



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEL LİSANS PROGRAMI

**BAZI ISLANABİLİR AKRİLİK POLİMERLERİN ÜRETİM VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Said ATEŞ

Prof. Dr. Cemil ALKAN

TOKAT-2024



Bu tez çalışması; Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı SAN-TEZ projesi ve Aksa Akrilik Kimya A.Ş firması tarafından 0019. STZ.2013-1 numaralı projesiyle desteklenmiştir.

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Cemil Alkan danışmanlığında hazırlamış olduğum “Bazı Islanabilir Akrilik Polimerlerin Üretim ve Karakterizasyonu” adlı Yüksek Lisans tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

20/08/2024

Said Ateş



ÖZET

BAZI ISLANABİLİR AKRİLİK POLİMERLERİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU

Ateş, Said

Yüksek Lisans, Kimya Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cemil Alkan

Ağustos 2024, xiv + 75 sayfa

Poli(akrilonitril) [P(AN)], uygun fiyatlı olması, doğal yünün özellikleri taşıması, kimyasal dayanıklılığı, polar maddelerle uyumlu oluşu ve gaz geçirgenliğinin düşük olması gibi niteliklerinden ötürü tekstil alanında sıkça tercih edilmektedir. Fakat P(AN) polimerlerin kırılkan ve eriyik halde işlenebilirliğinin zor olması, hidrofobik özelliği, lifler arası zayıf elektrostatik etkileşimler ve lif molekülleri arası etkin çekim kuvvetleri nedeniyle zayıf ıslanabilirlik, ıslanabilirlikle irintili düşük renk tutma özelliği ve uzun süre UV ışına maruz kalması durumunda renk değiştirme gibi zayıf özelliklerin iyileştirilmesi gerekmektedir. Akrilik lifler özellikleri, %5-15 aralığında komonomer eklenerek üretilmesiyle geliştirilmektedir. Bu çalışmada akrilonitril ile hidrofilik özelliği akrilonitrilden yüksek olan vinil asetat monomeri ile belirli bir oranında kopolimerleştirilmiş ve Pt katalizörü ile H₂ gazı ile indirgenmiştir. Üretilen kopolimerlerin yapısal karakteristiği, molekül ağırlık ve dağılımı, termal dayanım, parçacık büyüklüğü, temas açıları ve yüzey serbest enerjileri, mekanik özellikleri P(AN) polimeriyle kıyaslanarak incelenmiştir. Islanabilirliğin sentezlenen ve indirgenen kopolimerlerde hidrofilik grupların varlığında arttığı tespit edilmiştir. Dönel buharlaştırıcı cihazında film halinde kaplanan polimerlerin, mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan çentme yönteminde önemli bir değişim saptanmamıştır. Isıl gravimetrik yöntemler ile üretilen polimerlerin, termal dayanımının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışma neticesinde P(AN) polimerinin hidrofilik grupların varlığında ıslanabilirlik özellikleri gelişmiş akrilik lif üretilebileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akrilik ko-polimer, Poli(akrilonitril), Islanabilirlik, İndirgeme.

ABSTRACT

MANUFACTURE AND CHARACTERIZATION OF SOME WETTABLE ACRYLIC POLYMERS

Ateş, Said

Master's Thesis, Department Of Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Cemil Alkan

August 2024, xiv + 75 pages

Poly(acrylonitrile) [P(AN)] is frequently preferred in the textile sector due to its qualities such as being affordable, having the properties of natural wool, chemical resistance, compatibility with polar substances and low gas permeability. However, poor properties such as brittleness and difficulty in melt processing of P(AN) polymers, hydrophobic properties, weak electrostatic interactions between fibers and effective attraction forces between fiber molecules, poor wettability, low color retention associated with wettability, and color change upon long-term exposure to UV light need to be improved. The properties of acrylic fibers are improved by adding 5-15% comonomer. In this study, acrylonitrile was copolymerized with vinyl acetate monomer, which has higher hydrophilicity than acrylonitrile, at a certain ratio and reduced with H₂ gas using Pt catalyst. The structural characteristics, molecular weight and distribution, thermal resistance, particle size, contact angles and surface free energies, and mechanical properties of the produced copolymers were investigated by comparing them with the P(AN) polymer. It was found that wettability increased in the presence of hydrophilic groups in the synthesized and reduced copolymers. No significant change was detected in the indentation method used to determine the mechanical properties of the polymers coated in the rotary evaporator device. It has been determined that polymers produced by thermal gravimetric methods have high thermal resistance. As a result of the study, it was shown that acrylic fiber with improved wettability properties could be produced in the presence of hydrophilic groups of P(AN) polymer.

Keywords: Acrylic co-polymer, Poly(acrylonitrile), Wettability, Reduction.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının yapımı ve tamamlamasında büyük emekleri bulunan, çalışmaya yol gösterilmesinde, araştırmasında ve yürütülmesinde bilgilerini paylaşan ve her hususta desteğini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Cemil Alkan'a (Gaziosmanpaşa Üniversitesi) teşekkürü bir borç bilirim.

Bu projenin bursiyeri olarak çalışmalarında desteklerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Derya Kahraman Döğüşcü'ye minnetarım. Projedeki çalışma arkadaşım Yasemin Damlıoğlu ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Polimer Sentez ve Araştırma Laboratuvarı'ndaki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

0019.STZ.2013-1 numaralı "Akrilik Liflerin Islanabilirliğinin Artırılması" isimli SAN-TEZ projesinin bir bölümünü oluşturması sebebiyle çalışmamı destekleyen Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı ve AKSA Akrilik Kimya AŞ firmasına katkılarından ve burs desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarındaki termogravimetrik analizlerini yapılmasında yardımları bulunan Prof. Dr. Ahmet Karadağ ve Doç. Dr. Hüseyin Akbaş(Gaziosmanpaşa Üniversitesi)'a, nanoindentasyon analizlerimi yapan Doç. Dr. Osman Şahin'e (Mustafa Kemal Üniversitesi) katkıları nedeniyle teşekkür ederim.

Desteğini benden esirgemeyen eşim Songül Yenici Ateş'e teşekkür ederim.

20/08/2024

Said Ateş

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Polimer	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.2.1. Doğada bulunma	3
2.2.2. Zincir yapısı.....	4
2.2.3. Monomer yapısı.....	5
2.2.4. Sentez yöntemi	6
2.2.5. Kimyasal bileşenleri	6
2.2.6. Isıya karşı davranış	7
2.2.7. Mekanik özellikler.....	7
2.3. Tekstil Lifleri	8
2.4. Sentetik Lifler	10
2.4.1. Yaş lif çekim yöntemi	10
2.4.2. Kuru lif çekim yöntemi	11
2.4.3. Eriyikten lif çekme yöntemi	11
2.5. Tekstil Liflerin Özellikleri	12
2.5.1. Uzunluk	12
2.5.2. İncelik.....	13
2.5.3. Mukavemet.....	13
2.5.4. Eğrilme kabiliyeti	13
2.5.5. Uzama ve esneklik	14
2.5.6. Yoğunluk.....	14
2.5.7. Isıdan etkilenme	14
2.5.8. Elektriklenme	15
2.5.9. Işıktan etkilenme	15

2.5.10.	Kimyasal reaktiflerden etkilenme	15
2.5.11.	Nem çekme.....	16
2.6.	Sentetik Liflerin Modifikasyonu	16
2.6.1.	Fiziksel modifikasyon	16
2.6.2.	Biyolojik modifikasyon.....	16
2.6.3.	Kimyasal modifikasyon.....	17
2.7.	Akrilik Lif (Poliakrilonitril lif).....	17
2.8.	Akrilik Liflerin Özellikleri	19
2.9.	Akrilik Liflerin Kullanım Alanları.....	21
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1.	Çalışmanın Amacı	21
3.2.	Deneyisel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	22
3.2.1.	Monomerler	22
3.2.2.	Başlatıcılar.....	23
3.2.3.	EDTA	24
3.2.4.	Solvent.....	25
3.2.5.	İndirgeyici ajan.....	26
3.2.6.	Katalizör	26
3.3.	Metot.....	27
3.4.	Karakterizasyon	29
3.4.1.	FT-IR spektroskopisi.....	29
3.4.2.	GPC	29
3.4.3.	PSD.....	30
3.4.4.	TGA.....	31
3.4.5.	Film haline getirme (kaplama)	31
3.4.6.	Temas açısı	32
3.4.7.	Yüzey serbest enerjisi.....	33
3.4.8.	Nanoindentasyon	35
4.	BULGULAR.....	40
4.1.	FT-IR Analizleri	40
4.1.1.	P(AN) ve AN monomeri FT-IR analizi.....	40
4.1.2.	P-(AN-ko-VA) Ko-polimerlerinin FT-IR Analizleri	42
4.2.	GPC Analizleri.....	44
4.2.1.	P(AN) Polimerinin GPC Analizi	45
4.2.2.	P-(AN-ko-VA) Ko-polimerleri GPC Analizleri.....	46

4.3. PSD Analizleri	48
4.3.1. P(AN) Polimerinin PSD Analizi	48
4.3.2. P-(AN-ko-VA) Ko-polimerlerinin PSD Analizi	49
4.4. TGA Analizleri	50
4.4.1. P(AN) Polimerinin TGA Değerlendirmeleri	51
4.4.2. P-(AN-ko-VA) Ko-polimerinin TGA Değerlendirmeleri	52
4.5. Temas Açısı Ölçümleri.....	53
4.5.1. P(AN) Polimerinin Temas Açısı Ölçümü	53
4.5.2. P-(AN-ko-VA) Ko-polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri	55
4.6. Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri.....	59
4.6.1. P(AN)'ın Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri	60
4.6.2. P-(AN-ko-VA) Ko-polimerlerinin Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri.....	60
4.7. Mekanik Analizler	64
4.7.1. P(AN)'ın mekanik analizi	64
4.7.2. P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin mekanik analizi	64
5. SONUÇLAR	67
KAYNAKÇA	70
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
γ_{sg}	Katı/gaz fazlar arası yüzey gerilimi
γ_{sl}	Katı/sıvı fazlar arası yüzey gerilimi
γ_{lg}	Sıvı/gaz fazlar arası yüzey gerilimi
θ	Temas açısı
γ_I, γ_S	Sıvı, katı yüzey serbest enerjileri
γ_I^p, γ_S^p	Sıvı, katı polar terimi
γ_I^d, γ_S^d	Sıvı, katı dağılım bileşenleri
γ_S^+, γ_I^+	Sıvı, katı elektron-alıcı terimleri
γ_S^-, γ_I^-	Sıvı, katının elektron-verici terimleri
$\gamma_I^{LW}, \gamma_S^{LW}$	Sıvı, katının Lifshitz van der Waals terimleri
H	Sertlik
P	Uygulanan yük
A	Uç tarafından açılan yüzeyin alanı
E	Elastik modül
h_c	Yüklemeye altındaki kontak derinlik
h_s	Yüzeyin elastik yer değiştirmesi
h_{min}	Minimum derinlik
h_{max}	Maksimum derinlik
ε	Geometrik faktör
a	Uç-numune arasındaki kontak alanının yarıçapı
S	Kontak kalınlık
h_f	Yükün tamamen geri kaldırılmasından sonra, numunenin elastik geri kazanımından dolayı geride kalan izin son derinlik

Kısıtlama	Açıklama
AA	Akrilik asit
MA	Metakrilik asit
2-HEA	2-Hidroksil etil akrilat
2-HEMA	2-Hidroksi etil metakrilat
VA	Vinil asetat
İA	İtakonik asit
PEGMEA	Poli-(etilen glikol) metil eter akrilat
PEGMEMA	Poli-(etilen glikol) metil metakrilat
DMF	Dimetil formamid
DMAc	Dimetil asetamid
APS	Amoyum persülfat
MBS	Sodyum metabisülfat
AN	Akrilonitril
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
P(AN-ko-VA)	Poli(akrilonitril-ko-vinil asetat)
$\overline{M}_n$	Sayıca ortalama mol kütlesi
$\overline{M}_w$	Kütlece ortalama mol kütlesi
HI	Heterojenlik indeksi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Sayfa
Şekil 2.1. Polimerlerin zincir yapısına göre sınıflandırma.....	5
Şekil 2.2. Ko-polimerlerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.3. Polimerlerin ısıya karşı davranışlarına göre sınıflandırılması	7
Şekil 2.4. Tekstil liflerinin sınıflandırılması.....	9
Şekil 2.5. Yaş lif çekim yöntemi.....	10
Şekil 2.6. Kuru lif çekim yöntemi	11
Şekil 2.7. Eriyikten lif çekim yöntemi	12
Şekil 2.8. Akrilik lif üretim proses şeması	17
Şekil 2.9. Akrilik lif üretim şeması	19
Şekil 3.1. Başlatıcıların (redoks) bozunması ile oluşan serbest radikal mekanizmaları	23
Şekil 3.2. Fe^{+3} katyonu ile EDTA'nın oluşturduğu (FeY^-) kompleks yapısı	24
Şekil 3.3. Katalitik hidrojenasyon reaksiyon basamakları	26
Şekil 3.4. Polimer sentezi için kurulan düzenek	27
Şekil 3.5. P-(AN-ko-VA) polimerinin hidrojenasyonu düzeneği	28
Şekil 3.6. Sıvı/katı/gaz temas açıları	32
Şekil 3.7. Sıvıların temas açısına bağlı olarak hidrofilik-hidrofobik davranışları	33
Şekil 3.8. a) Ucun numune yüzeyinde oluşturduğu çentme deformasyon b) Deformasyonla DDÇ testinden alınan ($P - h$) eğrisi şeması	39
Şekil 3.9. (Devam) a) Ucun numune yüzeyinde oluşturduğu çentme deformasyon b) Deformasyonla DDÇ testinden alınan ($P - h$) eğrisi şeması	39
Şekil 4.1. AN monomeri ve P(AN) polimerinin FT-IR spektrumları.....	41
Şekil 4.2. AN ve VA monomerleri ile P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.3. P(AN) polimerinin GPC grafiği	45
Şekil 4.4. P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin GPC grafiği.....	46
Şekil 4.5. P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin H ₂ ve Pt katalizörlü indirgenme (25°C-30dk) sonrası alınan GPC kromatogramı.....	47
Şekil 4.6. P(AN) polimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi.....	49
Şekil 4.7. P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi	50
Şekil 4.8. P(AN) polimerinin termogram eğrisi	51
Şekil 4.9. P-(AN-ko-VA) (%92,50%7,50) ko-polimerin termogram eğrisi	52
Şekil 4.10. Döner kaplama cihazıyla elde edilen cam yüzeye kaplama.....	53
Şekil 4.11. P(AN) polimerine ait temas açısı görseli	54
Şekil 4.12. P(AN) polimerine ait temas açısı değerinin zamana bağlı değişimi	55
Şekil 4.13. P-(AN-ko-VA) (%92.50%7.50) ko-polimerine ait temas açısı görüntüsü	55
Şekil 4.14. P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin temas açısı değerinin zamana bağlı değişimi	56

Şekil 4.15. P-(AN-ko-VA) ko-polimerin indirgeme sonrasında temas açısı değerleri görüntüleri	57
Şekil 4.16. P-(AN-ko-VA) ko-polimerin 35 °C’de 30 dakika indirgeme ko-polimerinin temas açısı değerleri zamana bağlı değişimi	59



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Sayfa
Çizelge 3.1. Çalışılan monomerlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	22
Çizelge 3.2. DMAc solventinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	25
Çizelge 3.3. Kullanılan monomerler ve monomerlerin kütleyle yüzde bileşim oranları	28
Çizelge 3.4. Temas açısı değeri kullanarak serbest yüzey enerjisinin belirlenmesinde kullanılan formüller.....	34
Çizelge 3.5. Referans sıvılara ait yüzey serbest enerjisi değerleri	35
Çizelge 4.1. AN monomeri ve P(AN) polimerinin FT-IR analizi	41
Çizelge 4.2. AN ve VA monomeri ile P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin FT-IR spektroskopisi analizi	44
Çizelge 4.3. P(AN) polimerinin molekül kütlesi dağılımı analizi.....	45
Çizelge 4.4. P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin kütlesi dağılımı analizi	46
Çizelge 4.5. P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin H ₂ ve Pt katalizörlü indirgeme sonrası alınan GPC sonuçları	48
Çizelge 4.6. P(AN) polimerinin parçacık büyüklük dağılımı analizi.....	49
Çizelge 4.7. P-(AN-ko-VA) ko-polimerlerinin parçacık boyut dağılımı analizi.....	50
Çizelge 4.8. P(AN) polimerlerinin termogravimertik analiz sonuçları	51
Çizelge 4.9. P-(AN-ko-VA) (%92,50-%7,50) ko-polimerin termogravimertik analiz verileri	52
Çizelge 4.10. P(AN) polimerinin temas açıları	54
Çizelge 4.11. P-(AN-ko-VA) (%92.50%7.50) ko-polimerine ait temas açıları.....	56
Çizelge 4.12. P-(AN-ko-VA) ko-polimerin indirgeme sonrasında temas açısı değerleri.....	57
Çizelge 4.13. P(AN) polimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri.....	60
Çizelge 4.14. P-(AN-ko-VA)(%92.50-7.50) ko-polimerlerinin polimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri.....	61
Çizelge 4.15. P-(AN-ko-VA) ko-polimerin H ₂ gazı ve Pt katalizörü ile indirgeme sonrasında yüzey serbest enerji değerleri	62
Çizelge 4.16. P(AN) homopolimerinin DDÇ analiz verileri.....	64
Çizelge 4.17.P-(AN-ko-VA) (%92.50-7.50) ko-polimerinin DDÇ analizi sonuçları.....	65
Çizelge 4.18. P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin indirgenme polimerinin DDÇ analizi sonuçları	65

1. GİRİŞ

Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı SAN-TEZ projesi kapsamında desteklenen “Bazı Islanabilir Akrilik Polimerlerin Üretim ve Karakterizasyonu” isimli projenin bir bölümünü oluşturan bu çalışmada AKSA Akrilik Kimya San. A.Ş.’nin üretmekte olduğu akrilik lifin ıslanabilirliğini özelliklerinin arttırılması amacıyla vinil asetat (VA) monomeri kullanılarak akrilik ko-polimer üretilmiş ve üretilen ko-polimer, H₂ gazı ile metal katalizör kullanarak indirgenmiş, ıslanabilirliği arttırılmış akrilik polimer üretimi gerçekleştirilmiştir.

Akrilik lif ilk olarak Almanya’da keşfedilmiş ve 20.yüzyılın sonlarına doğru, doğal yün ile benzer özellikler gösterdiğinden, yüne göre daha kolay ulaşılabilir ve ucuz olduğundan tercih edilmiş ve endüstriyel olarak gelişme göstermiştir (Kadolph, S.J, 1993; Bozdoğan, F., 1995). Üretilen ilk liflere suni ipek olarak piyasaya sürülmüştür. Makro molekül fikrinin benimsenmesi ile vinil polimerlerden sentetik ipliklerin üretilmesi, naylon ve poliester buluşları yapılmıştır. İlk nesil önemli sentetik lif; akrilik ve polipropilen lifleridir (J.W.S. Hearle, 2001). BISFA (Uluslararası Sentetik Elyaf Standardizasyon Bürosu)’nun; kimyasal molekül yapısında minimum %85 oranında akrilonitril ihtiva eden elyafların nitelendirilmesi akrilik elyafıdır. Akrilik liflerin kırılma, sertlik, nem çekme (ıslanabilirlik) gibi bazı önemli özelliklerinde dezavantajları bulunmaktadır. Akrilik elyafların dezavantaj yönlerinin iyileştirilmesi için farklı monomerler düşük oranlarda akrilik polimer yapısına eklenerek çeşitli akrilonitril ko-polimerler üretim çalışmaları yürütülmüştür. Akrilik liflerin özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılan sentez dışındaki diğer yöntemler ise; kimyasal, biyolojik modifikasyonlar ve yüzey modifikasyon teknikleridir.

Akrilik lif yapısında kristalik bölgelerin fazla olması, lifin hidrofilik moleküller etkileşimini azaltmakta ve ıslanabilirliğini düşürmektedir. Islanabilirlik özelliğinin yeterli seviyede olması lifin boyanması ve mekanik olarak çekilebilmesi için gerekli bir parametredir. Lifin nem çekme kapasitenin artması, lifin mekanik özelliklerinde negatif yönde değişimlere neden olacağından, lifin yapısal özelliklerinde fazla değişikliğe neden olmadan kontrollü olarak nem çekme kapasitenin arttırılması önem arz etmektedir. SANTEZ projesi kapsamında; VA, akrilik asit (AA), metakrilik asit (MA), 2-hidroksi etil

akrilat (HEA), 2-hidroksi etil metakrilat (HEMA) monomerlerinin (Kahraman Döğüşçü, 2016) ve poli-(etilen glikol) metileter akrilat (PEGMEA), itakonik asit (İA), poli-(etilen glikol) metileter metakrilat (PEGMEMA) (Damlıoğlu, 2018) değişik komonomer oranlarında polimer sentezleri yapılarak ıslanabilirlik özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır.

Yapılan çalışmada SAN-TEZ projesi kapsamında yapılan çalışmalarda sentezlenen P-(AN-ko-VA) (Kahraman Döğüşçü, 2016) indirgenme tepkilerini için sentezlenmiş, H₂ gazı ile Pt katalizörlüğünde indirgenme (hidrojenasyon) tepkimeleri sıcaklığa ve zamana bağlı olarak incelenmiştir. Üretilen ko-polimer ve indirgenme sonucu elde edilen ko-polimer numuneleri, molekül yapısı karakterizasyonu, parçacık büyüklüğü, molekül ağırlığı dağılımı, ısı(termal) dayanımı, film olarak kaplandıktan sonraki temas açıları, yüzey serbest enerjileri ve mekanik kabiliyetleri tespit edilmiştir. Çalışmada üretilen ko-polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için P(AN) homopolimeri de üretilmiştir.

2. KURUMSAL TEMELLER

2.1.Polimer

Polimer, monomer olarak adlandırılan, aynı veya farklı türde çok sayıda küçük molekülün, kimyasal bağlar bağlanarak oluşturdukları, yüksek molekül ağırlıklı makromoleküllerdir. Polimerler, tek tip monomer içerebileceği gibi farklı monomerlerde içerebilmektedir. Oluşan polimerlerin, molekül yapıları, molekül ağırlıkları, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık gösterebilmektedir. Polimerleri oluşturan moleküllere bağlı olarak kimyasal reaksiyonlara yatkınlık söz konusu olabilmektedir. Yapısal özelliklerine göre plastik, kauçuk, iplik ve reçine olarak sınıflandırılmaktadır.

2.2.Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, doğada bulunma şekli, monomer ve zincir yapıları, kimyasal bileşimi, molekül ağırlığı, kristalite derecesi ve termal davranışları göre sınıflandırılarak incelenebilmektedir.

2.2.1. Doğada bulunma

Doğal polimerler: Bitkisel ve hayvansal gibi doğal kaynaklardan elde edilen polimerler, doğal polimer olarak sınıflandırılmaktadır. Doğal polimerlere; yün, selüloz, protein örnek verilebilir. Doğal polimerler zamanla biyolojik olarak bozulmaya uğradıkları için biyopolimer olarak adlandırılmaktadır.

Yarı sentetik polimerler: Doğal polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile yapılan kimyasal modifikasyonlar sonrasında elde edilen makromoleküller , yarı sentetik polimer sınıfındadır. Yarı sentetik polimerlere; epoksileştirilmiş doğal kauçuk ve karboksimetil selüloz örnek verilebilir.

Sentetik polimerler: Doğal olarak bulunmayan, tamamen kimyasal yöntemler ile sentezlenen polimerler, sentetik polimer olarak sınıflandırılmaktadır. Sentetik polimerlere; polietilen, polipropilen, naylon, akrilik polimerler örnek olarak verilebilir (Anonim, 2024).

2.2.2. Zincir yapısı

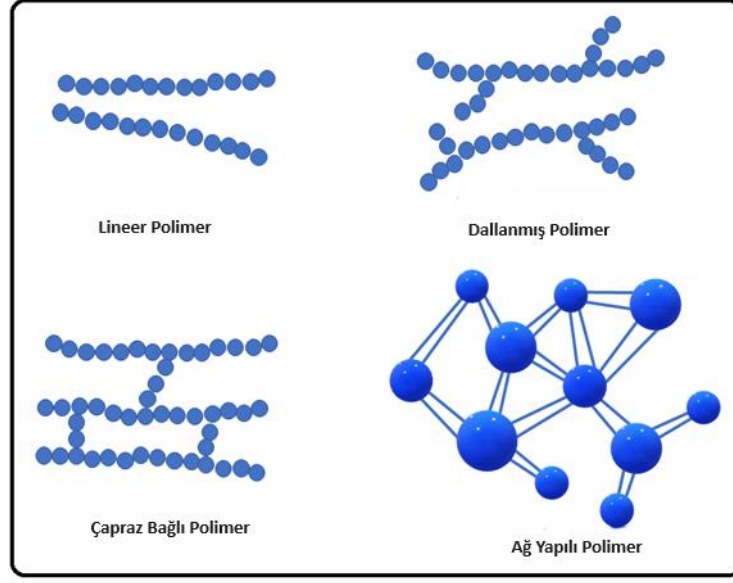
Lineer Polimerler: Tek tip monomer içeren, molekül zinciri doğrusal bir düzende dizilmiş homopolimerlerdir.

Dallanmış Polimer: Doğrusal bir düzende sıralanan ve dallanma noktalarının kimyasal olarak fazla fark yaratmadığı sınıflandırmadır. Dallanmaya neden olan moleküllerin yapısı, polimer zincirine farklı özellikler kazandırabilmektedir.

Çapraz bağlı polimerler: Dallanma noktasına neden olan moleküllerin, polimer zincirleri arasında kimyasal bağlar ile bağlanması ile oluşan polimer sınıfıdır. Polimer zincirleri arasındaki kimyasal bağlar, polimere elastomerik özellik kazandırmaktadır.

Ağ yapılı polimerler: Polimer zincirlerinin dallanma noktalarından birbirine çapraz bağlanarak oluşturdukları yapının, polimeri oluşturan tüm zincirler arasında olması durumunda oluşan polimer sınıfıdır. Polimer zincirleri arasındaki kimyasal bağlar, ağ yapısı oluşturmaktadır.

Şekil 2.1’de zincir yapısına göre sınıflandırma çeşitleri gösterilmiştir (Anonim, 2024a).

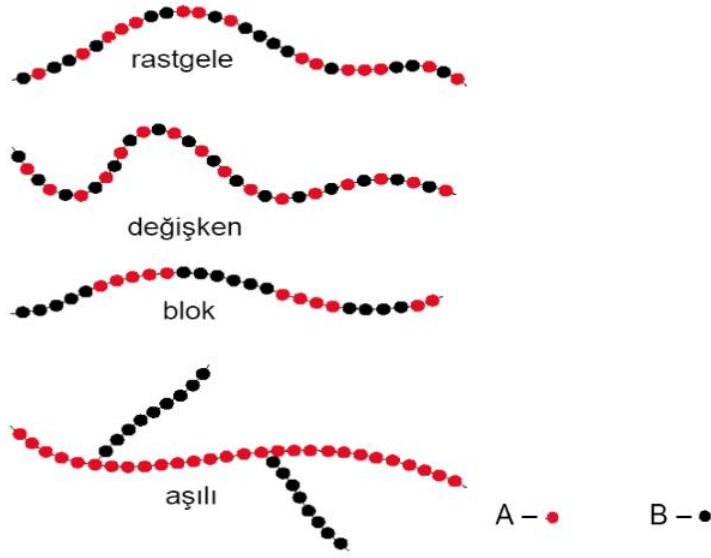


Şekil 2.1. Polimerlerin zincir yapısına göre sınıflandırma

2.2.3. Monomer yapısı

Homopolimer: Yalnızca tek tür ve tekrar eden yapıda monomer içeren polimerler, homopolimer olarak adlandırılır.

Kopolimer: İki veya daha fazla monomer çeşidi içeren polimerler, kopolimer olarak adlandırılır. Kopolimerler; ardışık, rastgele, graft(aşı), blok olmak üzere 4 alt sınıfa ayrılmaktadır. Şekil 2.2.'de kopolimerlerin sınıflandırılması gösterilmiştir (Anonim, 2024b).



Şekil 2.2. Ko-polimerlerin sınıflandırılması

2.2.4. Sentez yöntemi

Katılma polimerizasyonu: Monomer moleküllerinin tek tek polimer yapısına katılması ile oluşan polimerizasyon çeşididir. Polimerizasyona takılan monomerlerin yapısında, ikili veya üçlü (doymamış) bağların bulunması gerekmektedir. Polimer yapısını oluşturan bütün monomerler, katılma sonunda aynı bağ yapısına sahip olmaktadır.

Kondenzasyon polimerizasyonu: Monomerlerin bir araya gelirken kimyasal reaksiyon verdiği ve ortama su gibi basit moleküllerin verildiği, polimerizasyon çeşididir.

2.2.5. Kimyasal bileşenleri

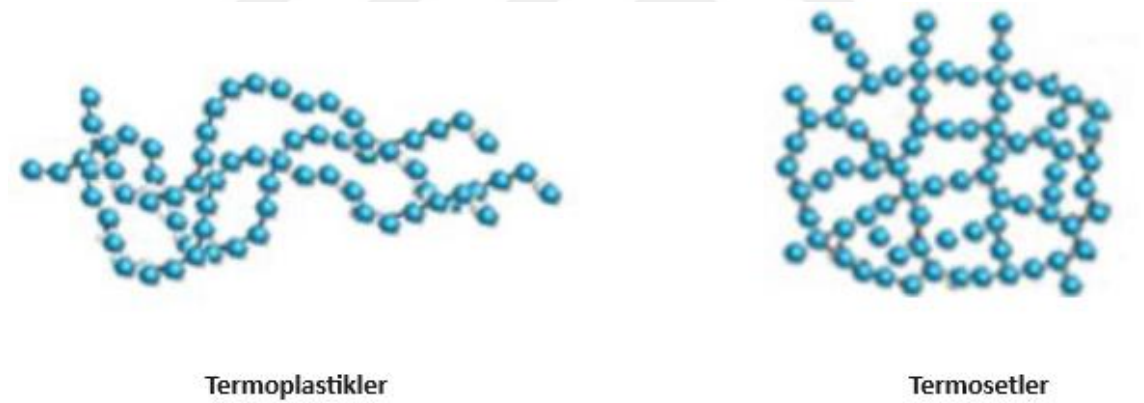
Organik polimerler: molekül yapılarında; karbon(C), hidrojen (H),oksijen (O),azot (N) ve halojen (F, Cl, Br, I) atomları ihtiva eden polimerlerdir.

İnorganik polimerler: Polimer ana zincirinde C atomlarına yerine IV-VI grup elementleri içeren polimerlerdir.

2.2.6. Isıya karşı davranış

Termoplastik polimerler: Isıtıldıklarında belirli sıcaklıklarda yumuşayarak defalarca işlenebilen, işleme aşamalarında kimyasal özelliklerinin büyük ölçüde muhafaza edilen polimer sınıfıdır. Termoplastik sınıfına dahil olarak polimerler; yüksek molekül ağırlığına sahip, uzun karbon zincirlerinden oluşmaktadır.

Termoset polimerler: Kalıcı olarak biçim verildikten sonra kimyasal tepkimeye girerek olgunlaştırılan, sertleşmesinden sonra ısıtıldıklarında, bozunarak kimyasal özelliklerini muhafaza edemeyen polimer sınıfıdır. Isıl işlemlerin ardından yapısını muhafaza edemediklerinden tekrar işlenmesi (geri dönüşümü) yapılamamaktadır. Kalıcı şekillendirilebilmek için ısı enerjisine ihtiyaç duyması ve sertleşmesinden sonra ısıyla sertliğini kaybetmesi nedeniyle, ısıl sert olarak nitelendirilmektedir. Şekil 2.3.'de polimerlerin ısıl davranışlarına göre sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Polimerlerin ısıya karşı davranışlarına göre sınıflandırılması

2.2.7. Mekanik özellikler

Elastomer: Çekme kuvveti uygulandığından mevcut boyunun %500 oranına kadar esneyebilen (uzayan), kuvvet ortadan kalktığından mevcut boyuna geri dönebilen polimer sınıfıdır. Elastik özellik; lastik, kauçuk özelliği olarak da nitelendirilebilmektedir.

Plastik: Isıl işlem uygulandığından kalıplanabilen, yüksek molekül ağırlıklı, elastomerlerden daha güçlü ve sert polimerler, plastik olarak sınıflandırılmaktadır.

Lif: Lif sınıfı polimerlerin; uzun polimer zincirlerinin moleküller arası etkileşimden kaynaklanan ikincil bağların fazladır ve kristalli bölgelerine göre karakterize edilirler. Elastik özellikleri, elastomer ve plastik sınıfına göre oldukça düşüktür.

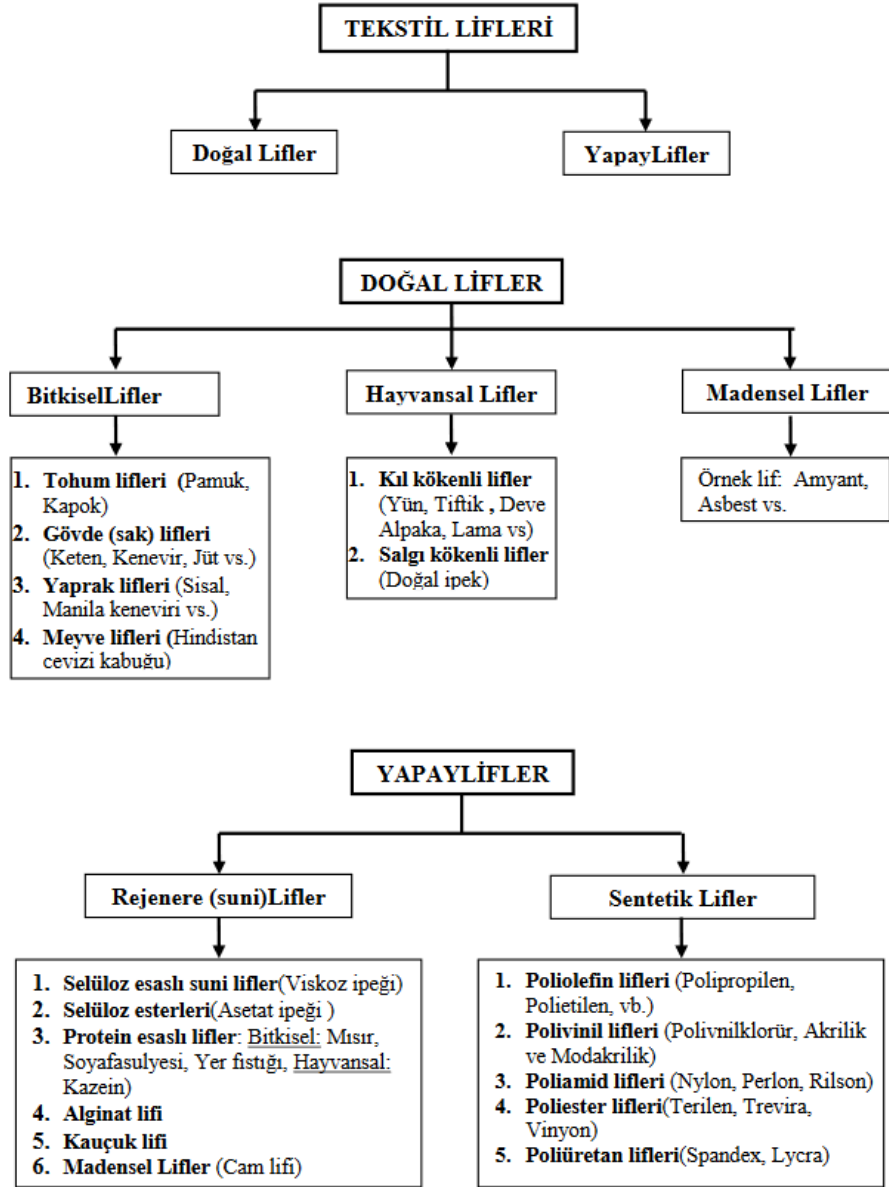
2.3. Tekstil Lifleri

Belirli bir uzunluk ve incelikte eğrilip-bükülebilen tekstilin en küçük hammaddesi lif olarak tanımlanmaktadır. Tekstil endüstrisinde bir hammaddenin lif olarak kabul edilebilmesi için minimum 5mm uzunluğunda olmalıdır (Anonim, 2011).

Lifler doğal lifler ve yapay lifler olarak iki ana kategoriden sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.4.'de tekstil liflerinin sınıflandırılması belirtilmiştir (Anonim, 2014).

Doğal kaynaklardan elden edilen, bükülerek iplik haline getirilen ve tekstil kumaşlarının dokunmasında kullanılan liflerin geçmişi 10.000 yıl öncesine kadar dayanmaktadır. İpek dışında elde edilen doğal lifler, 1-10 cm uzunluğundan kısa liflerden oluşmaktadır. İpek lifler daha uzun olmasın karşın sonu olan belirli bir uzunluğa sahiptir.

Sanayi devriminin ardından kimyasal gelişmeler, birden fazla delikten ekstrüzyona tabi tutulabilen, fiilen sonsuz uzunlukta sürekli filament iplikler haline getirilebilen selüloz türevli liflerin üretilmesini sağladı. Üretilen ilk liflere suni ipek olarak piyasaya sürüldü. Makro molekül fikrinin benimsenmesi ile vinil polimerlerden sentetik ipliklerin üretilmesi, naylon ve poliester buluşları yapıldı. İlk nesil önemli sentetik lif; akrilik ve polipropilen lifleridir. İkinci nesil önemli yüksek performanslı sentetik lifler; aramid ve yüksek modüllü polietilen liflerdir. İkinci nesi önemli sentetik lif gelişmelerinin biri de elastomerik liflerdir (J.W.S. Hearle, 2001)

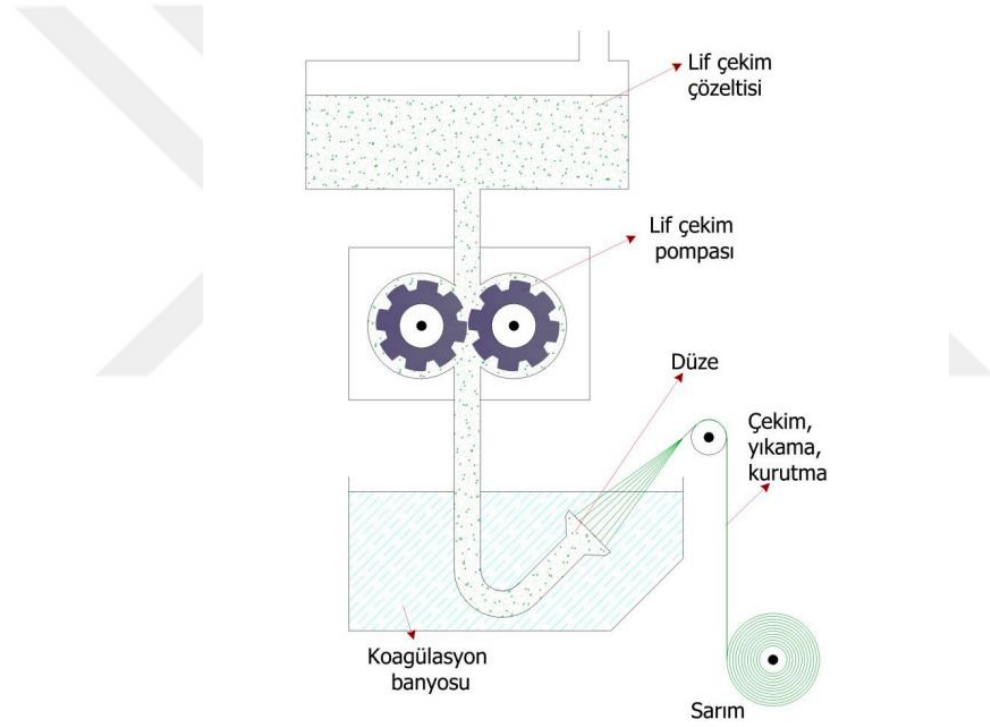


Şekil 2.4. Tekstil liflerinin sınıflandırılması

2.4.Sentetik Lifler

Kimyasal olarak lif çekilebilmesi için kullanılan polimerin sıvı olmalı, çözme veya ergitme yöntemiyle akışkan formda bulundurulmalıdır. Sıvı polimer delikli yüzeyden sabit basınç ile ekstrüzyon yapılarak veya püskürtülerek, filament şeklinde katılaşabileceği ortam bulunmalıdır (Anonim, 2011a). Kimyasal lifler üç farklı yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemler; yaş lif çekim, kuru lif çekim ve eriyikten lif çekim yöntemidir.

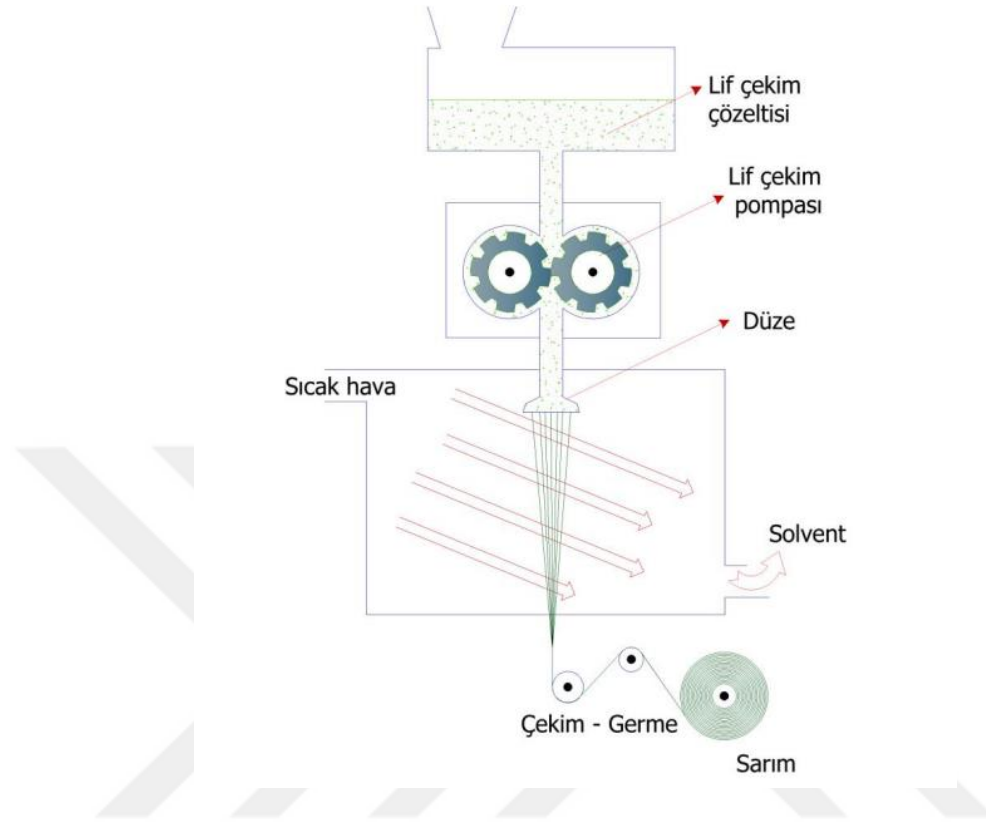
2.4.1. Yaş lif çekim yöntemi



Şekil 2.5. Yaş lif çekim yöntemi

Bu yöntemin prensibi, koagülasyon banyosundan geçirilen lif çekim çözeltisidir. Şekil 2.5.'de yaş lif çekim yöntemi gösterilmiştir. Bu yöntemde çözgen koagülasyon banyosunda nötrleştirilmekte ve lifler katı faza geçmektedir. Bu yöntemde çözgenin geri kazanılması zorunlu ve masraflı bir işlemdir. Poli(akrilonitril), bakır ipeği ve viskoz lifleri çekiminde yaş çekim yöntemi kullanılmaktadır (Wulfhorst, B. ve ark., 2006).

2.4.2. Kuru lif çekim yöntemi



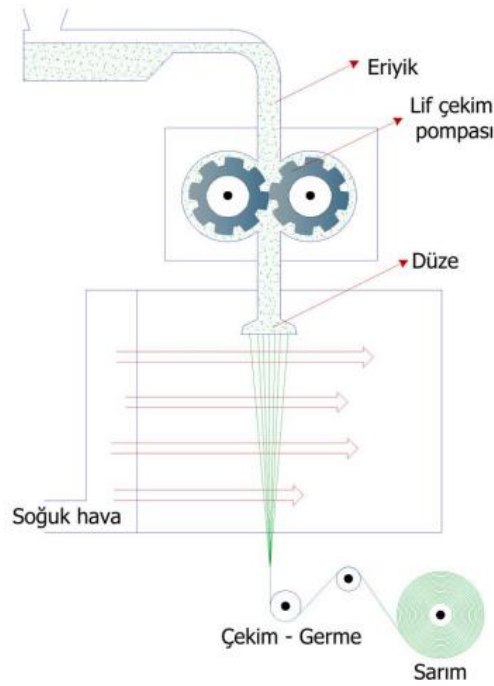
Şekil 2.6. Kuru lif çekim yöntemi

Bu yöntemin prensibi, ılık hava akışı bulunan kurutma kanalından lif çekim çözeltisinden çekilmesidir (Şekil 2.6). Polimer çözgeni uçuculuğu yüksek, buharlaştırılması kolay olarak seçilir ve kurutma bölümünde çözgen uçurularak filamentler katılaştırılır. Çevresel ve ekonomik nedenlerle çözgenin geri kazanımı zorunluluk teşkil etmektedir. Poli(vinilklorür) kuru lif çekim yöntemi ile üretilmektedir (Anonim, 2024c). Asetat, triasetat ve akrilik liflerin üretiminde de kuru lif çekimi kullanılmaktadır.

2.4.3. Eriyikten lif çekme yöntemi

Herhangi bir çözgeni bulunmayan termoplastik özelliğe sahip polimerler, eriyikten lif çekim yöntemi ile filament haline getirilir. Eriyikten lif çekim yöntemi Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Anonim, 2024c). Bu yöntemde pelet, cips halindeki polimer maddeler

erime noktasının üstünde bir sıcaklığa ısıtılarak, akışkan (eriyik) hale getirilir. Eriyik polimerler, sabit basınçlı pompa ile düze başlıklarından soğuk hava geçirilen bir ortama püskürtülür. Soğuyan eriyik polimer katı faza geçerek filamente dönüşür. Poli(amid), poli(ester) ve poli(üretan) polimerlerde eriyikten lif çekim yöntemi kullanılmaktadır (Anonim, 2018).



Şekil 2.7. Eriyikten lif çekim yöntemi

2.5. Tekstil Liflerin Özellikleri

2.5.1. Uzunluk

En önemli özelliklerden biridir. Doğal liflerin çoğunluğu kesikli filament formundadır. Doğal olarak üretilebilen sürekli filament özelliğine sahip tek lif ipek böceklerinden üretilen ipektir. Sentetik lifler, sürekli filament olarak üretilmesine karşın, doğal liflerle

endüstriyel olarak aynı teknolojinin kullanılabilmesi için, istenilen özelliğe göre kesikli filament olarak kullanılabilmektedir.

2.5.2. İncelik

Bir lifin uzunluğunun enine veya kesit alanına oranı, lifin inceliği olarak tanımlanır. İplik üretimi sadece ince iplikler ile yapılabilmektedir. İnce liflerin çapı 18 mikrondan küçüktür. 1 mikron, $\mu\text{m} = 0,001 \text{ mm}$ olmak üzere mikron cinsinden çap olarak ifade edilebilir. İnceliğin belirli bir lifin özellikleri ve son kullanım alanları üzerinde belirleyici önemli bir etmendir. Genel olarak lifler incelidikçe kalitesinde artış gözlenmektedir.

2.5.3. Mukavemet

Mukavemet lifin ne kadar yüke dayandığının göstergesi olup, yük altındaki lifin kopması ile belirlenir. Liflerin işlenmesi sırasında oluşacak mekanik gerilmelere karşı yeterli güce sahip olması gerekmektedir. Bir lifin kullanımında oluşabilecek aşınma direnci önemli ölçüde çekme mukavemetine bağlıdır. Mukavemet, birim kesit alanı başına veya birim doğrusal yoğunluk başına kuvvetteki maksimum çekme gerilimi olarak ölçülür ve denye başına gram veya tex birimi başına gram cinsinden ifade edilir. Standart Uluslararası Birimde (SI Birimi) mukavemet, mN/tex başına milinewton olarak ifade edilir.

2.5.4. Eğrilme kabiliyeti

Eğrilme kabiliyeti, liflerin iplik haline getirilebilmesi üzerinde etkiye sahip olan çeşitli fiziksel özellikleri kapsamaktadır. Bükülebilme; kesikli liflerin sahip olması gereken bir özelliktir. Sürtünme derecesi; iplik haline getirilmiş liflerin çekme dayanımının yüksek olması, lifler arasındaki sürtünme önem arz etmektedir. Eğrilme sırasında ek yüzey direncinin sağlanabilmesi için yağlanabilir özellikte olmalıdır.

2.5.5. Uzama ve esneklik

Esneklik; deformasyona neden olan yükün ortadan kalmasının ardından, lifin orijinal uzunluğunu geri kazanma eğilimidir. Liflerin endüstriyel olarak kullanılabilmesi için belirli bir esneklik kabiliyetine sahip olması gerekmektedir. Elastik sınır; yük ortadan kalkması ardından, kalıcı bir set oluşmadan bir lifin maruz kalabileceği maksimum gerilimdir. Uzama, bir lifin kaldırabileceği esneme miktarı olarak tanımlanmaktadır. Kopma uzaması; bir lifin elastik sınırının ötesinde yüke maruz kalarak koptuğu gerilimdir (Anonim, 2024c).

2.5.6. Yoğunluk

Yoğunluk (özkütle), belirli bir sıcaklık ve basınç altında birim hacimdeki madde miktarı olarak tanımlanır. Standart Uluslararası Birimde (SI Birimi) yoğunluk birimi g/cm^3 olarak ifade edilir (Anonim, 2024d).

Liflerin; lif yapıların arasında gözeneklerin, yüzey pürüzlüğünün ve bölgesel kristalik yapıların olması nedeniyle gerçek yoğunluğunun tespit edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle liflerin yoğunluğu, lifin ağırlığı olarak ifade edilmesi tercih edilmektedir (Anonim, 2024c).

2.5.7. Isıdan etkilenme

Liflerin ısıdan aldıkları enerji ile etkileşimi, lifin yapısına bağlı olarak belirli eşik değerlerine kadar fiziksel özelliklerine etki göstermektedir. Alınan ısının eşik enerjisinin aşılması, liflerde kimyasal etkileşimlere (yanma olayına) neden olmaktadır. Liflerin ısıya karşı verdikleri tepkiler; termoplastik ve non-termoplastik olmak üzere iki kategori altında incelenmektedir.

Termoplastik: belirli sıcaklıklarda yumuşama ve erime özelliği gösteren lifleri kapsamaktadır. Sentetik lifler, termoplastik kategorisinde bulunmaktadır.

Non-termoplastik: Kimyasal etkileşim (yanma) noktasına kadar fiziksel formunda değişim gözlenmeyen lifleri kapsamaktadır. Doğal lifler non-termoplastik kategorisinde yer almaktadır (Anonim, 2024).

2.5.8. Elektriklenme

Liflerin endüstriyel olarak işlenmesinde; kullanılan metal aksanlar, liflerin metale sürtünmesi ile statik elektriklenme meydana gelmektedir. Statik elektriklenme; mekanik işlenme aşamasında, işlenmeyi zorlaştıran, istenmeyen bir özelliktir. Lifin nem tutma kapasitesi, statik elektriklenme özelliği ile doğrudan ilişkilidir. Nem tutma kapasitesinin yüksek olması, lif üzerine ki elektriksel yük birikimini önlemekte ve işlenmeyi kolaylaştırmaktadır (Anonim, 2024e).

2.5.9. Işıktan etkilenme

Işık, lif yüzeyine temas ettiğinde bir bölümü yüzeyden yansır ve bir bölümü yüzey içerisinde absorbe edilir. Lifin rengi, absorbe edilen ışık ile yansıyan ışık arasındaki ilişkiye bağlıdır (Akgün, 2012). Lif yüzeyinden yansıyan ışık, yüzeyin çok çeşitli şekilde oryante edildiğinden doğrusal yansıma yerine saçılma şeklinde, dağınık bir yansıma gözlenmektedir (Duran, 2001).

2.5.10. Kimyasal reaktiflerden etkilenme

Bir lifin kimyasal reaktiflerden etkilenmesi, lifin oluşum yapısına bağlı olarak değişmektedir. Lifin kimyasal özelliklerinin belirlenmesini belirleyen faktörler; alkali, asit, indirgen ve oksidasyon maddelerine karşı dayanımı sayılabilir (Yaman, 2008).

2.5.11. Nem çekme

Nem çekme özelliği; belirli bir sıcaklık ve nem değerinde, lifin sıvı emme kabiliyetidir. Emine sıvı miktarı, lifin türüne ve ortam nemine göre değişmektedir. Lifin nem çekme kabiliyeti; dokuma, ağartma ve boyama aşamaları için önem arz etmektedir. Nemli bir ortama bırakılan lif nem çeker (adsorpsiyon); buna karşın nemli bir lif kuru havada nemini kaybeder (deserpsiyon). Nem adsorpsiyon ve deserpsiyon işlemi nem dengesine ulaşıncaya kadar devam eder. Lifin adsorpsiyon özelliği yüksekse, deserpsiyonu da o kadar yüksektir. En yüksek nem çekme kapasitesi doğal liflerden yün; nem çekme kapasitesi en düşük olan lif ise cam elyafıdır. Cam elyafın nem çekme özelliği bulunmamaktadır (Anonim, 2024f).

2.6. Sentetik Liflerin Modifikasyonu

2.6.1. Fiziksel modifikasyon

Fiziksel modifikasyon, lifi oluşturan makromoleküllerin ana yapısını değiştirmeden lifin agregasyon yapısını, morfolojik yapısını ve yüzey kompozisyonu değiştirerek; lifin performansının iyileştirilmesi için kullanılan fiziksel yöntemleri kapsamaktadır. Seramik elyaf ve metal elyafın oluşu, kristal yapısının dönüşümü fiziksel modifikasyona örnek olarak verilebilir.

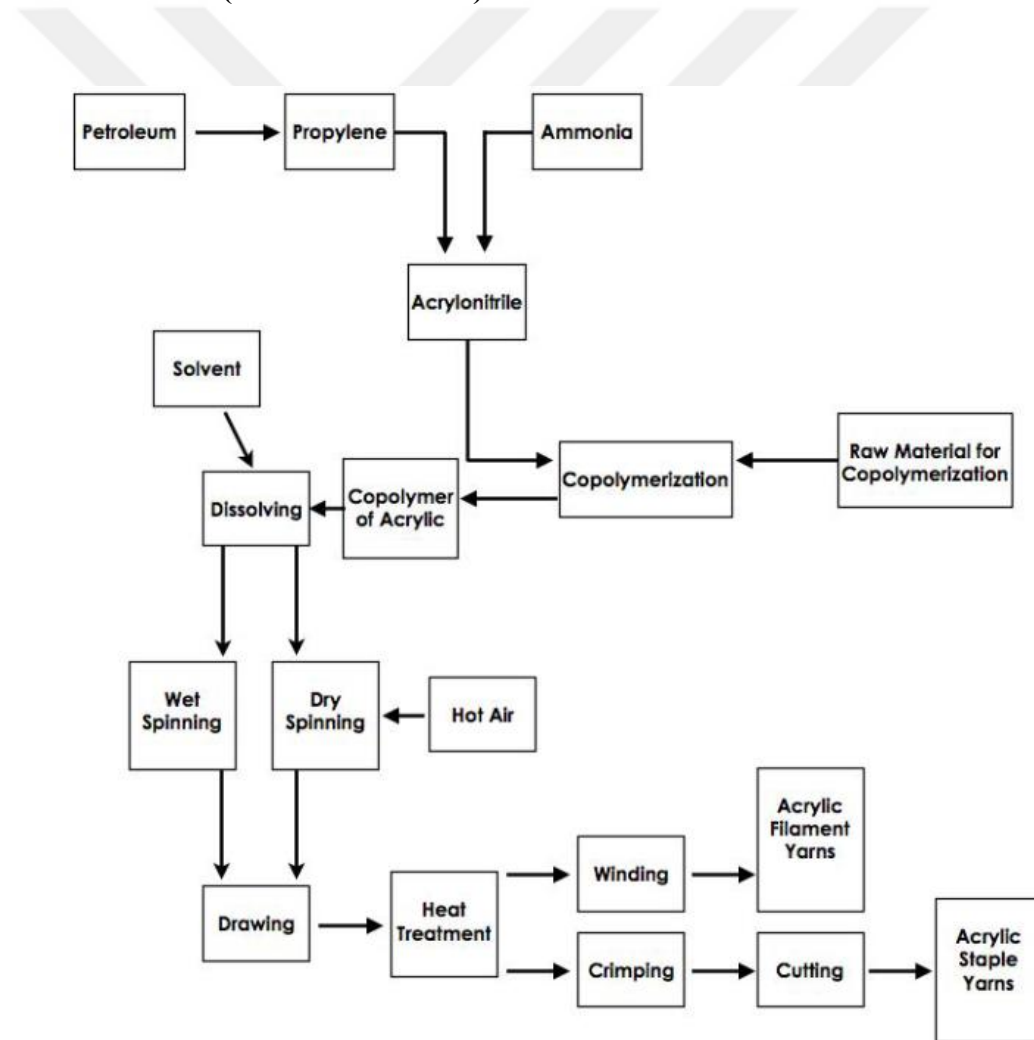
2.6.2. Biyolojik modifikasyon

Genetik mühendisliği ve biyosentez teknolojisinin kullanıldığı, kimya ve biyoloji bilim dallarının entegrasyonu bir modifikasyon yöntemidir. Lif üzerine yapılan biyolojik modifikasyon, lifin özelliklerinin geliştirmesinin yanında biyolojik lif özelliği kazandırmaktadır. Biyolojik lifler; antibakteriyel, antimikrobiyal, ekolojik ve tıbbi sıhhi malzemelerin üretimi gibi yeni teknolojik ve biyomühendislik alanında kullanılmaktadır.

2.6.3. Kimyasal modifikasyon

Lifin kimyasal modifikasyonu, kimyasal reaksiyonlar ile atomların ve makromoleküllerin grupların yapısını ve uzay geometrisini değiştiren modifikasyonları kapsamaktadır. Kimyasal modifikasyon sonrasında, makromolekülün kimyasal yapısı kalıcı olarak değişir. Kimyasal yapısındaki değişimi, lifin özelliklerini iyileştirdiği gibi yeni özelliklerde kazandırabilir (Anonim, 2024g).

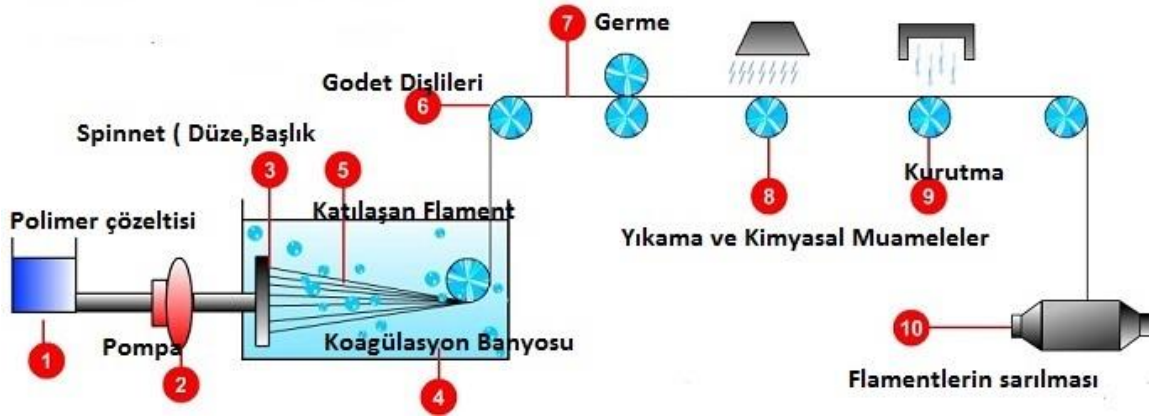
2.7. Akrilik Lif (Poliakrilonitril lif)



Şekil 2.8. Akrilik lif üretim proses şeması

Akrilik lif ilk kez 1893 yılında Almanya’da keşfedilmiştir. Yün ile benzer özellik gösteren akrilik lif, endüstriyel olarak 1950 yılında Amerika’da bulunan Dupont şirketi tarafından piyasaya sürülmüştür. 20.yüzyılın sonlarında doğru gelindiğinde kazak, battaniye gibi tüketicilerin sık tercih ettikleri, endüstriyel bir kumaş haline gelmiştir (Kadolph, S.J, 1993). Poliakrilonitril [P(AN)], akrilonitril monomerlerinin radikal zincir polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. P(AN) polimerleri eriyikten lif çekiminde kullanılan yüksek sıcaklıklarda erimeyip, kimyasal yapısında değişim olduğundan eriyikten lif çekim yöntemi kullanılamamaktadır (Bozdoğan, F., 1995). P(AN) ıslak ve kuru çekim olarak üretilmekle birlikte üretim sürecine göre farklı özelliklerde lif elde edilebilmektedir (Şekil 2.8). Akrilik lif, doğal yün liflerden daha ucuz ve kolay ulaştırılabilir olduğundan çok iyi bir alternatiftir (Bozdoğan, F., 1995).

P(AN) lif üretimi için, polimerin uygun çözücüde çözünerek lif çekimi için uygun akışkanlığa getirilmesi gerekmektedir. P(AN) homopolimeri çözünmesi için bilenen birçok çözücü kullanılmaktadır. Çözücü, genel olarak dimetil formamid (DMF) ve dimetil asetamid (DMAc) tercih edilmektedir. Seçilen çözücü çeşidine göre üretilen lifin özelliklerinde değişiklikler görülmektedir (Capone, G. J., 1995). PAN lif üretiminin %85’inde yaş çekim yöntemi tercih edilmektedir. Kalan oranın tamamı üretimde kuru çekim yöntemi kullanılmaktadır (Bozdoğan, F. ve ark., 2004). Yaş çekim yönteminde, koagülant ihtiva eden sıvı banyosuna içerisinde bulunan düze sisteminden havuz içerisinde püskürtülmektedir. havuz içerisinde bulunan non-solvent ile polimer solüsyonundaki solventin karşılıklı olarak difüzyonu neticesinde polimerler katılarak, lif halini alır. Koagülasyon banyosunun ortam şartları liflerin fiziksel özellikleri üzerinde büyük pay sahibidir (Frushour, B. G., 1985). Akrilik lif üretim aşamaları Şekil 2.9’da belirtilmiştir (Anonim, 2024).



Şekil 2.9. Akrilik lif üretim şeması

2.8.Akrilik Liflerin Özellikleri

Enine kesit boyuna görüş: Akrilik liflerin, üretim metoduna göre enine kesitleri farklılık göstermektedir. Genellikle yuvarlak veya sekizgen biçime sahiptirler. Yüzeyleri pürüzsüzdür.

İncelik ve uzunluk: Akrilik lifler sürekli filament olarak üretilbilmekte fakat sürekli filament testüre edecek endüstriyel yöntem bulunmamaktadır. Bu nedenle lif uzunlukları istenilen özelliğe göre kesikli filamentler olarak da üretilbilmektedir. Kısa lif uzunluğundan ki kesikli filament olarak üretildiğinde, kıvrırma yapılarak filamentte hacim verilebilmektedir. Elyafın uzunluğu yapılan işlemlere bağlı olarak 25-150mm arasında değişmektedir.

Mukavemet: Akrilik lifler, 2,5-4,5 gr/denye arasındandır mukavemet göstermektedir. Kopma-uzaması %33-66 arasında lifin yapısına göre değişmektedir. Lifin denyesinin artması ile daha düşük mukavemet gösterdiği ve daha yüksek uzama değerine sahip olduğu görülmektedir. Islak halde mukavemetinden %10-20 oranında azalma görülebilmektedir.

Nem çekme özelliği: Akrilik elyaflar yüksek oranda hidrofilik özellik göstermektedir. Nem çekme kapasite %1-2,5 oranındadır ve alınan nem yüzeyden değil kesitten alınır. Liflerin şişme kabiliyeti azdır.

Sürtünmeye karşı dayanım: Akrilik liflerin sürtünmeye karşı dayanım özellikleri zayıftır.

Uzama ve esneklik: Akrilik liflerin esneklik özellikleri diğer sentetik liflere kıyasla düşüktür. Uzaman özelliği, üretilen lifin alınan uzunluğuna göre değişiklik göstermektedir. Akrilik lifleri %20-35 arasında uzama özelliği bulunmaktadır.

Yoğunluk: Akrilik lifler, 1,16-1,18 gr/cm³ özgür ağırlık aralığındadır (Dalgıç, 2009).

Kimyasal reaktiflerden etkilenme: Akrilik liflerin asit özellik gösteren kimyasallara dayanımı iyi iken, bazik özellik gösteren kimyasallara karşı dayanımı azdır. Sıcak bazik kimyasallar ile etkilendiğinden sararmaktadır.

Elektriklenme: Akrilik liflerin nem çekme kapasitesinin düşük olması nedeniyle elektriklenme özellikleri de düşüktür. Akrilik liflerden elektriklenme statik olarak meydana gelmektedir.

Isıdan etkilenme: Akrilik lifleri 160 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda sararmaya ve 230 °C'nin üstündeki sıcaklarla yumuşamaya başlar. Akrilik liflerin belirli bir erime noktası yoktur. Belirli bir sıcaklıkta yumuşama özelliği gösterdiğinden, akrilik lifler termoplastik olarak sınıflandırılır.

Çevresel faktörlere karşı dayanımı: Akrilik liflerin güneşe (UV ışınlarına) dayanımı diğer sentetik ve doğal iplikler ile kıyaslandığından oldukça yüksektir. Dış mekan kullanımlarında, UV ışık dayanımı yüksek renkli pigmentler ile önemli bir avantaja sahiptir. Zararlı böcekler , bakteri, güve ve küf akrilik liflere zarar veremezler.

Yanma özelliği: akrilik lifler alev kaynağı ile karşılaştıklarında eriyerek yanarlar. Yandıktan sonra alev kaynağı ortamdan uzaklaştırıldıktan akabinde lif yanmaya devam eder. Kimyasal keskin koku ve is bırakır. Sert, siyah ve şekilsiz kül kalıntısı vardır (Seventekin, 2011).

Eğrilme kabiliyeti: Başarılı bir testüreleştirme işlemi için, iplik bükülürken kısmen erimesi gerekmektedir. Akrilik elyaflarda ise ısıya bağlı olarak erime sonucu yapısında bozulmalar meydana geldiğinden, tam olarak mümkün değildir. Düşük bükülme özellikleri nedeniyle akrilik iplikten üretilen kumaşlar, düşük denyeli ipliklerden üretilmektedir (Lewin, 2007).

2.9. Akrilik Liflerin Kullanım Alanları

Akrilik lifler, istenilen filament uzunluğunda lifler halinde üretilebildiğinden tekstil sektöründe geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Giyim sektöründe; kazak, çorap, yünlü kumaş, örme giyim, yapay kürk gibi alanlarda ön plana çıkmaktadır. Ev tekstilinde; battaniye, dekoratif perde, döşeme ve mobilya kaplama, kilim ve halı dokuma gibi alanlarda ön plana çıkmaktadır. Endüstri sektöründe; tente, bagaj, tekne ve araba parçaları olarak üretimi bulunmaktadır. Düşük denyeli filamentler daha yumuşak olmasından dolayı ağırlıklı olarak giyim sektöründe, ortalama denyeli filamentler ise halı dokuma, döşeme kaplama gibi daha çok çevresel etmene maruz kalan sektörlerde tercih edilmektedir. Yüksek denyeli filamentler ise tekne ve araba parçası gibi yüksek dayanım gerektiren endüstriyel sektörlerde tercih edilmektedir. (Anonim, 2024h; Çolak, 2020; Yakartepe, 1995).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada akrilik lifin nem çekme özelliğinin artırılması amacıyla, akrilik polimeri oluşturan akrilonitrilden daha yüksek hidrofilik özelliğe sahip vinil asetat monomeri ile akrilik ko-polimer üretilecek ve metal katalizörlüğünde yapısal ve ıslanabilirlik özellikleri incelenecektir. Üretilen polimerler, yapısal olarak karakterize edilecek, mekanik özelliklerinin belirlenmesi için film haline getirilerek mikroindetasyon yöntemiyle incelenecektir.

Tez çalışması, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı tarafından desteklenen SAN-TEZ projesi kapsamında gerçekleştirilmesi nedeniyle çalışmanın hak sahipliği Gaziosmanpaşa Üniversitesi ve AKSA Akrilik Kimya San. A.Ş firmasına aittir.

3.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada AN (Aksa), VA (Aksa), sodyum metabisülfat (MBS) (Aksa), demir (II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Riedel-de Haen), deiyonize su, amonyum persülfat (APS) (Riedel-de Haen), etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) (Aksa) kimyasalları ve hidrojen (H_2) gazı, Platin (Pt) örgü tel kullanılmıştır. Sentezlenen polimerin kimyasal modifikasyon reaksiyonunda ve karakterizasyonunda dimetil asetamid (DMAc) (Aksa) çözücüsü kullanılmıştır.

3.2.1. Monomerler

Bu çalışmada AN monomerine, VA monomeri ilave edilerek, endüstriyel kullanıma uygun ko-polimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan monomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 3.1’de vermiştir.

Çizelge 3.1. Çalışılan monomerlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Monomerler	Molekül Formülü	Molekül Yapısı	Molar Kütle (g/mol)	Yoğunluk (g/mL) (25°C)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Akrilonitril (AN)	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	53.06	0.81	-84	77

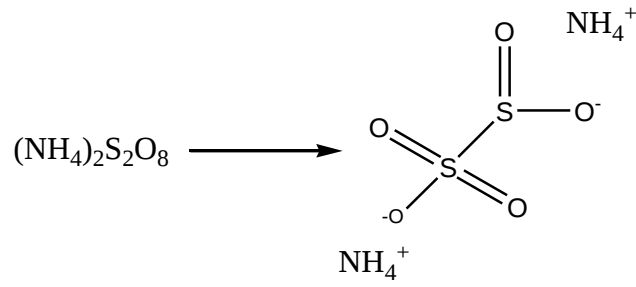
Çizelge 3.1.(Devam) Çalışılan monomerlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Monomerler	Molekül Formülü	Molekül Yapısı	Molar Kütle (g/mol)	Yoğunluk (g/mL) (25°C)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Vinil asetat (VA)	C ₄ H ₆ O ₂	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	86.09	0.93	-93	72.7

3.2.2. Başlatıcılar

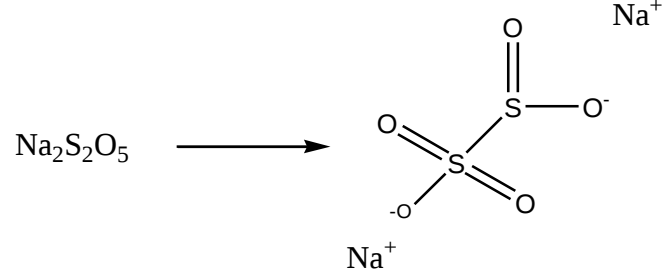
Ko-polimer; APS, MBS ve FeSO₄.7H₂O redoks başlatıcılarıyla, serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle üretilmiştir. Redoks başlatıcıların bozunması ile oluşan serbest radikal mekanizmaları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Şekil 3.1. Başlatıcıların (redoks) bozunması ile oluşan serbest radikal mekanizmaları



Amonyum persülfat

Şekil 3.1. (Devam) Başlatıcıların (redoks) bozunması ile oluşan serbest radikal mekanizmaları



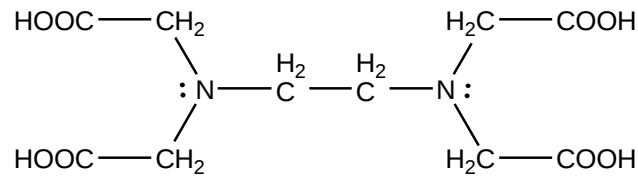
Sodyum meta bisülfid



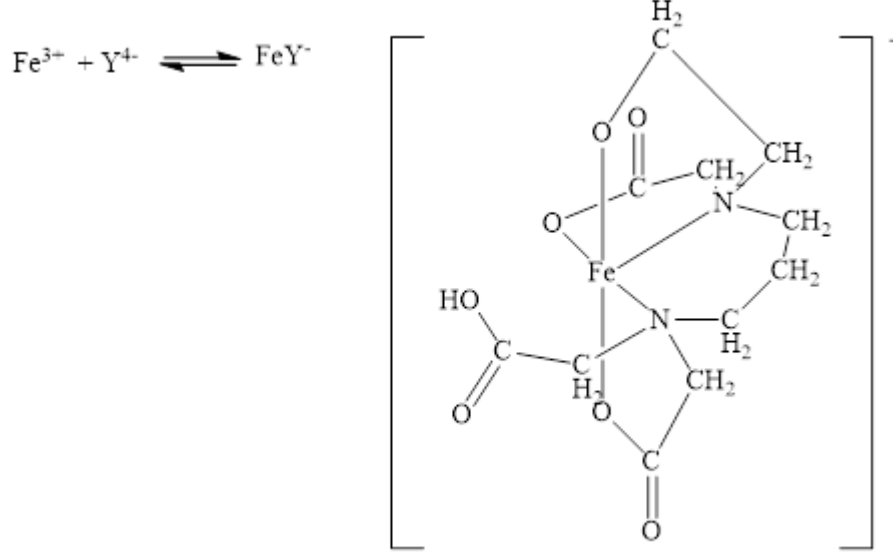
3.2.3. EDTA

Etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) olarak isimlendirilen bileşik, kompleksleme reaksiyonlarında etkin olarak kullanılmaktadır. EDTA molekülünün, karbonil ve amino gruplarında, katyonlar ile bağ yapabilen, ortaklanmamış elektron çiftleri bulundurmaktadır. Bu çalışmada EDTA, başlatıcı olarak kullanılan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ molekülünden gelen Fe^{+3} iyonlarının, reaksiyon ortamından uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. EDTA molekülünün yapısı (H_4Y) ve Fe^{+3} ile oluşan kompleks yapısı Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

Şekil 3.2. Fe^{+3} katyonu ile EDTA’nın oluşturduğu (FeY^-) kompleks yapısı



Şekil 3.2. (Devam) Fe^{+3} kasyonu ile EDTA'nın oluşturduğu (FeY^-) kompleks yapısı



3.2.4. Solvent

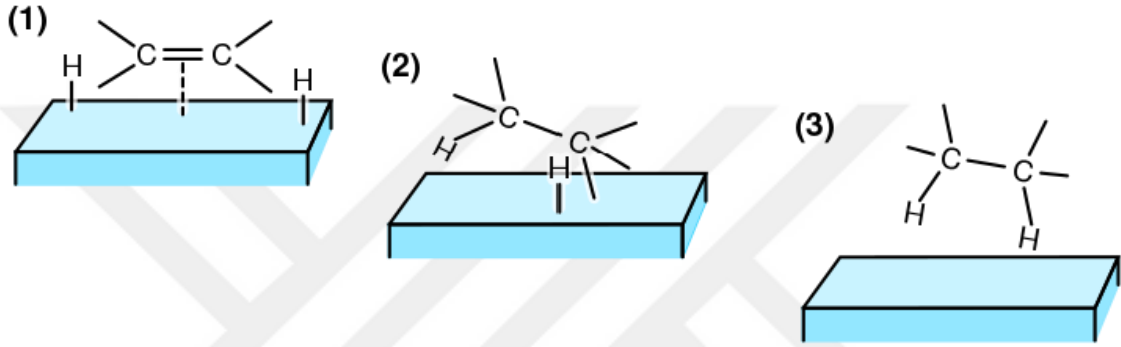
Bu çalışmada üretilen polimerin H_2 gazı ile kimyasal modifikasyonunda, polimer çözücüsü olarak DMAc solventi kullanılmıştır. DMAc, polar özellik gösteren, organik ve polimer sentezlerinde tercih edilen bir çözücüdür. Tercih edilmesinin nedeni; su gibi solventler ile karışabilmesi ve kaynama noktasının yüksek olmasıdır. DMAc solventinin özellikleri çizelge 3.2’de verilmiştir (Anonim, 2024i).

Çizelge 3.2. DMAc solventinin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	Molekül Yapısı	Yoğunluk (g/mL) (25°C)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$		0.937	-20	165.1

3.2.5. İndirgeyici ajan

Bu çalışmada indirgeyici olarak inert H_2 gazı kullanılmıştır. Yapısında pi bağı bulunan çoğu organik bileşik katalizör varlığından hidrojen ile reaksiyona girebilirler. Paladyum, platin ve nikel katalizörleri ile H_2 gazı ile yapılan, endüstriyel olarak da önem arz eden indirgeme reaksiyonuna katalitik hidrojenasyon denilmektedir. Katalitik hidrojenasyon şekil 3.3'te görülmektedir (Anonim, 2024j; 2024k).



Şekil 3.3. Katalitik hidrojenasyon reaksiyon basamakları

3.2.6. Katalizör

Bu çalışmadan hidrojenasyon katalizörü olarak platin (Pt) metali kullanılmıştır. Hidrojenasyon işleminde paladyum, nikel ve platin katalizörleri kullanılmaktadır. Nikel katalizörü diğer katalizöre kıyasla daha düşük maliyetli olmasına karşın, reaksiyon verebildiğinden endüstriyel olarak tekrar kullanım verimi yüksek değildir. Platin katalizörü daha pahalı bir katalizör olmasına rağmen, kimyasal aşınmalara karşı dayanıklı olması ve endüstriyel olarak tekrar ve sürekli kullanım avantajının bulunması nedeniyle tercih edilmiştir.

3.3. Metot

Bu çalışma P(AN) akrilik lifin ana yapısını oluşturan AN monomeri, polimerin özelliklerinden kayda değer değişiklik olmadan, akrilonitril monomerinden daha hidrofilik özellik gösteren VA monomeri ile serbest radikalik ko-polimerizasyon yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen poli(akrilonitril-ko-vinil asetat) [P-(AN-ko-VA)] polimeri DMAc çözücüsünden çözülerek platin katalizörü varlığında H₂ gazı ile katalitik hidrojenasyon (indirgenme) yapılmıştır.

Polimerizasyon 63°C sabit sıcaklık altında mekanik karıştırıcı bulunan cam reaktörde yapılmıştır. Deiyonize su içerisine eser miktarda FeSO₄.7H₂O eklenerek çözündü. Yapılan çözelti üzerine %1,0'lik (w/w) H₂SO₄ eklenerek, çözelti pH değeri 2.10-2.30 aralığına ayarlandı. AA ve VA monomer karışımı, sentez ortamına eklendi. Redoks başlatıcıları APS ve MBS karışımı hazırlanarak, çözelti içerisine ilave edildi. 63 °C sabit sıcaklık ortamında, 350 devir/dk'da mekanik karıştırıcıyla polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. Reaksiyon süresinin 3 saat tutulmasının ardından sabit sıcaklık kapatılarak, cam reaktör içerisine %1,0'lik(w/w) EDTA çözeltisi eklendi. 30 dk boyunca karıştırılmaya devam edilerek, polimerizasyon reaksiyonu sonlandırıldı. Polimer sentezi için kurulan düzenek şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Polimer sentezi için kurulan düzenek

Polimerizasyon sonucu üretilen P-(AN-ko-VA) polimeri vakum altında, deiyonize suyla birkaç kez yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı ve etüvde kurutuldu. Sentezle çalışılan monomerler ve kütleye yüzde bileşim oranları çizelge 3.3'te verilmiştir. Yapılan çalışmada üretilen kopolimerin fiziksel ve kimyasal niteliklerinin karşılaştırılması için P(AN) homopolimeri, proje çalışması kapsamında temin edilmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan monomerler ve monomerlerin kütleye yüzde bileşim oranları

Polimer	AN (gr)	AN (%)	VA (gr) ko-monomer	VA (%) ko-monomer
PAN	50	50	-	-
P-(AN-ko-VA)	46.25	92.5	3.75	7.5

Sentezlenen P-(AN-ko-VA) polimeri, DMAc çözücüsü ile çözülerek, Pt katalizör ortamında H₂ gazı ile 25°C, 35°C, 45°C sıcaklıklarda 15,30,60.dakikalarda numuneler alınarak karakterize edilmiştir. P-(AN-ko-VA) polimerinin hidrojenasyonu için kurulan düzenecek şekil 3.5'te görülmektedir.



Şekil 3.5. P-(AN-ko-VA) polimerinin hidrojenasyonu düzeneği

3.4. Karakterizasyon

Sentezlenen ko-polimerler, kızıl ötesi infrared spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak yapısal karakterizasyonu, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak homopolimer ve ko-polimerin molekül kütlesi ve heterojenlik indeksi tespit edilmiştir. Parçacık büyüklük analizörü (PSD) kullanılarak, parçacık büyüklüğü ve parçacık büyüklük dağılımı ve termogravimetrik analizör (TGA) kullanılarak ısıl bozunma özellikleri belirlenmiştir. Dönel kaplama cihazı ile polimerler film haline getirilmiş, temas açısı ölçüm cihazı ile ıslanabilirlik ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Nanoindentasyon analizleri yapılarak mekanik özellikleri irdelenmiştir.

3.4.1. FT-IR spektroskopisi

Sentezlenen polimerlerin molekül yapıları, JASCO-430 model FT-IR Spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. Üretilen ko-polimer, potasyum bromür (KBr) katısıyla disk formuna getirildi. FT-IR spektrum verileri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığından incelendi. Kullanılan monomer ve sentezlenen polimerin tespit edilen FT-IR spektrumları karşılaştırılarak, belirli frekanstaki pik kaymaları ve görünmeyen karakteristik piklerine gözlenerek, polimerin sentezi reaksiyonu yorum yapılmıştır.

3.4.2. GPC

GPC, çözünmüş markomolekülleri kolonlara doldurulmuş gözenekli jel ile elüsyona dayalı olarak boyutlarına ayıran analitik bir yöntemdir. GPC analizi, hızlı ve kesin sonuç almak için polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayininde tercih edilmektedir. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığından, uygun çözücü ve sıcaklık kombinasyonları kullanılarak, tüm polimer türleri için GPC cihazı kullanılabilir. Malvern Viscotek GPCmax cihazı kullanılarak polimerlerin molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı tespit edilmiştir. Malvern Viscotek GPCmax cihazı, 30cm'lik 2 adet GPC kolonu, refraktif indeks (Ve 3580 Malvern) ve ışık saçılma dedektörü ((270 Dual

Malvern) donanımına sahiptir. Üretilen polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_n$) , kütlece ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_w$), heterojenlik indisi (HI); refraktif indeks, ışık saçılma dedektörleri ve DMAc sürükleyici fazı kullanılarak 50°C’de ölçülmüştür. Heterojenlik indeksi ($HI = \overline{M}_w/\overline{M}_n$) değeri 1 değerine (polimer zincir büyüklüklerinin yakın olması) yaklaşması ideal hal olarak nitelendirilir. İdeal koşullarda $\overline{M}_n = \overline{M}_w$ eşitliği sağlanır.

3.4.3. PSD

Çalışmada üretilen polimerin parçacık boyut aralığı ve dağılımının belirlenmesi için, Malvern marka MS2000E model parçacık büyüklük dağılım analizörü cihazı kullanılmıştır. PSD cihazı 0.1-1000 μm geniş bir aralıkta boyut aralığında; süspansiyon, emülsiyon ve nem değeri düşük toz taneciklerin parçacık büyüklük dağılım analizi yapabilmektedir. Analiz öncesinde polimerler deiyonize su ile karıştırılarak 10.000 devir/dk hız ile homojenizatör de karıştırılarak; fiziksel olarak yapışan ve kümelenen polimer taneciklerinin homojenliği sağlanmıştır. Deiyonize su içerisinde cihaza verilen polimerler; 10 dk 2000 döngü/sn hızda, cihazın ultrasonik karıştırıcısı ile 10 dk 2000 devirde mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak alınan veriler ile parçacık boyu dağılım diyagramları oluşturulmuştur.

Ultrasonik homojenleştirici, ultrasonun yüksek frekanslı salınım yoluyla sıvıda güçlü mikro kavitasyon ve girdap akımlarına neden olur; böylece çözünme, dağılım, homojenizasyon etkileri elde edilir. Ultrasonun mekanizması, kuvvet alanı yüksek frekans oluşturmak için ses dalgalarının titreşim kuvvetlerini kullanmaktadır. Yüksek enerji heterojen haldeki moleküllere farklı enerji seviyelerinde nüfus ederler ve bu durum türbülans, parçalanma etkilerine neden olur. Ultrasonik homojenleştirici ile tekdüze dağılım elde edilmesi amaçlanmaktadır (Anonim, 2024l).

3.4.4. TGA

TGA, numunenin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak oluşan kütle kaybı veya kazanımlarının tespitinde kullanılan gravimetrik bir yöntemdir. Numune, sabit ısıtma hızında ısıtılarak meydana gelen kütle değişimi; sıcaklığın veya belirli bir zaman aralığının fonksiyonu şeklinde ölçülerek kaydedilir. Numune de meydana gelen kütle değişimlerinin nedenleri: bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları, bir bileşiğin buharlaşmasıdır. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı olarak çizilen grafik eğrisine, TG eğrisi denilmektedir. Kütlenin sıcaklığa fonksiyonu olarak çizilen TG eğrileri, numunenin termal kararlılığının bir göstergesidir. TG eğri verileri, polimerlerin termal kararlılıklarının belirlenmesinde ve polimerlerin etkileşimlerinin irdelenmesinde kullanılmaktadır (Anonim, 2024m).

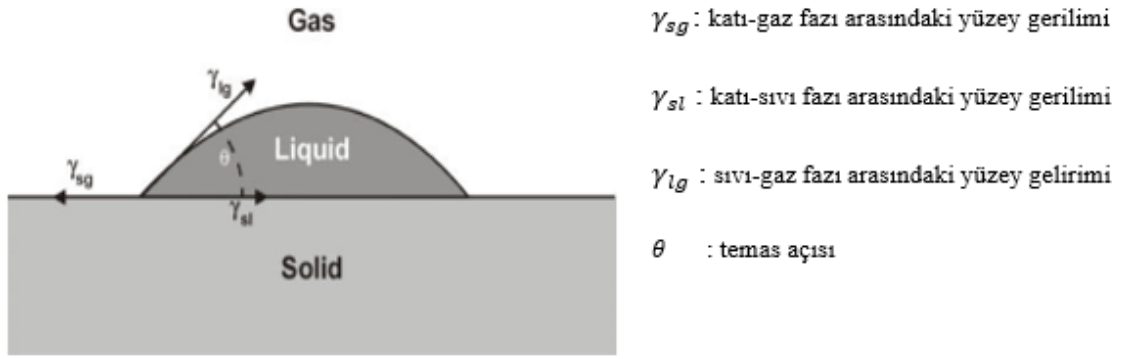
Sentezlenen polimerlerin TGA analizleri, Perkin- Elmer Diamond TG/DTA termik analitik cihazıyla belirlenmiştir. Alüminyum oksit (Al_2O_3) ile kalibre edilen cihaz, polimer numunelerinin ısıl bozunması; alüminyum krozede, $10^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında, azot atmosferinde, 200 ml/dk gaz akışı bulunan sistemde gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Film haline getirme (kaplama)

Üretilen homopolimer ve ko-polimerlerin hidrofilik değerlerinin tespit edilebilmesi için, polimerlerin cam yüzeyine kaplanarak film tabakası haline getirilmesi gerekmektedir. Polimerlerin film haline getirilme işlemi, Lauren marka WS-650MZ-23NPP model spin coater (dönel kaplama) cihazından yapılmıştır. Polimerler, DMAc çözücüsünden çözülerek derişik çözeltileri hazırlanmış ve cam yüzeyine damlatılmıştır. Dönel kaplama cihazı, belirlenen hızlarda sabit ivme hareketi ile cam üzerindeki numunenin yüzeye ince tabaka halinde kaplanmasını sağlamaktadır. Polimerlerin kaplanması işlemi için 5 kademeli bir program belirlenmiştir. Vakum altında ve sabit ivme ile; 300 devir/1dk (1.kademe), 400 devir/4dk (2.kademe), 600 devir/5dk (3.kademe), 1000 devir/5dk (4.kademe) ve 1500 devir/5dk (5.kademe) adımları programlanıp kaplama yapılmıştır.

3.4.6. Temas açısı

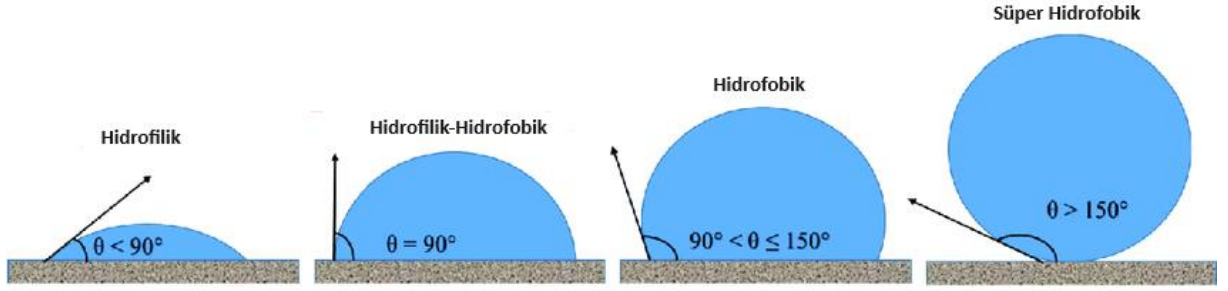
Katı bir yüzeye damlatılan sıvı damlaları yüzey gerilimi nedeniyle; yarım yuvarlak veya kubbemsi şekil alır. Sıvının katı yüzey üzerinde oluşturduğu şeklin sınırında; katı yüzeyin yatay düzleminde, sıvı yarım yuvarlak veya kubbemsi şeklin teğeti arasında oluşan açı temas açısı olarak nitelendirilir. Şekil 3.6’da yüzeyler arası temas açısı gösterilmiştir (Glaver, 2012). Katı ve sıvı yüzey arasında görülen bu açı, sıvının katı yüzeyi ne oranda ıslattığının bir göstergesidir (Mcguire ve Kirtley, 1988; Tusek ve ark., 2001; Sipahi, 2001; Ganncarz ve ark., 2002; Extrand, 2002; Kaminska ve ark., 2002).



Şekil 3.6. Sıvı/katı/gaz temas açıları

Temas açısı malzemenin yüzey gerilimine ve yüzey yapısına bağlı olarak değişmektedir. Temas açısı, ıslanabilirlikle ters orantılı olarak değişmekte; temas açısının değeri arttıkça ıslanabilirlik oranı düşmektedir (Decker ve ark., 1999).

Katı bir yüzeye damlatılan bir sıvının; yüzeyde yayılmasına ve yüzeyi belirli oranda kaplamasına ıslatma, bir sıvının yüzeyin belirli oranda kaplamasına ıslanma, eylemin gerçekleşme durumuna ıslanabilirlik denilmektedir. Genel olarak suyla yaptığı temas açısı değeri 90°C’den üstünde olan maddeler hidrofobik, 90°C’nin altında olan maddelere ise hidrofilik madde denilmektedir (Özden ve ark., 1995; Sipahi, 2001). Sıvıların temas açısı değerine göre hidrofilik-hidrofobik davranışları şekil 3.7’de gösterilmektedir (Doshi ve ark., 2018). Hidrofilik seviyesi arttıkça; ıslanabilirlik, ıslanabilirlikle orantılı olarak yüzey serbest enerjisi artmaktadır.



Şekil 3.7. Sıvıların temas açısına bağlı olarak hidrofilik-hidrofofik davranışları

Sentezlenen polimerler, Lauren marka WS-650MZ-23NPP model dönel kaplama cihazında cam yüzey üzerine film haline getirildikten sonra Attension marka Theta Lite (TL) 101 model temas açısı ölçüm cihazında, polimer film yüzeyine deiyonize su ($0.75\mu\text{l}$) damlatılarak ölçülmüştür.

3.4.7. Yüzey serbest enerjisi

Malzemelerin sahip oldukları hidrofilite, yüzey serbest enerjisi v.b. fiziksel ve kimyasal yüzey özellikleri kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli parametrelerdir. Malzemelerin yüzey özellikleri endüstriyel ve biyolojik prosesleri şekillendirmektedir. Yüzey serbest enerjisini değiştiren etmenlerin önceliğinde; adsorpsiyon, ıslanma ve adhezyon bulunmaktadır (Mamur, 1998). Yüzey serbest enerjisi ve yüzey ıslanabilir nitelikleri hakkında bilgiler veren, yüzey gerilimini karakterize eden temas açısının belirlenmesi, kolay ve kullanışlı bir yöntemdir (Dhadwar ve ark., 2003). Belirli bir yüzeyin, yüzey serbest enerjisinin belirlenmesinde standartları bilinen belirli sıvılar kullanılmaktadır. Bu çalışmada yüzey serbest enerjinin belirlenmesinde referans sıvı olarak: deiyonize su, di-iodo metan (CH_2I_2), formamid (CH_3NO), etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) temas açıları ölçülmüştür.

Genel anlamda ara yüzey, katılar ve/veya sıvılar arasındaki sınır olarak tanımlanır. Fazlardan birinin gaz olması durumunda ise sınır yüzey olarak tanımlanmaz. Dört çeşit ara yüzey bulunmaktadır ve bu ara yüzeyler: sıvı/gaz, sıvı/sıvı, sıvı/katı ve katı/gazdır.

Ara yüzey sınırında bulunan moleküller, konumlarından dolayı yüzey serbest enerjilerinin fazla olmasından dolayı bir ara yüzey oluşmasıyla yüzey serbest enerjisinde değişim meydana gelir (Beckett, 1995). Birim olarak yüzey serbest enerjisi; birim başına düşen iş (birimi mJ/m² veya dyne/cm) veya birim yol başına düşen kuvvet (birimi mN/m) olarak tanımlanır (Ferreiros ve ark., 1989; Ratner, 1996; Oh ve Luner, 1999; Chen ve ark., 2001; Kaminska ve ark., 2002).

Hidrojen bağı, dipol-dipol enerjisi, dağılım enerjisi, indüktif enerji ve asit-baz etkileşimleri v.b. moleküler arası kuvvetlerin toplamı, yüzey serbest enerjisi değerini vermektedir (Oh ve Luner, 1999; Sipahi ve ark., 2001). Dağılım enerjisi bütün moleküller arasında görülürken, diğer yüzey enerji kuvvetleri polar moleküller arasında görülmektedir. Yüzey enerjisi genel olarak dağılım bileşeni ve polar bileşeni olarak açıklanmaktadır (Oh ve Luner, 1999; Dilsiz ve Wightman, 1999; Roudman ve Digiano, 2000; Kaminska ve ark., 2002). Yüzey enerjisinin değerinin hesaplanmasında farklı formüller kullanılabilmektedir ve bu formüller yüzey serbest enerjisi temas açısı değerleri kullanılarak bulunabilmektedir. Çizelge 3.4’de kullanılan farklı formüller belirtilmiştir (Sharma ve ark., 2001).

Çizelge 3.4. Temas açısı değeri kullanarak serbest yüzey enerjisinin belirlenmesinde kullanılan formüller

Yaklaşım	Ampirik Eşitlik
Hal eşitliği (Neumann)	$\cos \theta = \frac{(0.015\gamma_s - 2)(\gamma_s\gamma_l)^{1/2} + \gamma_l}{\gamma_l[0.015(\gamma_s\gamma_l)^{1/2} - 1]}$
Wu (Owens-Wendt Kaelble)	$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2[(\gamma_s\gamma_l)^{1/2} + (\gamma_s\gamma_l)^{1/2}]$
Wu (harmonik ortalama eşitliği)	$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 4 \frac{\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + 4 \frac{\gamma_l^p \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p}$
OWRK/Fowkes	$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2}$
Asit-Baz (Van Oss, Good Chaudhury)	$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2 [(\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW})^{1/2} + (\gamma_s^+ \gamma_l^-)^{1/2} + (\gamma_s^- \gamma_l^+)^{1/2}]$
Geometrik ortalama eşitliği	$(1 + \cos \theta) = \sqrt[2]{\gamma_s^d \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} \right)} + 2 \left(\frac{\sqrt{\gamma_s^p}}{\gamma_l} \right) \sqrt{\gamma_l^p}$

(γ_l, γ_s : sıvı ile katının yüzey serbest enerjileri

γ_l^p, γ_s^p : sıvı ve katının polar terimleri

γ_l^d, γ_s^d : sıvı ve katının dağılım bileşenleri

γ_s^+, γ_l^+ : sıvı ve katının elektron-alıcı terimleri

γ_s^-, γ_l^- : sıvı ve katının elektron-verici terimleri

$\gamma_l^{LW}, \gamma_s^{LW}$: sıvı ve katının Lifshitz van der Waals terimleri)

Yüzey enerjisinin tespitinde kullanılan sıvı referanslar ve yüzey serbest enerjisi değerleri Çizelge 3.5'te verilmiştir

Çizelge 3.5. Referans sıvılara ait yüzey serbest enerjisi değerleri

Ağır Faz	γ^{tot} [mN/m]	γ^d [mN/m]	γ^+ [mN/m]	γ^- [mN/m]	Hafif Faz
Su	72.80	21.80	25.50	25.50	Hava
Formamid	58.00	39.00	2.28	39.60	Hava
Etilen glikol	48.00	29.00	3.00	30.10	Hava
Di-iodo metan	50.80	50.80	0.00	0.00	Hava

3.4.8. Nanoindentasyon

Belirlenen malzemenin uygulanan kuvvete karşın uyguladığı tepki, malzemenin mekanik davranışı olarak tanımlanmaktadır. Malzemeye uygulanan çeşitli kuvvetler neticesinde, malzemede meydana gelen gerilme ve şeklen değişiklikler ile malzemenin mekanik davranışları tespit edilir. Uygulanan düşük kuvvette malzeme, elastik (tersinir) olarak şekil değiştirir ve elastik sınırının üstünde bir kuvvet uygulanması durumunda malzeme de kalıcı şekil değişiklikleri ve kırılmalar görülür. Malzemenin elastik modülü; sertlik veya elastik şeklen değişmeye karşı direnci ölçülerek tespit edilir. Elastik modül, malzemenin atomları arası bağ kuvvetlerinin hesaplanması ile belirlenebilir ve deneysel koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermez. Malzemenin iç yapısında kalıcı şekil

değişiklikleri ve kırılması neticesinde oluşan gerilme sınırı mukavemet olarak adlandırılır. Malzemenin dayanımı, şekil değiştirme yeteneği; mukavemet, esneklik ve sertlik gibi özelliklerin belirlenmesi deneysel koşullara bağlıdır.

Malzemenin mekanik özellikleri iki yönden ele alınmaktadır. Malzeme üzerinde sürekli bir kuvvet uygulandığı kabul edilir ve malzemenin atom davranışları ve iç yapısındaki değişimlere bakmaksızın, malzemenin dış kuvvete karşı gösterdiği şekil değiştirme tepkisi belirlenmesi ele alınan mekanik bir yöndür. Kırılma ve şekil değiştirme süreci, malzemenin atom davranışları ve iç yapısında meydana gelen mikro değişiklikleri, iç yapısı ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkinin ele alındığı diğer bir yöndür (Onaran, 2000).

Sertlik

Bir malzemenin; kesilme, aşınma, çizilme ve delinmeye gösterdiği direnç sertlik olarak ifade edilir. Sertlik, malzemenin kalite kontrol kriterleri içinde yer alan önemli bir performans parametresidir.

Sertlik değeri, malzeme yüzeyine batırılan kesici takım veya bir uca karşın göstermiş olduğu direnç ölçülerek belirlenmektedir. Malzemenin sertlik değerini belirleyecek olan aparatlar, yüksek mekanik özellik değerlerine sahip; piramit, huni, bilye biçiminde ve çelik, elmas, serleştirilmiş sinterlemiş karbür içerikli olarak seçilmektedir. Sertlik deneylerinde; kesici takım veya uç, malzeme yüzeyine dik doğrultuda olacak şekilde ve belirli bir hız değerinde bastırılarak uygulanmaktadır (Şahin, 2006).

Sertlik ölçümü yapılırken dikkat edilmesi gereken;

- Numunenin oturma ve ölçme yüzeylerinin düzgün ve paralel olması,
- İz derinliğinin minimum on katı büyüklüğü kalınlıkta sertlik numunesinin sağlaması,
- Numunenin kenarına yakın noktalarda batan ucun uygulanmaması,
- İzler arasında, iz çapının minimum 3 katı kadar uzaklık bulunması,

başlıca parametreler olarak sıralanabilir. Sertlik, uygulanan yük değerine göre; malzeme yüzeyinde meydana gelen izin yüzey alanına veya batan ucun batma derinliği ile tespit edilir. Malzemenin sertliği genel olarak; uygulanan yükün malzemede bıraktığı kalıcı izin yüzey alanına bölünmesiyle bulunur (Savaşkan, 1999).

Ölçülecek olan sertlik tipine göre setlik ölçümleri değişkenlik göstermektedir. Brinell, Knoop, Vickers, Rockwell vb. sertlik değeri hesaplaması bulunmaktadır. Malzemenin sertlik ölçümleri deneysel koşullara bağlı olarak değişkenlik gösterebildiğinden, sertlik değerli arasında kıyaslama yapılabilmesi için aynı deneysel koşullarda ölçüm yapılmış olması gerekmektedir (Şahin, 2006).

Çentik testi mekanik karakterizasyon

Çentik testi, sertlik değerinin ölçülmesinde tercih edilen metotlardan biridir. Çentik testi, çentici katı bir uçla malzemeye uygulanan kuvvetin malzemede oluşan plastik deformasyonun yükün kaldırılmasıyla meydana gelen izinden numunenin sertlik tayini belirlenerek mekanik karakterizasyonu belirlenir (Tabor, 1951; Bhushan, 1998).

Sertliğin genel ifadesi (H):

$$H = \frac{P}{A} \quad (1)$$

P: Uygulanan kuvvet

A : uç tarafından açılan yüzeyin alanı

Formülde A değeri kullanılan ucun geometrisiyle farklılık göstereceğinden ve viskoelastik etkiler, yükleme hızı ile malzeme yüzeyinde değişik oranlarda deformasyona uğrayacağından, çentik testlerinden alınan veriler bir malzeme sabiti olarak kullanılmaz. Çentik testleri malzemelerin mekanik niteliklerini kıyaslama şansı sunması nedeniyle araştırma alanında ve endüstriyel alanlarda tercih edilmektedir.

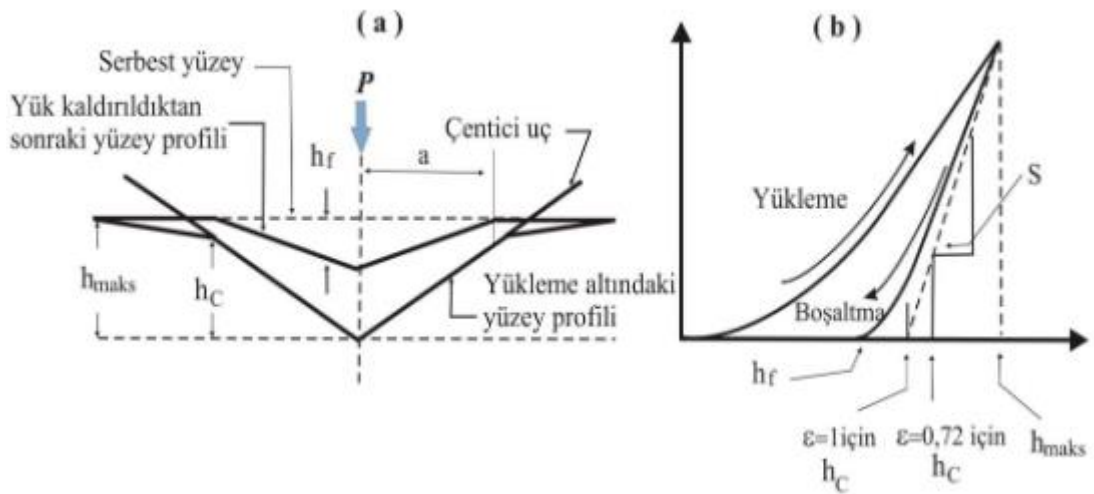
Çentik analizleri; derinlik duyarlı çentik(dinamik/nanoçentme) (DDÇ) testleri, geleneksel (statik) çentik testleri olarak gruplandırılmaktadır. Bu çalışmada nanoindentasyon

testlerini Oliver-Pharr Yaklaşımı ve DDÇ yöntemi kullanarak, sentezlenen polimerler mekanik olarak karakterize edilmiştir.

Derinlik duyarlı çentik testleri (DDÇ)

DDÇ, boyutları çok küçük malzemelerin mekanik özelliklerini tespit edilmesi niteliği nedeniyle tercih edilmektedir. DDÇ testinin geleneksel çektik testlerinden en önemli farkı; numune ve çentici arasındaki kontak derinliğinin (h_c), test esnasında kaydedilen yük-yer değiştirme eğrisinden ($P - h$) doğrudan hesaplanabilmesidir (Li ve Bhushan, 2002; Oliver ve Pharr, 2004). DDÇ testi kullanılarak; elastik modülü (E) sertlik (H), sürünme, viskoelastiklik, zorlanma hızı duyarlılığı, film-altlık yapışma kuvveti ve kırılma tokluğu vb. farklı tipte mekanik özelliği tespit etmek mümkündür.

DDÇ testinden alınan yük-yer değiştirme ($P - h$) eğrisi şekil 3.8’de verilmektedir. Çeşitli tiplerde mekanik özelliklerin belirlenebilmesi için DDÇ testinden elde edilen ($P - h$) eğrinin analizi ile mümkündür. Oliver-Pharr, Dorner-Nix, Enerji yaklaşımı, Cheng-Cheng, Field-Swain (Sakai, 1993; Tuck ve ark., 2001) literatürdeki önemli ($P - h$) eğrisi yaklaşımlarıdır.



Şekil 3.8. a) Uçun numune yüzeyinde oluşturduğu çentme deformasyon
b) Deformasyonla DDÇ testinden alınan ($P - h$) eğrisi şeması

h_c	: yükleme altındaki kontak derinlik	h_s	: yüzeyin elastik yer değiştirmesi
h_{max}	: maksimum derinlik	h_{min}	: minimum derinlik
ϵ	: geometrik faktör	P_{max}	: maksimum yük
a	: uç-numune arasındaki kontak alanının yarıçapı	S	: kontak kalınlık
h_f	: yükün tamamen geri kaldırılmasından sonra, numunenin elastik geri kazanımından dolayı geride kalan izin son derinlik		

Şekil 3.9. (Devam) a) Uçun numune yüzeyinde oluşturduğu çentme deformasyon
b) Deformasyonla DDÇ testinden alınan ($P - h$) eğrisi şeması

Oliver&Pharr yaklaşımı (OP)

Oliver ve Pharr, çentik testi sırasında malzemede oluşan elastik geri kazanım ve uygulama sertleşmesini de göz önünde bulundurarak analiz metodu geliştirmiştir. Metotta, çentici uçun batması ve kaldırılması sırasında malzeme yüzeyinde oluşan deformasyon Şekil 3.7’de şematize edildiği gibi gerçekleştiği kabul edilir.

Sentezlenen polimerlerin Oliver&Pharr yaklaşımıyla gerçekleştirilen; DDÇ mekanik nanoindentasyon analizleri, Hysitron marka TI 950 TriboIndenter Nanomechanical Test Instrument cihazıyla tespit edilmiştir.

Uygulanan yük derinliği analiz prosedürüne göre kontrol edilmiştir. Film kalınlığının kabul değeri 1 mikron olarak, 1/10 (100nm) derinliğe kontrollü yük uygulanmıştır. Çentiğin her biri için 5sn yükleme, 2sn bekleme, 5sn boşaltma sürelerine riayet edilerek yük uygulanmıştır. Numunenin her biri için 5*4 gridlik alanlar oluşturularak 20 defa çentik atılmıştır. 5*4 gridlik alanın yüzey ölçüleri 15*15 μm^2 şeklindedir.

4. BULGULAR

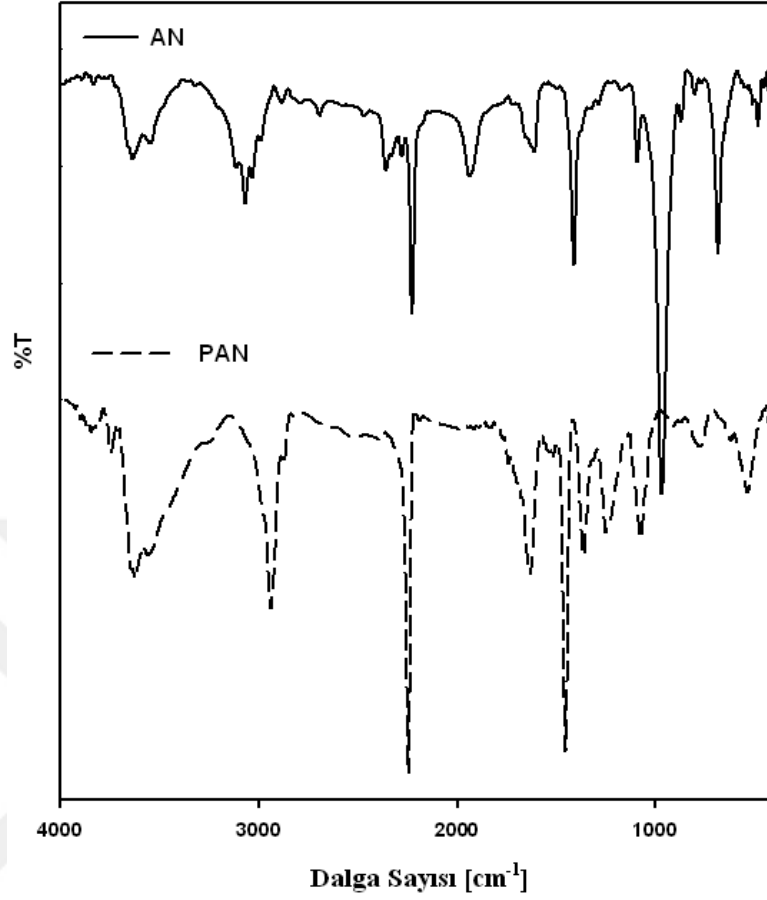
4.1. FT-IR Analizleri

Referans numuneler ve sentezlenen polimerlerin kimyasal yapıları FT-IR spektrumunda belirlenen referans kaymalar ve karakteristik piklerin kaybolması gözlenerek, FT-IR spektroskopisi cihazıyla tespit edilmiştir.

4.1.1. P(AN) ve AN monomeri FT-IR analizi

Şekil 4.1’de AN monomeri ve P(AN) polimerine ait FT-IR spektrumları gösterilmektedir. Çizelge 4.1’de AN ve P(AN)’ın fonksiyonel gruplarının dalga sayıları ve titreşim türleri tablo şeklinde verilmiştir.

Alınan FT-IR spektrumları neticesinde; AN’ de 1933 cm^{-1} ’de $[-C=C-]$ çift bağının konjugasyon etkisin nedeniyle orta kuvvetli pik ile sırasıyla 964 ve 680 cm^{-1} ’de izlenen $[=C-H]$ grubunun rezonans etkisinden dolayı pik ve düzlem dışı bükülme pikleri çift bağların açılmasıyla polimerizasyondan sonra gözlenmemiştir (Sinha ve ark., 2009; Lee ve ark., 2014).



Şekil 4.1. AN monomeri ve P(AN) polimerinin FT-IR spektrumları

Çizelge 4.1. AN monomeri ve P(AN) polimerinin FT-IR analizi

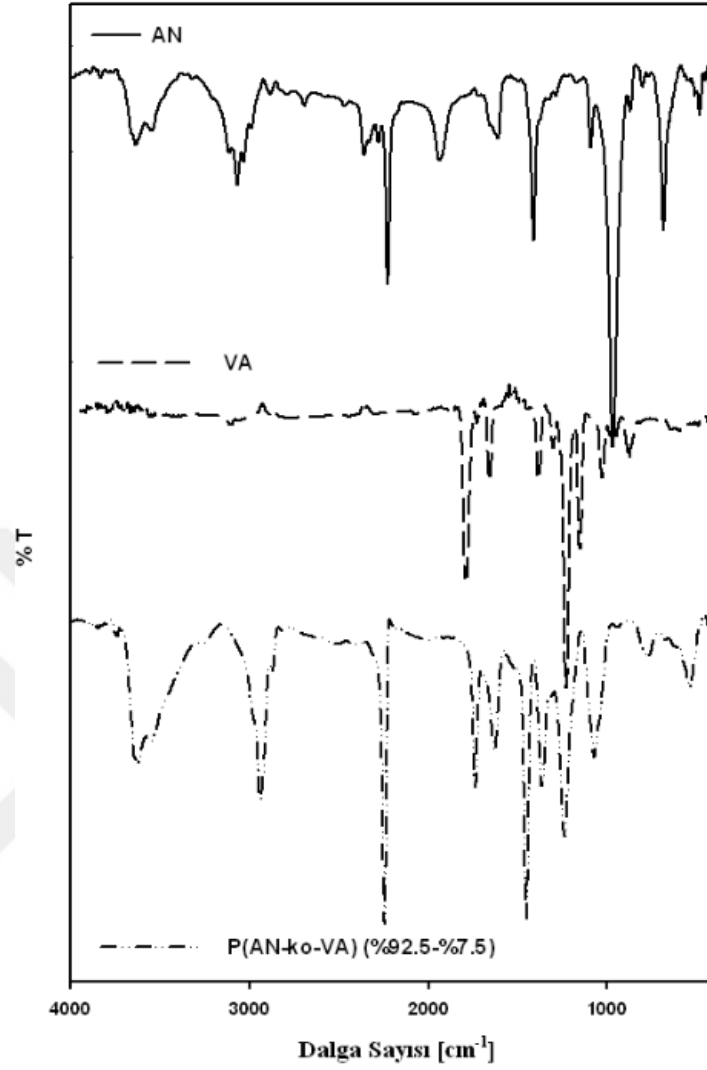
Materyal	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
AN	964 ve 680	= CH grubunun rezonans etkisinden dolayı pik ve düzlem dışı bükülme piki
	1410	-CH ₂ düzlem içi makaslama titreşim
	1610 ve 1933	-CH = CH- çift bağının zayıf piki
		-CH = CH- çift bağının konjugasyon etkisinden dolayı orta kuvvetli pik
	2228	-C ≡ N grubunun piki
	3070	-C - H gerilme piki

Çizelge 4.1. (Devam) AN monomeri ve P(AN) polimerinin FT-IR analizi

Materyal	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
AN	1452	$-CH_2$ düzlem içi makaslama titreşim piki
	2244	$-C \equiv N$ grubunun piki
	2937	$-C-H$ gerilme piki

4.1.2. P-(AN-ko-VA) Ko-polimerlerinin FT-IR Analizleri

Şekil 4.2’de AN ve VA monomerleri ile P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) kopolimerinin FT-IR spektrumu belirtilmiştir. Çizelge 4.2’de AN, VA ve P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) kopolimerindeki fonksiyonel grupların dalga sayıları ve titreşim türleri tablo şeklinde verilmiştir.



Şekil 4.2. AN ve VA monomerleri ile P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin FT-IR spektrumu

Alınan FT-IR spektrumları neticesinde; AN’de 1610 ve 1933 cm^{-1} ’de $[-\text{C}=\text{C}-]$ çift bağının zayıf pik ve $[-\text{C}=\text{C}-]$ çift bağının konjugasyon etkisinden dolayı orta kuvvetli pik ile sırasıyla 964 ve 680 cm^{-1} ’de izlenen $[=\text{C}-\text{H}]$ grubunun rezonans etkisinden dolayı pik ve düzlem dışı bükülme pikleri ve VA’da 953 cm^{-1} ’de izlenen $[=\text{C}-\text{H}]$ grubunun rezonans etkisinden dolayı pik çift bağların açılmasıyla polimerizasyon sonrasında görülmemiştir (Salehi-Mobarakeh ve Roudboneh, 2006).

Çizelge 4.2. AN ve VA monomeri ile P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin FT-IR spektroskopisi analizi

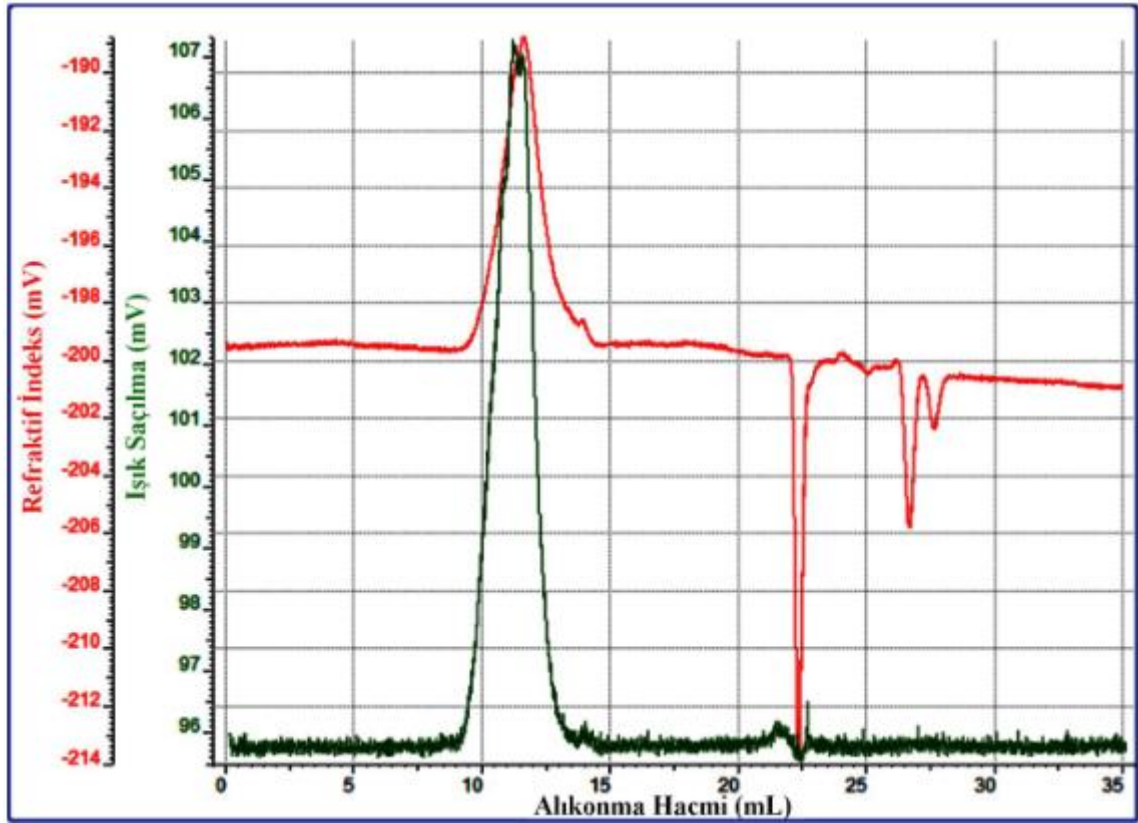
Materyal	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
AN	964 ve 680	= CH grubunun rezonans etkisinden dolayı pik ve düzlem dışı bükülme piki
	1410	-CH ₂ düzlem içi makaslama titreşim
	1610 ve 1933	-CH = CH- çift bağının zayıf piki
		-CH = CH- çift bağının konjugasyon etkisinden dolayı orta kuvvetli pik
	2228	-C $\equiv$ N grubunun piki
	3070	-C - H gerilme piki
VA	953	= CH grubunun rezonans etkisinden dolayı pik
	1026	-C - CH ₂ gerilme piki
	1141	-CH - OCOCH ₃
	1221	-O - COCH ₃
	1378	-CH ₂ düzlem içi makaslama titreşim
	1653	-C = C - çift bağının piki
	1758	-C = O grubunun piki
	2890	-C - H gerilme piki
P(AN-ko-VA) (%92.5-%7.5)	1078	-C - CH ₂ gerilme piki
	1239	-CH - OCOCH ₃
	1367	-O - COCH ₃
	1447	-CH ₂ düzlem içi makaslama titreşim
	1740	-C = O grubunun piki
	2245	-C $\equiv$ N grubunun piki
	2945	-C - H gerilme piki

4.2. GPC Analizleri

Sentezlenen ko-polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_n$), kütlece ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_w$) ve heterojenlik indeksleri (HI) Malvern Viscotek GPCmax cihazıyla refraktif indeks (Ve 3580 Malvern Dedektör) ve ışık saçılma dedektörü (270 Dual Malvern Dedektör) ve DMAc sürükleyici fazı kullanılarak 50 °C’de tespit edilmiştir.

4.2.1. P(AN) Polimerinin GPC Analizi

Şekil 4.3'te P(AN) polimerinin GPC kromotogramı verilmiştir. Çizelge 4.3'te ise sentezlenen homopolimere ait $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ ve HI değerleri tablo şeklinde verilmiştir.



Şekil 4.3. P(AN) polimerinin GPC grafiğı

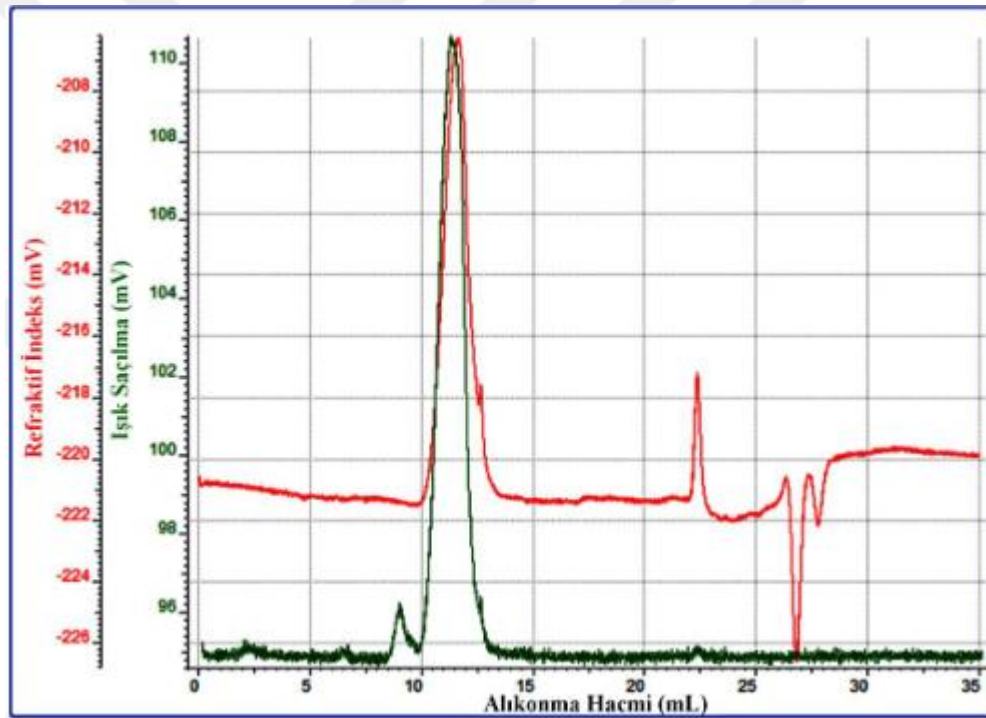
Çizelge 4.3. P(AN) polimerinin molekül kütlesi dağılımı analizi

Polimer	$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	HI
PAN	52000	82000	1.58

4.2.2. P-(AN-ko-VA) Ko-polimerleri GPC Analizleri

Sentezlenen P-(AN-ko-VA) (%92.50-7.50) ko-polimerinin GPC kromatogramı şekil 4.4'te verilmiştir. Çizelge 4.4'te sentezlenen ko-polimere ait $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ ve HI değerleri tablo halinde sıralanmıştır.

Sentezlenen P-(AN-ko-VA) (%92.50-7.50) ko-polimerinin ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_n$) 58000 (g/mol), kütlece ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_w$) 78000 (g/mol) ve heterojenlik indeksleri (HI) 1.34 olarak tespit edilmiştir.



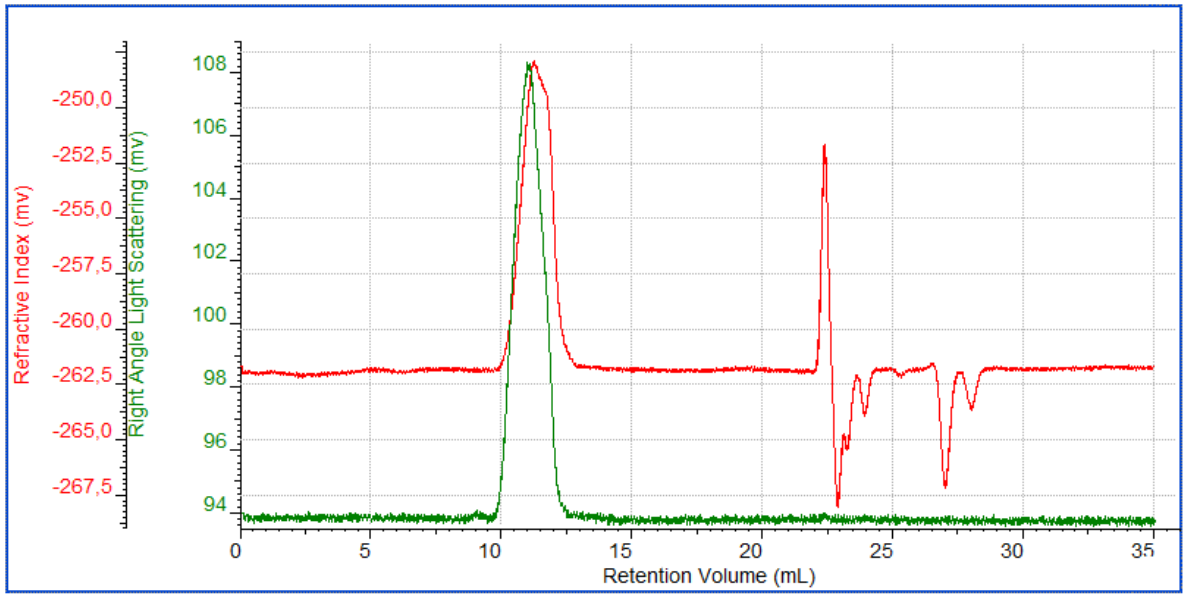
Şekil 4.4. P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin GPC grafiği

Çizelge 4.4. P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin kütlesi dağılımı analizi

Polimer	$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	HI
P-(AN-ko-VA) (%92.5-%7.5)	58000	78000	1.34

Şekil 4.5'te P-(AN-ko-VA) (%92.50-7.50) ko-polimerinin hidrojenasyonu sonucunda elde edilen indirgenmiş P-(AN-ko-VA) (%92.50-7.50) ko-polimerinin GPC kromatogramı verilmiştir. Çizelge 4.5'te sentezlenen ko-polimere ait $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ ve HI değerleri tablo halinde sıralanmıştır.

Yapılan indirgenme tepkimelerinde kopolimerin ana monomerini oluşturan akrilonitrilin $[-C \equiv N]$ bağının bir kısmının indirgenmesi sonucu molekül ağırlığı dağılımında büyük değişiklikler gözlenmiştir.



Şekil 4.5. P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin H_2 ve Pt katalizörlü indirgenme ($25^\circ C$ -30dk) sonrası alınan GPC kromatogramı

Çizelge 4.5. P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin H₂ ve Pt katalizörlü indirgeme sonrası alınan GPC sonuçları

Polimer		$\overline{M}_n$ (gr/mol)	$\overline{M}_w$ (gr/mol)	HI
P-(AN-ko-VA)	(Pt	52000	74000	1.42
katalizörlü-25°C)-15.dk				
P-(AN-ko-VA)	(Pt	51000	81000	1.58
katalizörlü-25°C)-30.dk				
P-(AN-ko-VA)	(Pt	49000	78000	1.59
katalizörlü-25°C)-60.dk				
P-(AN-ko-VA)	(Pt	76000	145000	1.91
katalizörlü-35°C)-15.dk				
P-(AN-ko-VA)	(Pt	70000	136000	1.95
katalizörlü-35°C)-30.dk				
P-(AN-ko-VA)	(Pt	65000	105000	1.64
katalizörlü-35°C)-60.dk				
P-(AN-ko-VA)	(Pt	58000	97000	1.66
katalizörlü-45°C)-15.dk				
P-(AN-ko-VA)	(Pt	62000	98000	1.59
katalizörlü-45°C)-30.dk				
P-(AN-ko-VA)	(Pt	58000	99000	1.73
katalizörlü-45°C)-60.dk				

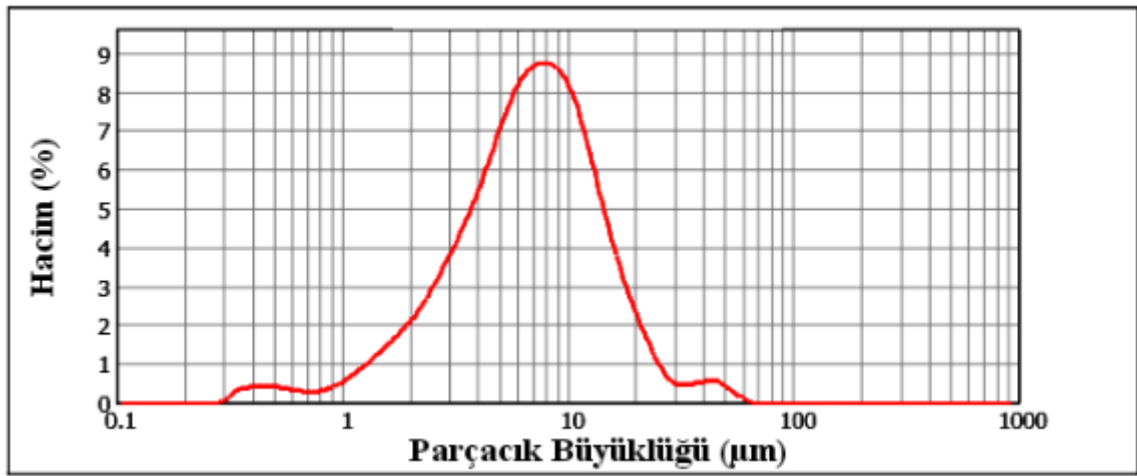
4.3. PSD Analizleri

Sentezlenen polimerlerin parçacık büyüklük analizi parçacıkların deiyonize su içerisinde dağıtılmasıyla Malvern Mastersizer 2000 cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde polimerler deiyonize su ile karıştırılarak 10.000 devir/dk hız ile homojenizatör de karıştırılarak; fiziksel olarak yapışan ve kümelenen polimer taneciklerinin homojenliği sağlanmıştır. Deiyonize su içerisinde cihaza verilen polimerler; 10 dk 2000 devir/sn hızla cihazın ultrasonik karıştırıcısında, 10 dk 2000 devirde mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak alınan veriler ile parçacık boyu dağılım diyagramları oluşturulmuştur.

4.3.1. P(AN) Polimerinin PSD Analizi

Şekil 4.6’da P(AN) polimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi, Çizelge 4.6’da ise P(AN) polimerinin parçacık boyut dağılımı verileri gösterilmektedir. Çizelgede sentezlenen polimerin parçacık dağılımları %1.0, %10.0, %50.0, %90.0’nın parçacık dağılımı, yüzey ağırlıklı ortalaması (D[3.2]) ve hacim ağırlıklı ortalaması (D[4.3])µm boyutunda tespit

edilmiştir. Polimerin spesifik yüzey alanı çizelgede belirtilmiştir. P(AN) polimerinin %1.0'ünün 0.48 μm , %10.0'unun 2.27 μm , %50.0'sinin 6.91 μm ve %90.0'ının 15.89 μm 'den daha küçük parçacık büyüklüğü tespit edilmiştir. Parçacık büyüklük dağılım analiz verileri sentezlenen polimerin yüzey ağırlıklı ortalaması (D[3.2]) 4.23 μm ve hacim ağırlıklı ortalaması (D[4.3]) 8.54 μm büyüklüğündedir. Taneciklerin spesifik yüzey alanının 1.42 m^2/g olarak tespit edilmiştir.



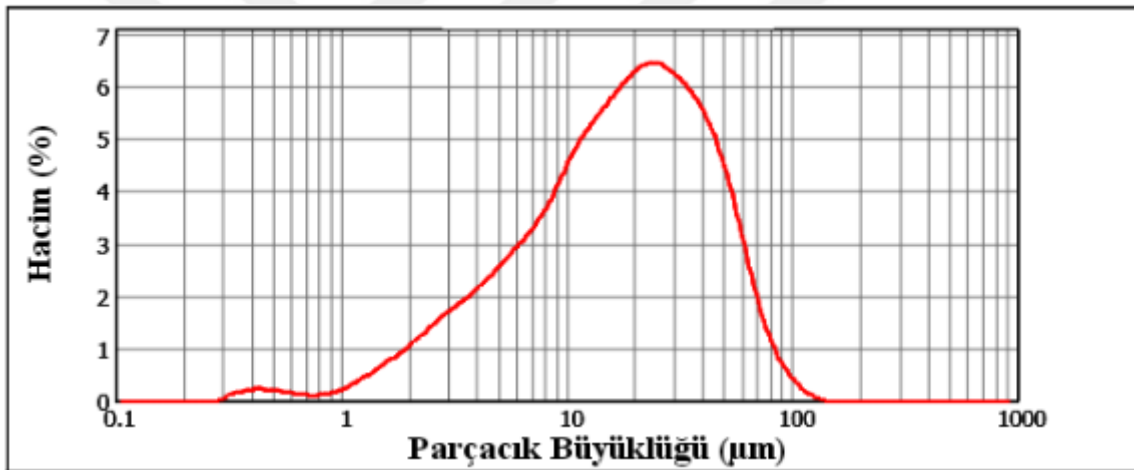
Şekil 4.6. P(AN) polimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi

Çizelge 4.6. P(AN) polimerinin parçacık büyüklük dağılımı analizi

Polimer	d(0.01) (μm)	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	D[3.2] (μm)	D[4.3] (μm)	Spesifik Yüzey
							Alanı (m^2/g)
PAN	0.48	2.27	6.91	15.89	4.23	8.54	1.42

4.3.2. P-(AN-ko-VA) Ko-polimerlerinin PSD Analizi

Sentezlenen P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin parçacık boyut dağılımının verileri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Çizelgede sentezlenen polimerin parçacık dağılımları %1,0, %10,0, %50,0, %90,0’nın parçacık dağılımı, yüzey ağırlıklı ortalaması (D[3.2]) ve hacim ağırlıklı ortalaması (D[4.3]) μm boyutunda tespit edilmiştir. Polimerin spesifik yüzey alanı çizelgede belirtilmiştir. Şekil 4.7’de Sentezlenen P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi gösterilmektedir. Sentezlenen P-(AN-ko-VA) ko-polimerlerinin %1,0’inin 0.79 μm , %10,0’unun 3.70 μm , %50,0’sinin 17.93 μm ve %90,0’nın 49.99 μm aralığında parçacık büyüklüğü tespit edilmiştir. Parçacık büyüklük dağılım analiz sonuçları sentezlenen ko-polimerin D[3.2] ve D[4.3] değerleri sırası ile 7.93 μm ve 23.13 μm büyüklük aralığında olduğunu ve taneciklerin spesifik yüzey alanının 0.76 m^2/g olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin parçacık boyut dağılım eğrisi

Çizelge 4.7. P-(AN-ko-VA) ko-polimerlerinin parçacık boyut dağılımı analizi

Polimer	d(0.01) (μm)	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	D[3.2] (μm)	D[4.3] (μm)	Spesifik Yüzey
							Alanı (m^2/g)
P-(AN-ko-VA) (%92.5-%7.5)	0.79	3.70	17.93	49.99	7.93	23.13	0.76

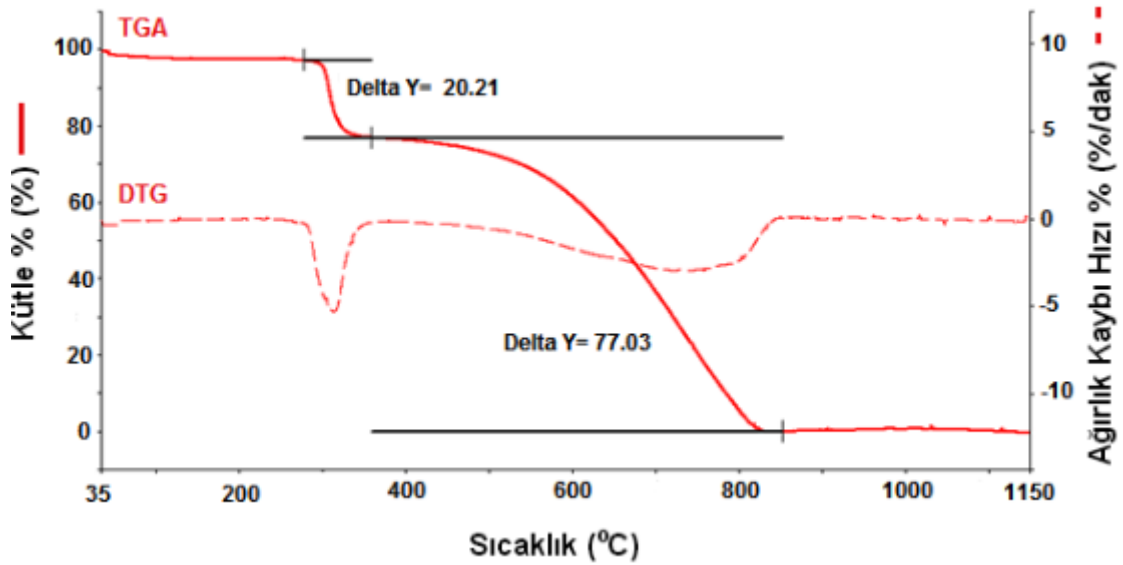
4.4. TGA Analizleri

Sentezlenen polimerlerin TGA analizleri, Perkin - Elmer Diamond TG/DTA termik analitik cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Alüminyum oksit (Al_2O_3) ile kalibre edilen cihaz,

polimer numunelerinin ısı bozunması; alüminyum kroze, 10°C/dk ısıtma hızında, azot atmosferinde, 200 ml/dk gaz akış hızına sahip sistemde tespit edilmiştir.

4.4.1. P(AN) Polimerinin TGA Değerlendirmeleri

Şekil 4.8’de P(AN) polimerinin termogram, Çizelge 4.8’de ise P(AN) homopolimerinin termogravimetrik analiz verileri gösterilmiştir. Akrilik polimerlerde bozulma sıcaklığı polimerin molekül ağırlığıyla değişmektedir; yüksek molekül ağırlığına sahip P(AN) polimerlerde bozunma sıcaklığı daha yüksektir (Xue ve ark., 1997; Badawy ve Dessouki, 2003). Sentezlenen P(AN) homopolimerinde polimeri 1.basamakta 277.7°C’de başlayarak %20.2’inin bozunduğu tespit edilmiştir. 2.basamakta ise 359.1°C’den başlayarak % 77.0’ının bozunduğu belirlenmiştir. Elde edilen veriler sentezlenen polimerlerin yüksek sıcaklıklara dayanıklı termal karalılığı olduğunu göstermiştir.



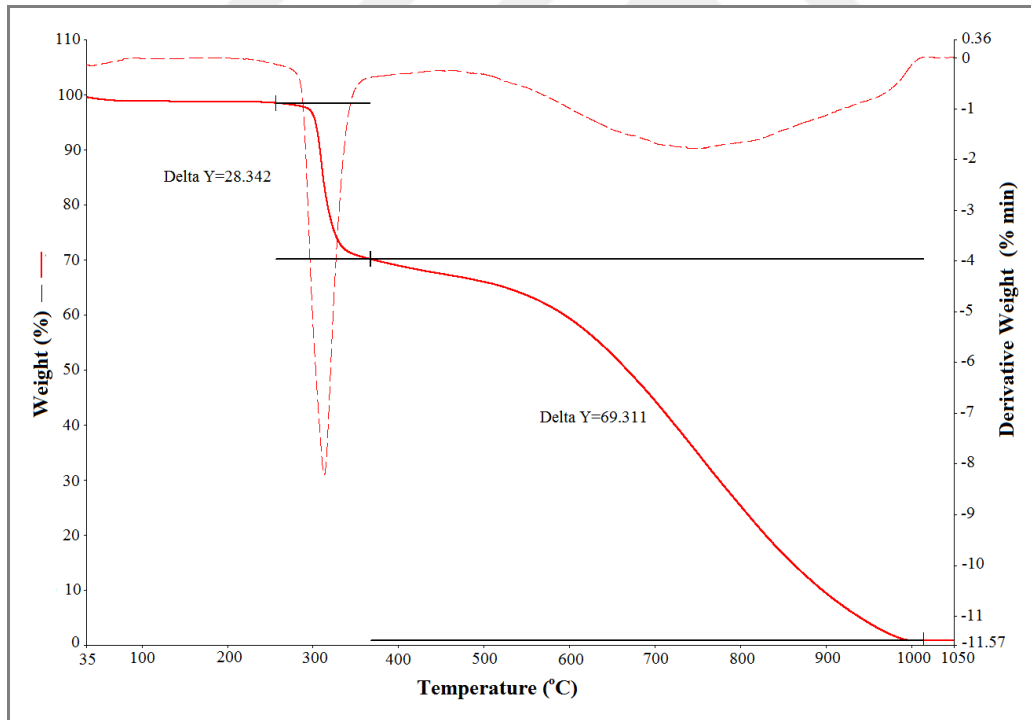
Şekil 4.8. P(AN) polimerinin termogram eğrisi

Çizelge 4.8. P(AN) polimerlerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Polimer	1.Bozulma Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı	2.Bozulma Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı
PAN	277.1	313.1	20.2	359.1	739.1	77.0

4.4.2. P-(AN-ko-VA) Ko-polimerinin TGA Değerlendirmeleri

Şekil 4.9’da P-(AN-ko-VA) ko-polimerine ait termogram, Çizelge 4.9’da ise P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin termogravimetrik analiz verileri gösterilmektedir. P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin 1.basamakta bozunması 256.4 °C’de başlamıştır. 1.basamakta polimerin % 28.3’ünün bozunduğu tespit edilmiştir. 2.basamak bozunması 367.6°C’de başlamıştır. 2.basamakta polimerin %69,3’ünün bozulduğu tespit edilmiştir. Alınan veriler sentezlenen polimerlerin yüksek sıcaklıklara dayanıklı termal kararlı olduğunu göstermiştir.



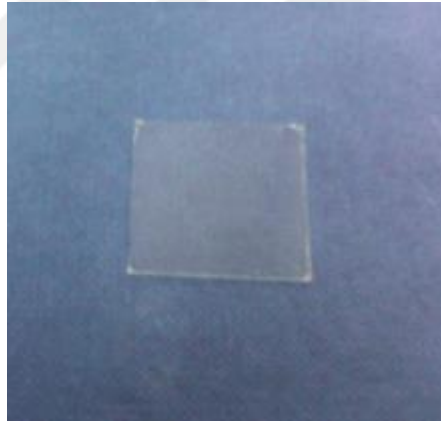
Şekil 4.9. P-(AN-ko-VA) (%92,50%7,50) ko-polimerin termogram eğrisi

Çizelge 4.9. P-(AN-ko-VA) (%92,50-%7,50) ko-polimerin termogravimetrik analiz verileri

Polimer	1.Bozulma Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı	2.Bozulma Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	% Kütle Kaybı
P-(AN-ko-VA) (%92,5%7,5)	256.4	313.3	28.3	367.6	758.8	69.3

4.5. Temas Açısı Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin ıslanabilirlik değerlerinin tespit edilebilmesi için homopolimer, sentezlenen ko-polimer ve hidrojenasyon sonucu elde edilen indirgenmiş ko-polimer numuneleri, döner kaplama cihazıyla bir cam yüzeyinde kaplama yapılarak ince film şekline getirilmiştir. Şekil 4.10’da döner kaplama cihazıyla oluşturulan filmlerin görseli verilmiştir. Cam yüzeye kaplanan kopolimerlerin temas açısı değerleri polimerik yüzeye 0.75µl su damlatılarak temas açısı ölçüm cihazıyla tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. Döner kaplama cihazıyla elde edilen cam yüzeye kaplama

4.5.1. P(AN) Polimerinin Temas Açısı Ölçümü

Şekil 4.11’de P(AN) polimerlerin döner kaplama cihazıyla oluşturulan filmine damlatılan suyun temas açısı görseli görülmektedir. Çizelge 4.10’da sonuçlar irdelenmiştir.

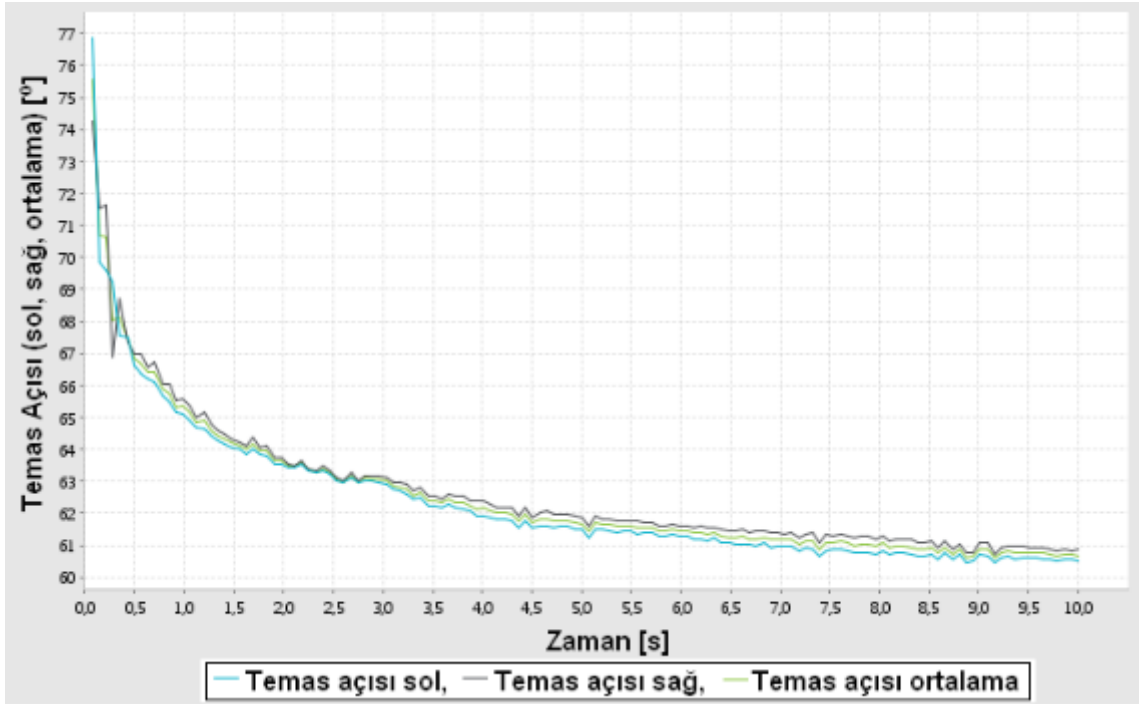


Şekil 4.11. P(AN) polimerine ait temas açısı görseli

Çizelge 4.10. P(AN) polimerinin temas açıları

Polimer	Temas Açısı-sol (°)	Temas Açısı-sağ(°)	Temas Açısı-ortalama(°)
PAN	60.5	60.9	60.7

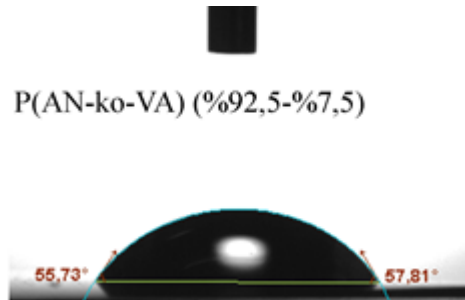
Şekil 4.12’de ise P(AN) polimerine ait temas açısı değerinin zamana bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Temas açısının su damladıktan sonra düştüğü ancak bir süre sonra sabitlendiği elde edilen eğriden tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. P(AN) polimerine ait temas açısı değerinin zamana bağlı değişimi

4.5.2. P-(AN-ko-VA) Ko-polimerlerinin Temas Açısı Ölçümleri

Şekil 4.13'te sentezlenen P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin döner kaplama cihazıyla kaplanan filmlerine damlatılan suyun temas açıları görselleri gösterilmektedir. Çizelge 4.11'de sonuçlar tablo şeklinde belirtilmiştir. Sentezlenen ko-polimerlerin temas açısı değerleri P(AN) homopolimerinin temas açısı değerlerinden daha düşüktür. Ko-polimerler içerisindeki VA hidrofilik ko-monomerinin bulunmasıyla ölçülen temas açısı değerlerinin düşürdüğü görülmüştür.

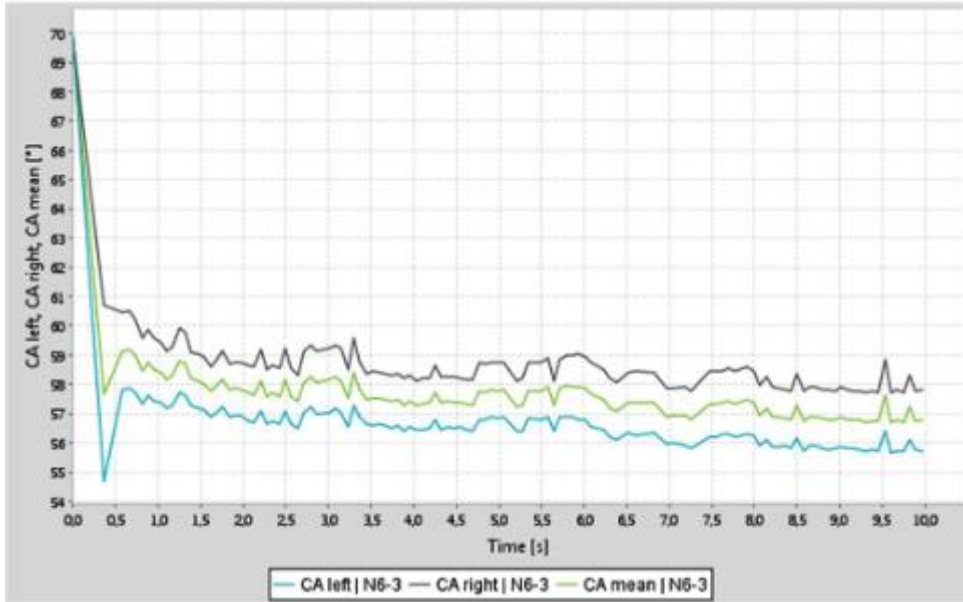


Şekil 4.13. P-(AN-ko-VA) (%92.50%7.50) ko-polimerine ait temas açısı görüntüsü

Çizelge 4.11. P-(AN-ko-VA) (%92.50%7.50) ko-polimerine ait temas açıları

Polimer	Temas Açısı-sol (°)	Temas Açısı-sağ(°)	Temas Açısı-ortalama(°)
P-(AN-ko-VA) (%92.5%7.5)	55.7	57.8	56.8

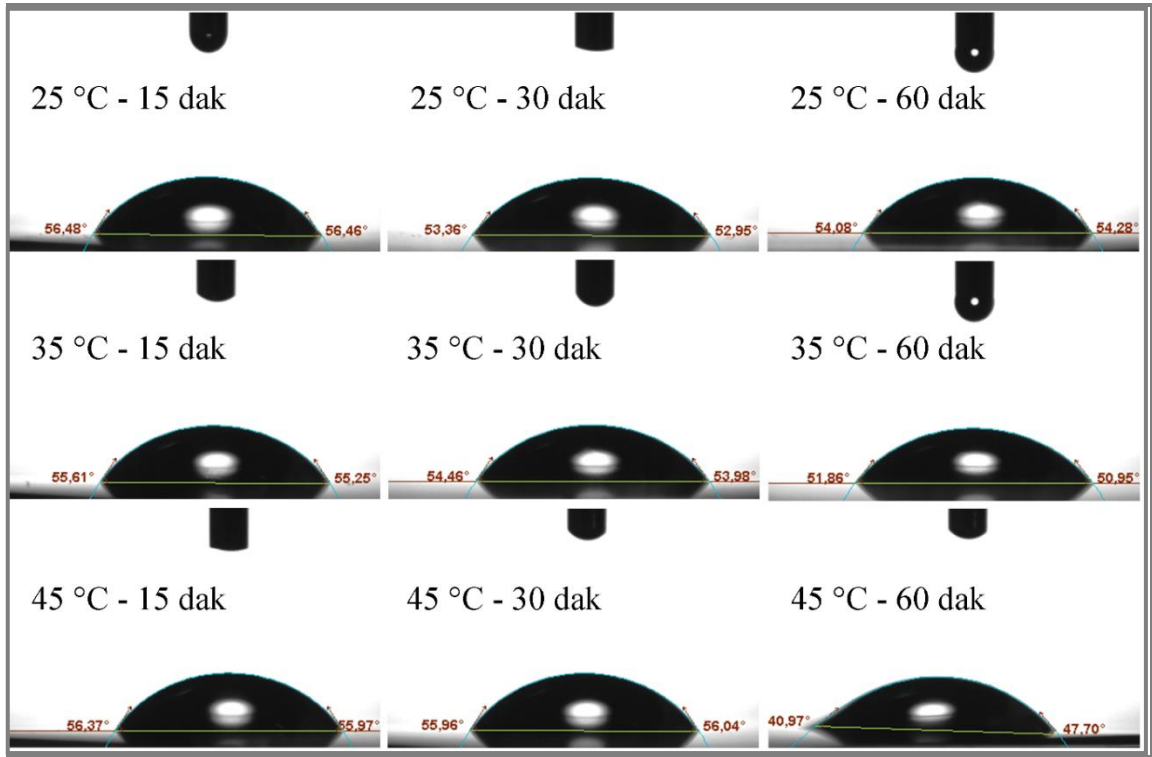
Şekil 4.14'te ise P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) kopolimerinin temas açısı değerleri zamana bağlı olarak gösterilmiştir. Temas açısının damlatıldığı sonra düştüğü ancak bir süre sonra sabitlendiği elde edilen eğriden tespit edilmiştir.



Şekil 4.14. P-(AN-ko-VA) (%92.50-%7.50) ko-polimerinin temas açısı değerinin zamana bağlı değişimi

Şekil 4.15'te P-(AN-ko-VA) ko-polimerin H₂ gazı ve Pt katalizörü ile indirgeme sonrasında farklı sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45 °C) ve farklı zaman aralıklarda (15., 30. ve 60. dk) alınan numunelerin döner kaplama cihazıyla kaplanan filmlerine damlatılan suyun temas açısı değerleri görselleri gösterilmektedir. Çizelge 4.12'de sonuçlar tablo şeklinde belirtilmiştir.

İndirme sonrası elde edilen bulgular, indirme sonucu temas açıların bir miktar düştüğü ve ıslanabilirliğin bir miktar arttığı görülmüştür.



Şekil 4.15. P-(AN-ko-VA) ko-polimerin indirgeme sonrasında temas açısı değerleri görüntüleri

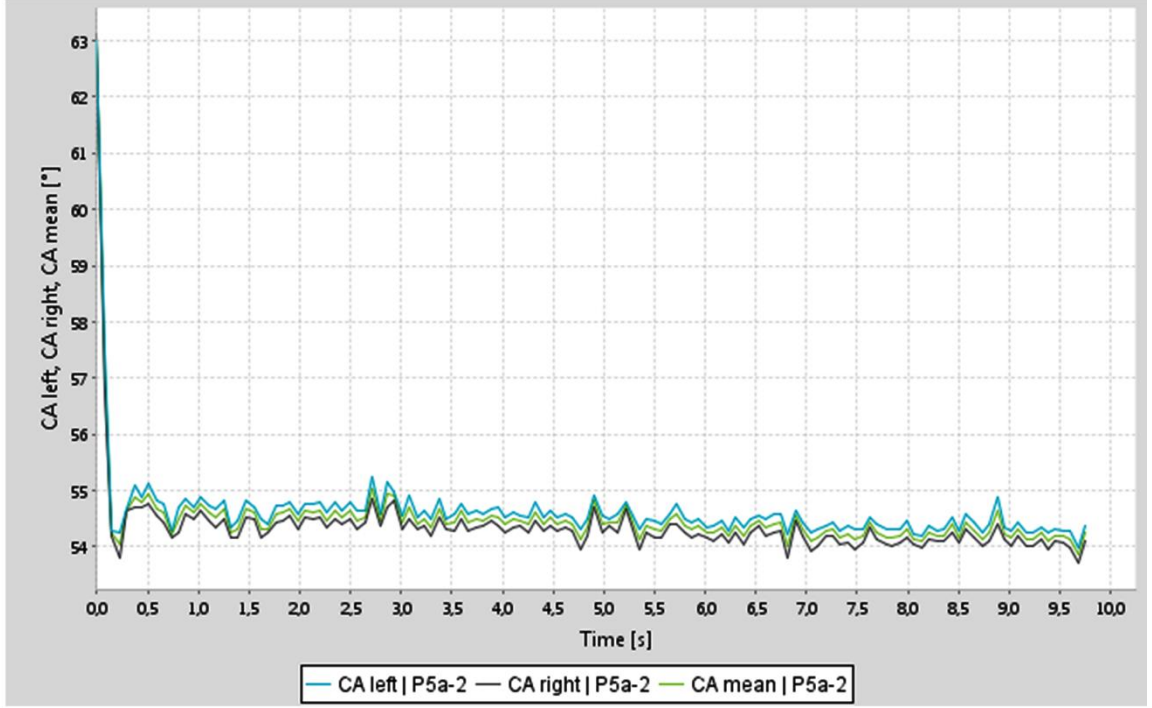
Çizelge 4.12. P-(AN-ko-VA) ko-polimerin indirgeme sonrasında temas açısı değerleri

Polimer	Temas Açısı-sol (°)	Temas Açısı-sağ(°)	Temas Açısı-ortalama(°)
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-25°C)-15.dk	56.5	56.5	56.5
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-25°C)-30.dk	53.4	53.0	53.2
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-25°C)-60.dk	54.1	54.3	54.2

Çizelge 4.12. (Devam) P-(AN-ko-VA) ko-polimerin indirgeme sonrasında temas açısı değerleri

Polimer	Temas Açısı-sol (°)	Temas Açısı-sağ(°)	Temas Açısı-ortalama(°)
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-35°C)-15.dk	55.6	55.3	51.4
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-35°C)-30.dk	54.5	54.0	54.2
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-35°C)-60.dk	51.9	51.0	51.4
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-45°C)-15.dk	56.4	56.0	56.2
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-45°C)-30.dk	56.0	56.0	56.0
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-45°C)-60.dk	41.0	47.7	44.3

Şekil 4.16’da ise P-(AN-ko-VA) ko-polimerin 35 °C’de 30 dakika boyunca H₂ gazı ve Pt katalizörlü indirgeme ko-polimerinin temas açısı değerleri zamana bağlı olarak gösterilmiştir. Temas açısı değerinin, su damladıktan sonra düştüğü ancak bir süre sonra sabitlendiği elde edilen eğriden tespit edilmiştir.



Şekil 4.16. P-(AN-ko-VA) ko-polimerin 35 °C’de 30 dakika indirgeme ko-polimerinin temas açısı değerleri zamana bağlı değişimi

4.6. Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri

P(AN) ve ko-polimerlerin yüzey serbest enerjilerini tespit etmek için polimerler döner kaplama cihazıyla cam yüzey üzerine kaplanarak film haline getirilmiştir. Cam yüzey üzerine kaplanan polimerik filmlerin; su, etilen glikol, di-iodo metan ve formamid sıvılarıyla oluşturdukları temas açısı değerleri ölçülerek Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve isman ampirik eşitliklerine göre cihaz tarafından hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri irdelenmiştir.

4.6.1. P(AN)'ın Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri

Çizelge 4.13'te P(AN)'ın temas açısı ölçüm cihazıyla alınan veriler ile Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve Zisman ampirik eşitliklerine göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.13. P(AN) polimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri

Polimer	Metot	γ^{tot} [mN/m]	γ^u [mN/m]	γ^r [mN/m]	Sqrt γ^+	Sqrt γ^-
PAN	Asit-Baz	46.72	33.90	12.81	1.89	3.38
	Hal Eşitliği	44.52	44.52	-	-	-
	OWRK/Fowkes	48.22	34.31	13.90	-	-
	Wu	51.17	33.7	17.47	-	-
	Zisman	31.56	-	-	-	-

4.6.2. P(AN-ko-VA) Ko-polimerlerinin Yüzey Serbest Enerjisi Ölçümleri

Çizelge 4.14'te sentezlenen P(AN-ko-VA) ko-polimerlerinin temas açısı ölçüm cihazıyla alınan Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve Zisman ampirik eşitliklerine göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri belirtilmiştir.

Sentezlenen polimerler içerisindeki VA hidrofilik ko-monomerinin varlığı, elde edilen farklı ampirik eşitliklerle hesaplanan yüzey serbest enerjilerinin bir miktar arttığı tespit edilmiştir. Yüzey serbest enerjisinin artması polimerlerin ıslanabilirliğinin arttığını göstergesidir.

Çizelge 4.14. P(AN-ko-VA)(%92.50-7.50) ko-polimerlerinin polimerinin yüzey serbest enerjisi değerleri

Polimer	Metot	γ^{tot} [mN/m]	γ^u [mN/m]	γ^r [mN/m]	Sqrt γ^+	Sqrt γ^-
P-(AN-ko-VA) (%92.5-7.5)	Asit-Baz	47.77	40.85	6.92	0.79	4.40
	Hal Eşitliği	45.67	45.67	-	-	-
	OWRK/Fowker	49.97	37.98	11.99	-	-
	Wu	52.84	36.16	16.67	-	-
	Zisman	33.60	-	-	-	-

Çizelge 4.15. P(AN-ko-VA) ko-polimerin H₂ gazı ve Pt katalizörü ile indirgeme sonrasında farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45 °C) ve farklı zaman aralıklarda (15., 30. ve 60. dk) alınan ko-polimer numunelerinden alınan veriler ile Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve Zisman ampirik eşitliklerine göre hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerleri belirtilmiştir.

İndirgenme sonucu elde edilen P(AN-ko-VA) ko-polimerinin hesaplanan yüzey serbest enerjilerinin bir miktar arttığı tespit edilmiştir. Yüzey serbest enerjisinin artması polimerlerin ıslanabilirliğinin arttığını göstergesidir.

Çizelge 4.15. P-(AN-ko-VA) ko-polimerin H₂ gazı ve Pt katalizörü ile indirgeme sonrasında yüzey serbest enerji değerleri

Polimer	Metot	γ^{tot} [mN/m]	γ^u [mN/m]	γ^r [mN/m]	Sqrt γ^+	Sqrt γ^-
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-25°C)15.dk	Asit-Baz	46.67	38.67	8.21	0.85	4.85
	Hal Eşitliği	44.84	44.84	-	-	-
	OWRK/Fowker	48.95	36.50	12.45	-	-
	Wu	51.92	34.99	16.92	-	-
	Zisman	24.25	-	-	-	-
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-25°C)30.dk	Asit-Baz	46.85	38.67	8.21	0.85	4.85
	Hal Eşitliği	45.69	45.69	-	-	-
	OWRK/Fowker	49.99	37.57	14.42	-	-
	Wu	53.04	34.14	18.90	-	-
	Zisman	18.48	-	-	-	-
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-25°C)60.dk	Asit-Baz	48.45	40.91	7.54	0.82	4.60
	Hal Eşitliği	46.41	46.41	-	-	-
	OWRK/Fowker	51.01	37.93	13.07	-	-
	Wu	53.98	36.18	17.80	-	-
	Zisman	28.41	-	-	-	-
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-35°C)15.dk	Asit-Baz	47.13	38.33	8.80	0.97	4.52
	Hal Eşitliği	45.31	45.31	-	-	-
	OWRK/Fowker	49.45	35.82	13.63	-	-
	Wu	52.45	34.44	18.00	-	-
	Zisman	24.44	-	-	-	-

Çizelge 4.15. (Devam) P-(AN-ko-VA) ko-polimerin H₂ gazı ve Pt katalizörü ile indirgeme sonrasında yüzey serbest enerji değerleri

Polimer	Metot	γ^{tot} [mN/m]	γ^u [mN/m]	γ^r [mN/m]	Sqrt γ^+	Sqrt γ^-
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-35°C)30.dk	Asit-Baz	48.79	41.08	7.71	0.84	4.57
	Hal Eşitliği	46.60	46.60	-	-	-
	OWRK/Fowker	51.24	38.18	13.06	-	-
	Wu	54.20	36.40	17.81	-	-
	Zisman	30.06	-	-	-	-
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-35°C)60.dk	Asit-Baz	49.49	41.98	7.51	0.77	4.85
	Hal Eşitliği	47.67	47.67	-	-	-
	OWRK/Fowker	52.59	38.61	13.98	-	-
	Wu	55.61	36.70	18.91	-	-
	Zisman	30.45	-	-	-	-
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-45°C)15.dk	Asit-Baz	47.40	38.68	8.72	0.99	4.38
	Hal Eşitliği	45.26	45.26	-	-	-
	OWRK/Fowker	49.45	36.34	13.12	-	-
	Wu	52.45	34.93	17.51	-	-
	Zisman	24.81	-	-	-	-
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-45°C)30.dk	Asit-Baz	48.55	39.69	8.85	1.03	4.31
	Hal Eşitliği	46.03	46.03	-	-	-
	OWRK/Fowker	50.43	37.45	12.97	-	-
	Wu	53.37	35.88	17.49	-	-
	Zisman	31.24	-	-	-	-
P-(AN-ko-VA) (Pt katalizörlü-45°C)60.dk	Asit-Baz	47.79	40.41	7.38	0.64	5.75
	Hal Eşitliği	48.43	48.43	-	-	-
	OWRK/Fowker	53.65	35.94	17.71	-	-
	Wu	56.98	34.27	22.71	-	-
	Zisman	-0.75	-	-	-	-

4.7. Mekanik Analizler

Sentezlenen polimerlerin Oliver-Pharr Yaklaşımıyla gerçekleştirilen derinlik duyarlı çentik (DDÇ) nanoindentasyon mekanik analizinde: yükleme altındaki kontak derinlik (h_c), numuneye uygulanan maksimum yük (P_{maks}), kontak katılık (S), uç tarafından açılan yüzeyin alanı (A), maksimum derinlik (h_{max}), indirgenmiş elastik modül (E_r), sertlik (H), yükün tamamen geri kaldırılmasından sonra numunenin elastik geri kazanımından dolayı geride kalan izin derinliği (h_f) değerleri verilmiştir.

4.7.1. P(AN)'ın mekanik analizi

Çizelge 4.16'da P(AN) homopolimerinin Oliver&Pharr Yaklaşımı ile gerçekleştirilen DDÇ nanoindentasyon mekanik analizlerde alınan veriler verilmiştir.

Çizelge 4.16. P(AN) homopolimerinin DDÇ analiz verileri

Mekanik Özellik	PAN
P_{maks} (μN)	59.20
H (Gpa)	1.43
E_r (Gpa)	2.56

4.7.2. P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin mekanik analizi

Çizelge 4.17'de sentezlenen P-(AN-ko-VA) (%92.50-7.50) ko-polimerlerinin Oliver&Pharr yaklaşımıyla yapılan DDÇ nanoindentasyon mekanik analizlerinde alınan veriler verilmiştir. P(AN) homopolimerinin elastik modülü ve sertlik değerleri sentezlenen ko-polimerin elastik modülü ve sertlik değerlerinden daha küçüktür. Sentezlenen polimerler içerisindeki VA hidrofilik komonomerinin varlığı bağlı olarak ko-

polimerlerin elastik modülü değeriinde artan bir korelasyon izlenmezken; sertlik modülünde önemli bir değışiklik görülmemiştir.

Çizelge 4.17.P-(AN-ko-VA) (%92.50-7.50) ko-polimerinin DDÇ analizi sonuçları

Mekanik Özellik	P-(AN-ko-VA) (%92.50-7.50)
P _{maks} (μN)	1344.76
H (Gpa)	0.31
E _r (Gpa)	6.41

Çizelge 4.18’de P-(AN-ko-VA) ko-polimerin H₂ gazı ve Pt katalizörü ile indirgeme sonrasında farklı sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45 °C) ve farklı zaman aralıklarda (15., 30. ve 60.dk) alınan numunelerin DDÇ sonuçları verilmiştir.

P-(AN-ko-VA) H₂ gazı ve Pt metali varlığında gerçekleştirilen indirgemeler sonucunda; ko-polimerlerde sıcaklığın ve polimerizasyon süresinin artmasıyla birlikte ko-polimerlerin elastik modülü değeriinde bir miktar artma görölürken, sertlik modülü değeriinde önemli bir değışiklik izlenmemiştir.

Çizelge 4.18. P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin indirgenme polimerinin DDÇ analizi sonuçları

Mekanik Özellik	25°C-15.dk	25°C-30.dk	25°C-60.dk
P _{maks} (μN)	55.48	182.08	267.51
H (Gpa)	0.68	0.48	0.75
E _r (Gpa)	1.86	27.48	26.46

Çizelge 4.18. (Devam) P-(AN-ko-VA) ko-polimerinin indirgenme polimerinin DDÇ analizi sonuçları

Mekanik Özellik	35°C-15.dk	35°C-30.dk	35°C-60.dk
P _{maks} (µN)	196.01	377.16	155.72
H (Gpa)	0.52	1.07	0.44
E _r (Gpa)	28.52	36.01	14.99

Mekanik Özellik	45°C-15.dk	45°C-30.dk	45°C-60.dk
P _{maks} (µN)	1081.11	312.65	162.80
H (Gpa)	3.69	0.87	0.42
E _r (Gpa)	59.72	33.04	29.03

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada AN monomeri yerine daha iyi hidrofilik özellik gösteren VA ko-monomerinin belirli (%92.50-%7.50) oranda mekanik karıştırıcı polimerizasyon ortamına eklenerek; suda çözünebilen redoks başlatıcılı polimerizasyon sistemi kurulmuştur. Sentezlenen polimerler, hidrofilik monomerin büyük ölçüde monomer fazında kaldığı ve literatürde bu proje çalışmasına benzer bir akrilik polimer üretim şekli bulunmayan serbest radikal polimerizasyon sisteminde üretilmiştir. Üretilen ko-polimer Pt katalizör ortamında H₂ gazı ile (25°C, 35°C , 45°C) deney sıcaklıklarında indirgenme (hidrojenasyon) reaksiyonların tespiti için (15, 30 ve 60.dk) polimer numuneleri alınmış ve karakterize edilmiştir.

Üretilen ko-polimerlerin FT- IR spektrumu monomerlerin spektrumlarıyla kıyaslanarak tespit edilmiştir. Monomerlerde [-C=C-] çift bağının zayıf pik ve [-C=C-] çift bağının konjugasyon etkisinden dolayı orta kuvvetli pik ile [=C-H] grubunun rezonans etkisinden dolayı pik ve düzlem dışı bükülme piklerinin sentezlenen ko-polimerlerde tespit edilememesi ile akrilik polimerlerin başarı ile sentezlendiğini tespit edilmiştir.

VA ko-mononeri kullanılarak üretilen akrilonitril ko-polimerinde molekül kütlesi dağılımı analizleri GPC ait $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ ve HI değerleri değerlerini kapsayarak yapılmıştır. Sentezlenen ko-polimerin sayıca molekül ağırlığının 58000 (g/mol), kütlece ortalama molekül ağırlığını 78.000 (g/mol) olduğu ve heterojenlik indeksinde 1 (ideal hal) değerine yakın olduğu görülmüştür. Yapılan indirgenme tepkimelerinde ko-polimerin ana monomerini oluşturan akrilonitrilin [-C $\equiv$ N] bağının bir kısmının indirgenmesi sonucu molekül ağırlığı dağılımında büyük değişiklikler gözlenmiştir.

Üretilen ko-polimer ve indirgenen ko-polimerler numunelerinin parçacık boyut dağılımı PSD ile %1.0, %10.0, %50.0, %90.0'nın parçacık dağılımı, (D[3.2]) ve (D[4.3]) μ m boyutunda incelenmiştir. Polimerlerin spesifik yüzey alanı belirlenmiştir. Sentezlenen P-(AN-ko-VA) ko-polimerlerinin %1.0'inin 0.79 μ m, %10.0'unun 3.70 μ m, %50.0'sinin 17.93 μ m ve %90.0'nın 49.99 μ m aralığında parçacık büyüklüğünde tespit edilmiştir. Parçacık büyüklük dağılım analiz verileri sentezlenen ko-polimerin D[3.2] ve D[4.3] değerleri sırası ile 7.93 μ m ve 23.13 μ m büyüklük aralığında olduğunu ve taneciklerin spesifik yüzey alanının 0.76 m²/g olarak tespit edilmiştir.

TGA analiziyle üretilen polimerlerin termal kararlılıkları tespit edilmiştir. P(AN) homopolimerinin bozunma başlangıç sıcaklığı 277°C civarında başlamışken akrilik ko-polimerlerde bu değer 256°C civarına kadar düşmüş olsa bile elde edilen sonuçlar sentezlenen ko-polimerlerin yüksek sıcaklıklara kadar termal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin ıslanabilirlik değerleri de tespit edilmiştir. Bu nedenle öncelikle polimerler döner kaplama cihazıyla cam bir yüzey üzerinde kaplanarak ince film haline analiz edilmiştir. VA komonomeri ile sentezlen akrilontiril ko-polimerine ve üretilen polimerin indirgenmesi sonucu elde edilen ko-polimer numunelerin ıslanabilirliği döner kaplama cihazıyla kaplanan polimer filmlerine damlatılan suyun temas açısı değerleri ölçülerek tespit edilmiştir. VA ko-monomerinin PAN homopolimeri ile kıyaslandığında temas açısından düştüğü görülmüştür. İndirgenen P-(AN-ko-VA) ko-polimer numunelerinin temas açılarındaki değişim kıyaslandığında ko-polimerin indirgenmemiş haline göre temas açılarındaki bir miktar daha düşme görülmüştür. Temas açısının düşmesi ko-polimerin ıslanabilirliğinin arttığının göstergesidir. Ko-polimerlerin temas açısı değerleri zamana bağlı olarak değişimi de incelenmiştir. Temas açısı değerlerinin damlatıldıktan damla yüzeye yayılınca kadar düştüğü ancak bir süre sonra sabitlendiği tespit edilmiştir.

Polimerlerin ıslanabilirliği ko-polimerlerin yüzey serbest enerjilerini belirleyerek değerlendirilmiştir. Üretilen P-(AN-ko-VA) ko-polimerin ve indirgenen ko-polimerler numunelerinin Asit-Baz, Hal Eşitliği, Wu (harmonik ortalama eşitliği), OWRK/Fowkes ve Zisman ampirik eşitlikleriyle hesaplanan yüzey serbest enerjisi değerlerinde; P-(AN-ko-VA) ko-polimerin elastik modülü değerinde artan bir korelasyon izlenmezken iken, indirgenen ko-polimerler numunelerinin elastik modülü değerinde bir miktar artma görülmüştür. Sertlik modülünde önemli bir değişiklik görülmemiştir.

Üretilen P-(AN-ko-VA) ko-polimerin mekanik analizleri Oliver&Pharr yaklaşımıyla DDÇ nanoindentasyon analizleriyle P(AN) homopolimerinin sonuçları ile kıyaslanarak belirtilmiştir. P(AN) homopolimerinin elastik modülü ve sertlik değerleri sentezlenen ko-polimerlerin elastik modülü ve sertlik değerlerinden daha küçüktür. Sentezlenen polimerler içerisindeki hidrofilik ko-monomerinin olması, ko-polimerlerin elastik modülü değerinde artan bir korelasyon izlenmezken; sertlik modülünde önemli bir

değişiklik görülmemiştir. Elde edilen sonuç, mevcut üretim yönteminde ko-polimerlerin mekaniksel olarak lif karakterinde önemli bir değişiklik olmayacağı anlamına taşımaktadır.

Bu tez çalışması sonucunda ıslanabilirlik özelliği P(AN) polimerine oranla daha iyi ıslanabilme yeteneği gösteren kopolimer sentezlenmiş ve hidrojenasyonu ile elde edilen ko-polimer numuneleri irdelenmiş ve karakterizasyonları irdelenmiştir. Sonuç olarak akrilik elyaf sanayinde de kullanılmaya elverişli, hidrofilik özelliği iyileştirilmiş, daha nitelikli ıslanabilir ve boyanabilir özelliği gösteren akrilik elyaf ko-polimerleri üretimi başarılmıştır.



KAYNAKÇA

- Akgün M., Alpay H.F., Becerir B., 2012. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakülte Dergisi, Cilt 17, Sayı 1, s 93-94.
- Anonim, 2011. Giyim Üretim Teknolojisi-Tekstil Lifleri, Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2011a. Tekstil Teknolojisi-Filament İplik Üretimi Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2014. Giyim Üretim Teknolojisi-Doğal Lifler, Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2018. Tekstil Teknolojisi-Yapay Lifler, Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2024. Polimer Kimyası, [https://www.scribd.com/document/710307116/Fizikokimya-3-Polimer Kimyas%C4%B1](https://www.scribd.com/document/710307116/Fizikokimya-3-Polimer-Kimyas%C4%B1) (01.07.2024)
- Anonim, 2024a. Polimer Bilim ve Mühendislik, <https://www.bilimolog.com/2022/08/25/polimer-bilimi-ve-muhendislik-mumin-poyraz-cosar/> (01.07.2024)
- Anonim, 2024b. Polimer Molekülündeki Yapısal Farklılıklar, https://muhendishane.org/kutuphane__trashed/temel-malzeme-bilgisi/polimer-molekullerindeki-yapisal-farkliliklar/ (01.07.2024)
- Anonim, 2024c. Tekstil Üretimi Sektörel Uygulama Kılavuzu Taslak, Çevre Şehir İklim Kütüphanesi, <https://cevresehiriklimkutuphanesi.csb.gov.tr/Books/Book/1c6ef717-f468-437d-a23a-c1418a79e9b7> (01.07.2024)
- Anonim, 2024d. Yoğunluk, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Yo%C4%9Funluk> (01.07.2024)
- Anonim, 2024e. Properties of Textile Fibers, <https://textilelearner.net/properties-of-textile-fibers/> (01.07.2024)
- Anonim, 2024f. Liflerin Yoğunluğu ve Nem Çekme Özelliği. <http://tekstilkutuphane.blogspot.com/2012/01/liflerin-yogunlugu-ve-nem-cekme.html> (01.07.2024)
- Anonim, 2024g. Modifiye elyaf hakkında biraz bilgi sahibi olan tekstilciler anlamalı, <https://tr.tqapparel.com/info/some-knowledge-of-modified-fiber-textile-peop-75385416.html> (01.07.2024)
- Anonim, 2024h. Clothing and Textiles, Utah State University Cooperative Extension, https://digitalcommons.usu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2508&context=extension_curall (01.07.2024)
- Anonim, 2024i. Yaş Çekme Metodu, <https://www.derstekstil.name.tr/component/k2/item/29-ya%C5%9F%C3%A7ekim-metodu.html> (01.07.2024)
- Anonim, 2024i. Dimethylacetamide, <https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethylacetamide> (01.07.2024)

- Anonim, 2024j. Hydrogenation, <https://www.britannica.com/science/hydrogenation> (01.07.2024)
- Anonim, 2024k. Hydrogenation, <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogenation> (01.07.2024)
- Anonim, 2024l. Ultrasonik homojenleştirici homojenizasyon etkisini nasıl elde eder, <https://tr.cnsientz.com/info/how-ultrasonic-homogenizer-achieves-homogeniza-95560866.html> (01.07.2024)
- Anonim, 2024m. Termogravimetrik Analiz Cihazı, <https://merlab.metu.edu.tr/tr/termogravimetrik-analiz-cihazı> (01.07.2024)
- Badawy, S.M., ve Dessouki, A.M., 2003. Cross-Linked Polyacrylonitrile Prepared by Radiation-Induced Polymerization Technique. J. Phys. Chem B., (07), 11273-11279.
- Beckett, S.T., 1995. Physico-chemical Aspect of Food Processing, Blackie Academic and Professional, 167-192.
- Bhushan, B., 1998. Handbook of Micro/nanotribology. CRC Press, 859 p, Florida, USA
- Bozdoğan, F., 1995. Türkiye’de Üretilen Bazı Akrilik Liflerin Uzama ve Burulma Özellikleri ile Bazı İç Yapı Özelliklerinin Araştırılması, Tekstil ve Mühendis, Yıl:9, Ay: Mart-Haziran, Sayı:47-48.
- Bozdoğan, F., Karacan, İ., Tiyek, İ., 2004. Characterisation of Structure and Properties of a Selection of Polyacrylonitrile (PAN)-Based Acrylic Fibers Produced in Turkey, E. Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayınları, E. Ü. Basımevi, Bornova-İzmir.
- Capone, G. J., 1995. Wet-Spinning Technology, Acrylic Fiber Technology and Application.
- Chen, J.S., Lau, S.P., Sun, Z., Chen, G.Y., Li, Y.J., Tay, B.K., Chai, J.W., 2001. Metal-containing amorphous carbon films for hydrophobic application. Thin Solid Films, 398-399, 110-115.
- Cohen, A.C., & Johnson, I., 2010. J.J. Pizzuto's Fabric Science (9th edition), Fairchild Books, New York.
- Çolak, S.S., (2020). Kesikli Akrilik Lif ve Karışımli İpliklerin Üretim Parametrelerinin İplik ve Kumaş Özelliklerine Etkisi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Dalgıç, D. (2009). High-Bulk ve Relax Akrilik İplikler ile Yün Karışımli İpliklerin Kumaş Performansları. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon
- Damlıoğlu, Y., (2018). Akrilik Polimerlerin Islanabilirliğinin Bazı Hidrofilik Komonomerler Kullanılarak Arttırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Tokat.

- Decker, E.L., Frank, B., Suo, Y., Garoff, S., 1999. Physics of contact angle measurement. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3), 177-189.
- Dhadwar, S.S., Bemman, T., Anderson, W.A., Chen, P., 2003 Yeast cell adhesion on oligopeptide modified surfaces. *Biotechnology Advances*, 21(5), 395-406.
- Dilsiz, N., Wightman, J.P., 1999. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. *Carbon*, 37(7), 1105-1114.
- Doshi, B., Silanpaa, M., Kalliola, S., 2018. A review of Bio-based materials for oil spill treatment, *Water Research*, (135), 262-277.
- Duran, K. 2001. *Tekstilde Renk Ölçümü ve Reçete Çıkarma*, E.Ü.Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, No:17 (1.Baskı), Bornova/İzmir.
- Extrand, C.W., 2002. Water Contact Angles and Hysteresis of Polyamide Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248(1), 136-142.
- Ferreiros, C.M., Carballo, Y., Criado, M.T., Sainz, V., del Rio, M.C., 1989. Surface free energy and interaction of *Staphylococcus epidermidis* with biomaterials. *FEMS Microbiology Letters*, (60), 89-94.
- Frushour, B. G., Knorr, R. S., 1985. *Acrylic Fibers*, *Handbook of Fiber Science and Technology: Volume IV-Fiber Chemistry*.
- Gancarz, I., Pozniak, G., Bryjak, M., Tylus, W., 2002. Modification of polysulfone membranes 5. Effect of n-butylamine and allylamine plasma. *European Polymer Journal*, 38(10), 1937-1946.
- Glaver, P., 2012. *Formation Evaluation MSc Course Notes*, University of Leeds, 76-84.
- J.W.S. Hearle, 2001. *Textile Fibers: A Comparative Overview*, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2 Ed. , 9100-9116.
- K. Doğuşçu, D., 2016. *İslanabilirliği Artırılmış Akrilik Lif Üretimi İçin Poliakrilonitril Kopolimerlerinin Sentez ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi)*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Tokat.
- Kadolph, S.J., Langford, A.L., Hollen, N., & Saddler, J., 1993. *Textiles (7th edition)*, Macmillan Publishing Company, New York.
- Kaminska, A., Kaczmarek, H., Kowalonek, J., 2002. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. *European Polymer Journal*, 38(9), 1915-1919.
- Lee, K.I., Li, J., Fei, B., Xin, J.H., 2014. Mechanism study of heat stabilization of polyacrylonitrile nanofibers against alkaline hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, (105), 80-85.
- Lewin, M., 2007. *Handbook of Fiber Chemistry*, *International Fiber Science and Technology Series*, Third Edition, S 907-914.

- Li, X.D. ve Bhushan, B., 2002. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization*, 48(1), 11–36.
- Marmur, A., 1998. Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 136(1-2), 209-215.
- McGuire, J., ve Kirtley, S.A., 1988. Surface characterization for prediction of food particle behavior at interfaces: Theoretical considerations and limitations. *Journal of Food Engineering*, 8(4), 273-286.
- Oh, E., ve Luner, P.E., 1999. Surface free energy of ethylcellulose films and the influence of plasticizers. *International Journal of Pharmaceutics*, 188(2), 203-219.
- Oliver, W.C. ve Pharr, G.M., 2004. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.*, 19 (1), 3–20.
- Onaran, K., 2000. Malzeme bilimi. Bilim Teknik Yayınevi, 383 s, Eskişehir.
- Özden, A.N., İmirzalıoğlu, P., Mutlu, M., 1995. Wettability of Elastomeric Impression Materials. *Journal of Medical Sciences*, 23, 43-47.
- Ratner, B.D., 1996. Surface diagnostics of plazma-treated materials. *Plasma Processing of Polymers*. Ed: D'Agostino, R., Favia, P., Fracassi, F., 211-220 p, Kluwer Academic Publishers, Netherland.
- Roudman, A.R., ve DiGiano, F., 2000. Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling. *Journal of Membrane Science*, 175(1), 61-73.
- Sakai, M., 1993. Energy principle of the indentation-induced inelastic surface deformation and hardness of brittle materials. *Acta Metall. Mater.*, 41(6), 1751-1758
- Salehi-Mobarakeh, ve H., Roudboneh, M.H., 2006. Study of Vinyl Acetate Partitioning in Emulsion Copolymerization of Vinyl Chloride-Vinyl Acetate by FTIR and HNMR Spectroscopy. *Journal of Polymer Research*, (13), 421–426.
- Savaşkan, T., 1999. Malzeme Bilgisi ve Muayenesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Derya Basım Evi, Trabzon.
- Seventekin, N. 2011. Kimyasal Lifler. *Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayınları*, İzmir: 77-82.
- Sinha, A., Bhattacharjee, A., Roy, M.N., 2009. Ion-Solvent Interactions in Acrylonitrile Solutions of Some Tetraalkylammonium Halides Using FTIR Spectroscopy. *Journal of Dispersion Science and Technology*, (30), 1003–1007.
- Sipahi, C., Anıl, N., Bayramlı, E., 2001. The effect of acquired salivary pellicle on the surface free energy and wettability of different denture base materials. *Journal of Dentistry*, 29(3), 197-204.

- Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., ve Uçar, N. 2006. Vickers Microhardness Studies of β - Sn single crystals. *Materials Characterization*, (28), 194-204.
- Tabor, D., 1951. *The Hardness of Metals*. Clarendon Press, 175 s, Oxford, UK.
- Tuck, J.R., Korsunsky, A.M., Bull, S.J., Davidson, R. I., 2001. On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems. *Surf. Coat. Technol.*, 137(2-3), 217–224.
- Tusek, L., Nitschke, M., Werner, C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., 2001. Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 195(1-3), 81-95.
- Wulffhorst, B., Gries, T., Veit, D., 2006. *Textile Technology*, Hanser Publishers, Munich.,
- Xue, T.J., McKinney, M.A., Wilkie, C.A., 1997. The thermal degradation of polyacrylonitrile. *Polymer Degradation and Stability*, 58, 197-202.
- Yakartepe, M. Z. 1995. Tkam Tekstil Teknolojisi. TKAM Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları, (4):1032-1036.
- Yaman N., Özdoğan E., Seventekin N., Öktem T., 2008. Tekstil ve Konfeksiyon Ege Üniversitesi, Cilt 18, (2), s 89.