties, *J.Appl.Polym. Sci.*, 77, 1077–1086
20. Gusarova, N. K., Kuimov, V. A., Malysheva, S. F., Sukhov, B. G. and Trofimov, B. A., 2006, Chemoselective reaction of red phosphorus with 4-vinylbenzyl chloride: A Convenient Route to tris(4- vinylbenzyl)phosphine oxide, *Russ. J. General Chem.*, 76(2) 325-326.
21. Acatay K., Şimşek, E., Akel, M. ve Menceloğlu, Y. Z., Electrospinning of low surface energy quaternary ammonium salt containing polymers and their antibacterial activity , *Sabancı Üniversitesi*, 97-106.
22. Baumann, T. F., Reynolds, J. G and Fox, G.A., 1998, Polymer pendant crown thioethers: synthesis and HgII extraction studies of a novel thiacrown polymer, *Chem. Commun.*, 1637-1638.
23. Gong, M.S. and Lee, C.W., 2002, Humidity-sensitive properties of gel polyelectrolyte based on cross-linked copolymers containing both ammonium salt and amine function, *Mater. Chem. Phys.* 77, 719–725.
24. Lee, C.W., Kim, Y., Joo, S.W. and Gong, M.S., 2003, Resistive humidity sensor using polyelectrolytes based on new-type mutually cross-linkable copolymers, *Sensors and Actuators* , B,88.
25. Tefanec, D.S. and Krajnc, P., 2005, 4-Vinylbenzyl chloride based porous spherical polymer supports derived from water-in-oil-in-water emulsions, *React. Funct. Polym.*, 65, 37–45.
26. Endo, K. and Senoo K., 1999, Syndiospecific copolymerization of styrene with styrene

- macromonomer bearing terminal styryl group by CpTiCl<sub>3</sub>-methylaluminoxane catalyst, *Polymer*, 40, 5577-5980 .
27. Xu, F. J., Kang E. T. and Neoh K.G., 2005, UV-Induced coupling of 4-Vinylbenzyl chloride on hydrogen-terminated Si(100) surfaces for the preparation of well-defined polymer-Si hybrids via surface-initiated ATRP, *Macromolecules*, 38, 1573-1580.
  28. Gaynor S, Edelman S, and Matyjaszewski K., 1996, Synthesis of branched and hyperbranched polystyrenes, *Macromolecules*, 29, 1079-1081.
  29. Jermakowicz, D., 2005, Preparation, characterisation and sorptive properties towards noble metals of the resins from poly(vinylbenzyl chloride) copolymers, *Reaktive & Functional Polymers*, 62, 115-118.
  30. Tang, H., Tang J., Ding, S., Radosz, M. and Shen Y., 2005, Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids, *J. Appl. Polym. Sci.*, 95, 1558-1565.
  31. Qu, R. Wang, C., Ji, C., Sun C., Sun, X. Cheng, G. J., 2005, Preparation, characterization, and metal binding behavior of novel chelating resins containing sulfur and polyamine, *Appl. Polym. Sci.*, 95, 1558-1565.
  32. Temuz M.M, Coşkun M., Ölçücü, A., 2007, Synthesis graft copolymers of cellulose with 4-acryloylmorpholine, 2-methacrylamidopyridine and N-phenylmethacrylamine, and determination of some sorption properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, A: 44, 947-952.
  33. Maler S., Kavaklı, C., Tuncel, A. and Salih, B., 2005, Selective adsorption, pre-concentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Hg(II) and Cr(III) using 1,5,9,13-tetrahydrocyclohexadecane-3,11-diol anchored poly(pchloromethyl styrene ethylene glycol dimethacrylate) microbeads, *Analytica Chimica Acta*, 550, 24-32.
  34. Seven P., Coşkun M. and Demirelli K., 2008, Synthesis and characterization of two-armed graft copolymers prepared with acrylate and methacrylate using atom transfer radical polymerization, *Reaktive & Functional Polymers*, 68, 922-930
  35. Coşkun M.F., 2008 'Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metoduyla Amfifilik Karakterde Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu', Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

## ÖZGEÇMİŐ

1982 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nden mezun oldum ve aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladım. 2008 bahar döneminde çalışmalarımı tamamladım.