

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

**POLİβ-ALANİN AŞILI FIRÇA TİPİ
POLİMETİL METAKRİLAT SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öğrencinin Adı SOYADI : Gizem Nur ÇOLAKOĞLU

:

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29/04/2021

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK

:

Ortak Danışman : Doç. Dr. Efkan ÇATIKER

:

**Nisan 2021
GİRESUN**

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİİ-ALANİN AŞILI FIRÇA TİPİ
POLİMETİL METAKRİLAT SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem Nur ÇOLAKOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 16/04/2021 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından oybirliğı ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Hakan BEKTAŞ
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
Temel ÖZTÜRK
(Danışman) Üye**

**Prof. Dr.
Saim TOPÇU
Üye**

**Doç. Dr.
Efkan ÇATIKER
(Ortak Danışman) Üye**

**Doç. Dr.
Sedat KELEŞ
Üye**

**Doç. Dr.
Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Gizem Nur ÇOLAKOĞLU

16/04/2021

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezinin her aşamasında çalışmalarına yön veren, bilgisini, ilgi ve desteğini esirgemeyen, fikirlerinden ve dokümanlarından yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK' e ve ikinci danışman (ortak danışman) hocam Sayın Doç. Dr. Efkan ÇATIKER' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca analizlerin yapılmasında desteğini ve yardımını esirgemeyen doktora öğrencisi Ergül MEYVACI' ya ve Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yanımda olan, destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen başta eşim Öğr. Gör. Halit Erdem ÇOLAKOĞLU' na ve ailemin bütün bireylerine minnet ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VIII
ŞEMALAR LİSTESİ	IX
EK ŞEKİLLER LİSTESİ	X
ÖZET	XII
SUMMARY	XIII
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler	3
2.1.2. Kaynağına Göre Polimerler	3
2.1.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler	3
2.1.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler	4
2.1.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler	5
2.1.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler	5
2.1.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler	5
2.1.8. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler	5
2.1.9. Mekanik Özelliklerine Göre Polimerler	6
2.1.10. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler	6
2.2. Blok Kopolimerler	7
2.3. Polimerlerin Fiziksel (Mekanik) Özellikleri	10

2.4. Serbest Radikal Polimerizasyon	10
2.4.1. Başlama Basamağı	12
2.4.2. Çoğalma Basamağı	12
2.4.3. Sonlanma Basamağı	13
2.4.4. Zincir Transferi	14
2.5. Polimerlerin Isıl Özellikleri	15
2.5.1. Polimerlerin Isı Karşısındaki Davranışı	15
2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	15
2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	16
2.8. Camı Geçiş Sıcaklığı	16
2.9. Halka-Açılma Polimerizasyonu	18
2.10. Hidrojen Transfer Polimerizasyonu (HTP)	19
2.11. "Klik" Kimyası	19
2.12. Graft Kopolimerler	21
2.12.1. Üzerinden Aşılama (Grafting Through).....	21
2.12.2. Kontrollü Polimerizasyon İşleminde Aşılama (Grafting From).....	22
2.12.3. Grafting To.....	22
2.13. Çapraz Bağlı Kopolimerler	22
 BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM	 24
3.1. Materyal	24
3.1.1. Kullanılan Maddeler	24
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	24
3.1.2.1. Rotary Evaporator	24
3.1.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	25
3.1.2.3. Vakum Etüvü	25
3.1.2.4. Etüv	25
3.1.2.5. Hassas Terazî	25
3.1.2.6. Yağ Banyosu	25
3.1.2.7. Buzdolabı	25
3.1.2.8. Saf Su Cihazı	25
3.1.2.9. FT-IR Spektrofotometre	26

3.1.2.10. NMR Spektrofotometre	26
3.1.2.11. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	26
3.1.2.12. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	26
3.1.2.13. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	26
3.1.2.14. Dinamik Işık Saçılma Cihazı.....	26
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Deneylerin Yapılışı	27
3.2.1.1. Vinil Grubu İçeren Naylon 3 (Poliβ-Alanin) Macromonomeri- nin Hidrojen Transfer Polimerizasyon (HTP) Tekniği Kullanılarak Sentezi	27
3.2.1.2. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimer- lerin Serbest Radikal Polimerizasyonu Kullanılarak Sentezi	27
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI	29
4.1. Naylon 3 Sentezi	29
4.2. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerlerin Sentezi	30
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ	34
KAYNAKLAR	36
EKLER	41
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C

% wt

2,2'-Azobis(2-

: Santigrat Derece

: Ağırlıkça Yüzde (Verim)

: Başlatıcı Madde

methylpropionitrile)

AAm

: Akrilamit

DLS

: Dinamik Işık Saçılması

DSC

: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

FT-IR

: Fourier Dönüşümlü İnfrared

GC-1

: 1 Nolu Graft Kopolimeri

GC-2

: 2 Nolu Graft Kopolimeri

GC-3

: 3 Nolu Graft Kopolimeri

GC-4

: 4 Nolu Graft Kopolimeri

GC-5

: 5 Nolu Graft Kopolimeri

GPC

: Jel Geçirgenlik Kromatografisi

¹H-NMR

: Proton Nükleer Manyetik Rezonans

HTP

: Hidrojen Transfer Polimerizasyonu

mL

: Mililitre

MMA

: Metil Metakrilat

Mn

: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

Mw

: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

N

: Azot

NaN₃

: Sodyum Azid

SEM

: Taramalı Elektron Mikroskobu

SRP

: Serbest Radikal Polimerizasyonu

T_d, T_e, T_g

: Bozunma, Erime ve Camsı Geçiş Sıcaklığı

TGA

: Termogravimetrik Analiz

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Düz Zincirli Bir Polimerin Şematik Gösterimi.....	3
Şekil 2.2. Dallanmış Bir Polimerin Şematik Gösterimi	4
Şekil 2.3. Çapraz Bağlı Bir Polimerin Şematik Gösterim.....	4
Şekil 2.4. Homopolimer Gösterimi	6
Şekil 2.5. Gelişigüzel Kopolimerlerin Gösterimi	6
Şekil 2.6. Ardarda Kopolimerlerin Gösterimi	6
Şekil 2.7. Graft Kopolimerlerin Gösterimi	7
Şekil 2.8. Blok Kopolimer	8
Şekil 2.9. Mekaniksel Öğütme İle Blok Kopolimer Oluşumu.....	8
Şekil 2.10. Polistirenin Fotopolimerizasyon Yöntemi İle Blok Kopolimer Sentezi.....	9
Şekil 2.11. Poli (Etilen Oksit-b-Propilen Oksit) Blok Kopolimeri	9
Şekil 2.12. Oligoperoksitler İle Blok Kopolimer Eldesi	9
Şekil 2.13. Trifenilmetil Radikalının Oluşumu	11
Şekil 2.14. Bazı Serbest Radikalik Polimerizasyon Başlatıcıları	11
Şekil 2.15. Serbest Radikal Polimerizasyonda Başlama Basamağı	12
Şekil 2.16. Serbest Radikal Polimerizasyonda Çoğalma Basamağı.....	13
Şekil 2.17. Serbest Radikal Polimerizasyonda Birleşerek Sonlanma	13
Şekil 2.18. Serbest Radikal Polimerizasyonda Orantısız Sonlanma	14
Şekil 2.19. Zincir Transfer Tepkimesinin Genel Gösterimi.....	14
Şekil 2.20. Camsı Geçiş Sıcaklığı	17
Şekil 2.21. Halka-Açılma Polimerizasyonunun Genel Gösterimi.....	18
Şekil 2.22. Halka-Açılma Polimerizasyonu İle Polimerleşen En Önemli Monomerler	18
Şekil 2.23. "Klik" Kimyası Reaksiyonu	19
Şekil 2.24. Metal Katalizör Kullanılarak Oluşturulan "Klik" Kimyası Reaksiyonu.....	20

Şekil 2.25. Üzerinden Aşılama (Grafting Through).....	21
Şekil 2.26. Kontrollü Polimerizasyon İşleminde Aşılama (Grafting From).....	22

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Yöntemi Kullanılarak Poli(Metil Metakrilat-g- β -Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerlerinin Sentezi	28
--	----

ŞEMALAR LİSTESİ

Şema 4.1. Vinil Grubuna Sahip Naylon 3 (Poli β -Alanin) Makromonomerinin Hidrojen Transfer Polimerizasyon (HTP) Tekniği Kullanılarak Sentezi.....	29
Şema 4.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi Kullanılarak Poli (Metil Metakrilat-g- β -Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerlerinin Sentez Rotası..	31

EK ŞEKİLLER LİSTESİ

Ek Şekil 1. Naylon 3 (Poliβ-Alanin) Maddesinin FT-IR Spektrumu (N3-MM Kodlu Polimer)	42
Ek Şekil 2. Naylon 3 (Poliβ-Alanin) Maddesinin ¹ H-NMR Spektrumu (N3-MM Kodlu Polimer).....	43
Ek Şekil 3. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin FT-IR Spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-2 Kodlu Graft Kopolimer)	44
Ek Şekil 4. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin ¹ H-NMR Spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-1 Kodlu Graft Kopolimer).....	45
Ek Şekil 5. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin DSC Eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-3 Kodlu Graft Kopolimer)	46
Ek Şekil 6. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin TGA Eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-4 Kodlu Graft Kopolimer)	47
Ek Şekil 7. Naylon 3'ün (Poliβ-Alanin) SEM Görüntüleri (N3-MM Kodlu Polimer)	48
Ek Şekil 8. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin SEM Görüntüleri (Tablo 3.1 deki GC-2 Kodlu Graft Kopolimer)	49
Ek Şekil 9. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin SEM Görüntüleri-1 (Tablo 3.1 deki GC-4 Kodlu Graft Kopolimer)	50
Ek Şekil 10. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin SEM Görüntüleri-2 (Tablo 3.1 deki GC-4 Kodlu Graft Kopolimer)	51
Ek Şekil 11. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin FT-IR Spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-1 Kodlu Graft Kopolimer)	52
Ek Şekil 12. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin FT-IR Spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-3 Kodlu Graft Kopolimer)	53
Ek Şekil 13. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin FT-IR Spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-4 Kodlu Graft Kopolimer)	54
Ek Şekil 14. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin FT-IR Spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-5 Kodlu Graft Kopolimer)	55
Ek Şekil 15. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin TGA Eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-1 Kodlu Graft Kopolimer)	56
Ek Şekil 16. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin TGA Eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-2 Kodlu Graft Kopolimer)	57

Ek Şekil 17. Poli(Metil Metakrilat-g- β -Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin TGA Eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-3 Kodlu Graft Kopolimer)	58
Ek Şekil 18. Poli(Metil Metakrilat-g- β -Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin TGA Eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-5 Kodlu Graft Kopolimer)	59
Ek Şekil 19. Poli(Metil Metakrilat-g- β -Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin Dinamik Işık Saçılması Sonucu (Tablo 3.1' deki GC-2 Kodlu Graft Kopolimer). 60	
Ek Şekil 20. Poli(Metil Metakrilat-g- β -Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin Dinamik Işık Saçılması sonucu (Tablo 3.1 deki GC-3 Kodlu Graft Kopolimer)..	61
Ek Şekil 21. Poli(Metil Metakrilat-g- β -Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin Dinamik Işık Saçılması Sonucu (Tablo 3.1 deki GC-4 Kodlu Graft Kopolimer)...	62
Ek Şekil 22. Poli(Metil Metakrilat-g- β -Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerin Dinamik Işık Saçılması Sonucu (Tablo 3.1 deki GC-5 Kodlu Graft Kopolimer)...	63

POLİβ-ALANİN AŞILI FIRÇA TİPİ POLİMETİL METAKRİLAT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Poli(metil metakrilat-g-β-alanin) fırça tipi graft kopolimerlerin sentezi, vinil grubu ihtiva eden naylon 3 (poliβ-alanin) makromonomeri ve metil metakrilat (MMA) vinil monomeri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu (SRP) yöntemi ile gerçekleştirildi. Kopolimerizasyonda başlatıcı olarak 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) ve çözücü olarak da formik asit kullanıldı. Fırça tipi graft kopolimerlerin sentezi 70 °C sıcaklıkta 50 dakika sürelerde yapıldı. Bunun için vinil grubu ihtiva eden poliβ-alanin makromonomeri hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) yöntemi ile sentezlendi. Poliβ-alanin, akrilamitin vinil monomer olarak kullanıldığı baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmiştir. Neme ve oksijene duyarlı olan polimerizasyon susuz o-diklorobenzen içerisinde inört atmosferde yaklaşık 100 °C de 24 saat yürütülmüştür. Başlatıcı olarak tNaBuO [M]/[I]=30 oranında kullanılmıştır ve radikal polimerizasyonu önlemek için N-fenil-beta-naftilamin serbest radikal polimerizasyon inhibitörü olarak % 0,1 oranında kullanıldı. Polimerizasyon sonrasında ortama asetik asit elenerek ortam nötralleştirildi. Böylece aktif anyonik zincir uçları protonlanarak polimerizasyon sonlandırıldı. Gooch krozesi ile vakum pompası yardımıyla süzülerek ayrılan polimerler soğuk metanol ile yıkandı ve inhibitör, baz ve çözücü kalıntıları uzaklaştırıldı. Islak polimer örnekleri vakum etüvünde 49 °C de 7 saat bekletilerek mevcut çözücü ve nem kalıntıları tamamen uzaklaştırıldı. Ürünlerin spektroskopik özellikleri ¹H-NMR ve FT-IR teknikleriyle, termik özellikleri TGA ve DSC teknikleriyle belirlendi. Sentezlenen polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları Dinamik Işık Saçılımı yöntemiyle tespit edildi. Morfolojik özellikleri ise SEM analizi ile incelendi.

Anahtar kelimeler: Naylon 3 (poliβ-alanin), metil metakrilat (MMA), fırça tipi graft kopolimer, serbest radikal polimerizasyonu (SRP), hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE BRUSH TYPE POLYMETHYL METHACRYLATE GRAFTED POLY β -ALANINE

SUMMARY

Synthesis of poly(methyl methacrylate-g- β -alanine) brush type copolymers was carried out by means of free radical polymerization (FRP) of nylon 3 (poly β -alanine) macro monomer including vinyl group and methyl methacrylate (MMA) vinyl monomer. 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) as initiator and formic acid as a solvent was used at the copolymerization. Synthesis of the brush type copolymer was fulfilled at 70 °C temperature for 50 minutes. For this purpose, poly β -alanine macro monomer including vinyl group was synthesized by hydrogen transfer polymerization (HTP). Poly β -alanine was obtained base catalyzed HTP method of acrylamide vinyl monomer. The polymerization that was sensitive to moisture and oxygen was performed in anhydrous o-dichlorobenzene at about 100 °C for 24 hours under inert media. tNaBuO was used as an initiator ($[M]/[I]=30$). N-phenyl-beta-naphthylamine as free radical polymerization inhibitor was added by 0.1 % to reaction medium to prevent possible free radical polymerization. After the polymerization, acetic acid was added into the reaction medium and the medium was neutralized. Thus, the polymerization was terminated by protonating the active anionic chain-ends. The polymers which were separated by filtration using vacuum pump with Gooch crucible were washed with cold methanol. Traces of inhibitor, base and solvent were removed from the polymers. The polymer samples were kept in a vacuum oven at 49 °C for 7 hours. Then solvent and moisture residues were completely removed. The spectroscopic properties of the products were determined by ^1H -NMR and FT-IR techniques, and thermal properties of them were determined by TGA and DSC techniques. The weight molecular weights of synthesized polymers were defined by Dynamic Light Scattering method. The morphological properties of the products were examined by SEM analysis.

Keywords: Nylon 3 (poly β -alanine), methyl methacrylate (MMA), brush type graft copolymer, free radical polymerization (FRP), hydrogen transfer polymerization (HTP).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Polimerler, biyoteknolojik uygulama alanlarının ana materyalleri haline gelmiştir. Kurşun geçirmez yeleklerden poliesterden üretilen gömleklere, poliüretan yataktan polivinilklorür çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına kadar birçok örnek verilmiştir [1]. 1830 yılında Baron Jons Jacob Berzelius çok anlamında kullanılan ‘poly’ sözcüğü ile parça anlamında kullanılan ‘meros’ sözcüğünü birleştirerek çok parçalı anlamına gelen ‘polimer’ sözcüğünü ortaya koymuştur [2]. Polimerleri oluşturmak için bir araya gelen kimyasal bağların görüldüğü küçük moleküller monomer olarak adlandırılmıştır [3]. Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır [1].

Polimerizasyon derecesi, polimer zincirindeki ortalama tekrarlanan kimyasal birim sayısı olarak isimlendirilir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edildiği reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denilmektedir [4]. Doğal ve yapay olarak polimerler elde edilmektedir. Basit olarak tekrar eden birim doğal polimerleri içerir [5]. Büyük öneme sahip polisakkaritler, polipeptitler ve DNA’nın yanısıra yün, doğal kauçuk gibi biyolojik kökenli maddeler doğal makromolekül olarak örnek verilebilir. Yapay makromoleküllere naylon, polistiren ve yapay kauçuk örnek verilebilir. İlk olarak doğal doğal polimerik maddelerin kullanılmaya başlanmıştır. Plastiklerin ilk ürünü Amerika’da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. 1907 yılında Leo Hendrick Buekeland ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerini üretmiştir [3]. Bu reçine tamamen sentetiktir. 1924 yılında Staudinger Makromolekül Hipotezi’ni ileri sürmüştür ve polimer teknolojisi önemli bir ün kazanmıştır. İlk defa 1927’de polivinil klorür, 1928’de polimetil metakrilat ve 1929’da polistiren üretilmiştir. İlk sentetik fiber Naylondur. 1935 yılında W. Carothers Naylon 6,6’yı sentezlemiştir. P. Schlack kaprolaktamdan halka açılmasıyla Naylon 6’yı sentezlemiştir [6]. Perlon ismi ile 1939 yılında Farben tarafından üretimi gerçekleştirilmiştir. II. Dünya Savaşı’ndan

önce önemli polimerler sentez edilmiştir. Yeni polimerlerin sentezi savaştan sonra hız kazanmıştır. Son yıllarda özellikle mekanik dayanıklılığa ve yüksek ısıya sahip poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid gibi önemli plastikler geliştirilmiştir. Polimerler metalik malzemelere rakip olarak düşünülerek üretimi ve kullanım alanları sürekli artmıştır. ABD’de 1979 yılında yıllık plastik üretimi, çelik üretim miktarını geçmiştir. 1980 yılında toplam polimer malzeme üretim miktarı dünyadaki metalik malzeme üretim miktarını geçmiştir. Plastik çağı bu olayla başlamıştır ve bu yıla “Dünya Plastik Yılı” denilmiştir [3, 6, 7].

Polimerler amaç farklılıklarına göre aşağıdaki şekilde sıralanabilir [8];

- a) Molekül ağırlığına göre polimerler
- b) Doğada bulunma şekillerine göre polimerler
- c) Kimyasal bileşimlerine göre polimerler
- d) Monomer yapısına göre polimerler
- e) Polimer zincir yapısına göre polimerler
- f) Sentez yöntemine göre polimerler
- g) Isısal özelliklerine göre polimerler
- h) Fiziki özelliklerine göre polimerler

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

2.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

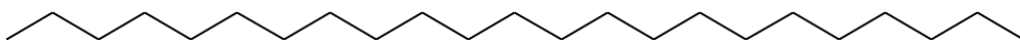
Polimerler organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılır. İnorganik polimerler ana zincirde karbon içermeyen polimerlerdir. Organik polimerlere göre daha yüksek ısıya dayanıklıdır. Mekanik darbelere karşı sağlamdır. Silazan, polidimetilsiloksan ve polidiklorofosfonitril inorganik polimerlere örnek verilir. Organik moleküllerden oluşmuş polimere organik polimerler denir. Polipropilen, poliamidler, protein ve selüloz organik polimerlere örnek verilebilir [3, 7, 9, 10, 11, 12].

2.1.2. Kaynağına Göre Polimerler

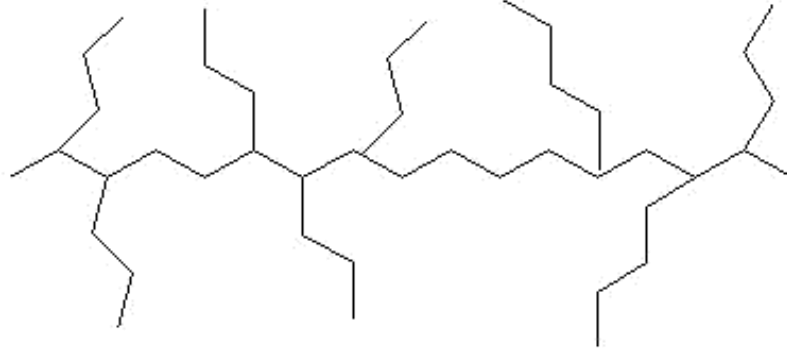
En genel olarak polimerler yapay ve doğal olmak üzere ayrılmıştır. Proteinler, nükleik asitler ve enzimler doğal polimerlerdir ve büyük moleküldürler. Selüloz ve nişasta doğal polimerlere örnek verilebilir. Basit tekrarlanan birimlerden oluşmaktadır.

2.1.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler

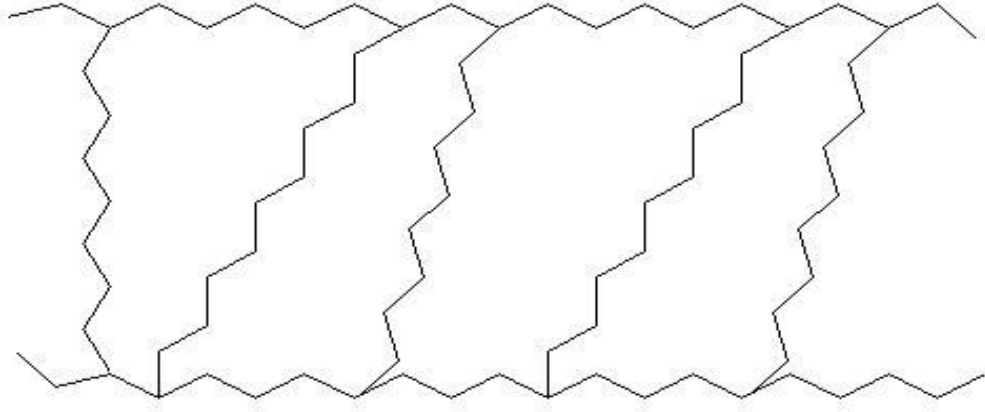
Polimerler düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sıralanır (Şekil 2.1, Şekil 2.2, Şekil 2.3).



Şekil 2.1. Düz zincirli bir polimerin şematik gösterimi



Şekil 2.2. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi



Şekil 2.3. Çapraz bağlı bir polimerin şematik gösterimi.

2.1.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler

Termoplastikler, ısı ve basınç altında yumuşama özelliği gösterirler ve akışkan haldedirler. Şekil alabilen bir yapıları vardır. Eritilip tekrar tekrar şekil alabilir ve uygun çözücülerde çözülebilir [3, 7, 9, 10, 11, 12]. Polietilenden (bidon, poşet), polipropilenden (film, boru) ve polistiren (ambalaj kapları, köpük) örnek olarak verilebilir [1]. Termosetler çapraz bağlı polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar şekillendirilemezler [3, 7, 9, 10, 11, 12]. Fenol-formaldehit, epoksiler ve doymamış poliesterler önemli termoset polimerlere örnektir. Elektrik fişi, tava ve tencere sapları termosetlerden üretilen ürünleridir [13].

2.1.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler

Plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar ve yapıştırıcılar teknolojik kullanım alanlarına göre ayrılır [9].

2.1.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler

Amorf, kristalin ve yarı kristalin polimerler olmak üzere üç gruba ayrılır. Polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklinde ise bu polimer çeşidine amorf polimer denir. Polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş ya da kristallenmiş ise kristalin yapı oluşur. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri ve kristalin diğer bölümleri amorf yapı gösterir [7, 9, 10, 11, 12].

2.1.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler

Poliolenler, poliesterler, poliamidler, poliüretanlar ve poliakrilatlar şeklinde sınıflandırılır. Çift bağlı monomerlerden oluşan polimerlere poliolefinler denir. Alkollerle karboksilli asitlerin esterleşmesi ile elde edilen polimerler poliesterlerdir. Aminlerle karboksilli asitlerin amidleşmesiyle elde edilen polimerler poliamid adını alır. Polihekzametilen adipamid (Naylon 6,6) örnek olarak verilebilirler. İzosiyanatlarla alkollerin üretan oluşumu üzerinden oluşturduğu polimerler poliüretanlardır. Poliakrilatlar, akrilik asit ve bu asitin türevlerinin oluşturduğu polimerlerdir [3, 7, 9, 10, 11].

2.1.8. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler

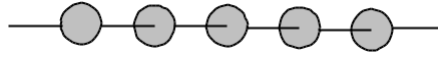
Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri olmak üzere incelenir.

2.1.9. Mekanik Özelliklerine Göre Polimerler

Akışkan polimerler tersinmez olarak şekil değiştirir ve amorf polimerlerdir. Kauçuksu polimerler, amorf turlar ve tersinir olarak şekil değiştirmektedirler. Katı polimerler küçük ölçüde şekil değişikliği için daha yüksek kuvvete gerek duyarlar [3, 7, 9, 10, 11].

2.1.10. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler

Monomer sıralamasına göre polimerler, kopolimer ve homopolimer olmak üzere iki sınıfta incelenir. Homopolimerler tek bir cins monomerlerden oluşurken, kopolimerler en az iki çeşit monomerlerden oluşur. Homopolimerler; omurgasında sadece karbon-karbon bağı içerir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Homopolimer gösterimi

Kopolimerler; temel zincirde karbondan başka diğer atomları da içerir. En yaygın karbon olmayan atomlar oksijen ve azottur. Kopolimerler zincir düzenleme şekline göre ardı ardına, gelişigüzel, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Gelişigüzel kopolimerler, polimer molekülü içinde rasgele dağılmış kopolimerdir (Şekil 2.5).



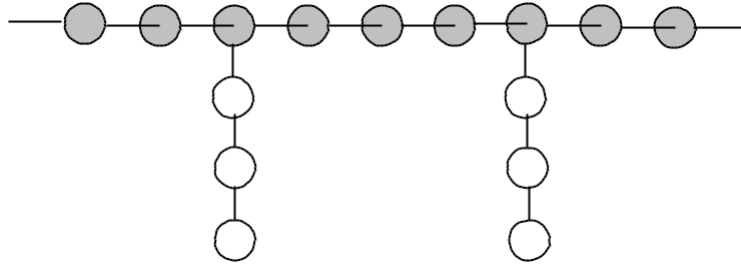
Şekil 2.5. Gelişigüzel kopolimerlerin gösterimi

Ardarda kopolimerlerde iki ayrı cins monomer eşdeğer miktarda ardarda olarak dizilmişlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Ardarda kopolimerlerin gösterimi

Graft Kopolimerler; aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma oluşturarak gerçekleşen kopolimer şeklidir. Şekil 2.7’de ana zincir monomeri ve yan zincir monomeri gösterilmiştir [7].



Şekil 2.7. Graft kopolimerlerin gösterimi

Başka tür monomerlerin polimerizasyonu sonucu graft kopolimerler oluşabilir [31]. Herhangi bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu farklı tip polimerin mevcut olduğu ortamda yapılır ise aktif merkezlerin oluştuğu görülür.

Çapraz bağları veren polimerler ışınların iyonlaştırıcı etkisi ile graft kopolimerler oluşturulabilir. Doğal polimerlere graft çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deneylere göre selülozda bulunan aşılama merkezlerinin serbest radikalleri direk selülozdan hidrojen koparması ile elde edildiğini göstermiştir.

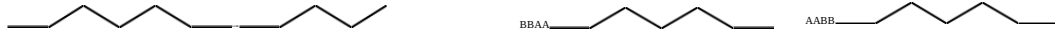
2.2. Blok Kopolimerler

Blok kopolimerler; farklı cins monomerlerin birbiri ardına bloklar oluşturacak şekilde dizilmesi ile oluşmaktadır. Herhangi bir monomerden oluşan polimer bloklarının farklı bir polimer bloklarına kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen polimerlerdir. Blokların bağlanma şekillerine göre farklı tiplere ayrılır [3, 14].

Blokların birbirine bağlanma şekline göre bu tür kopolimerler $(AB)_n$, ABA, ABC, ABCBA şeklinde farklı tiplere ayrılmaktadır.

$(AB)_n$ tipi blok kopolimer; -AABBAABB-

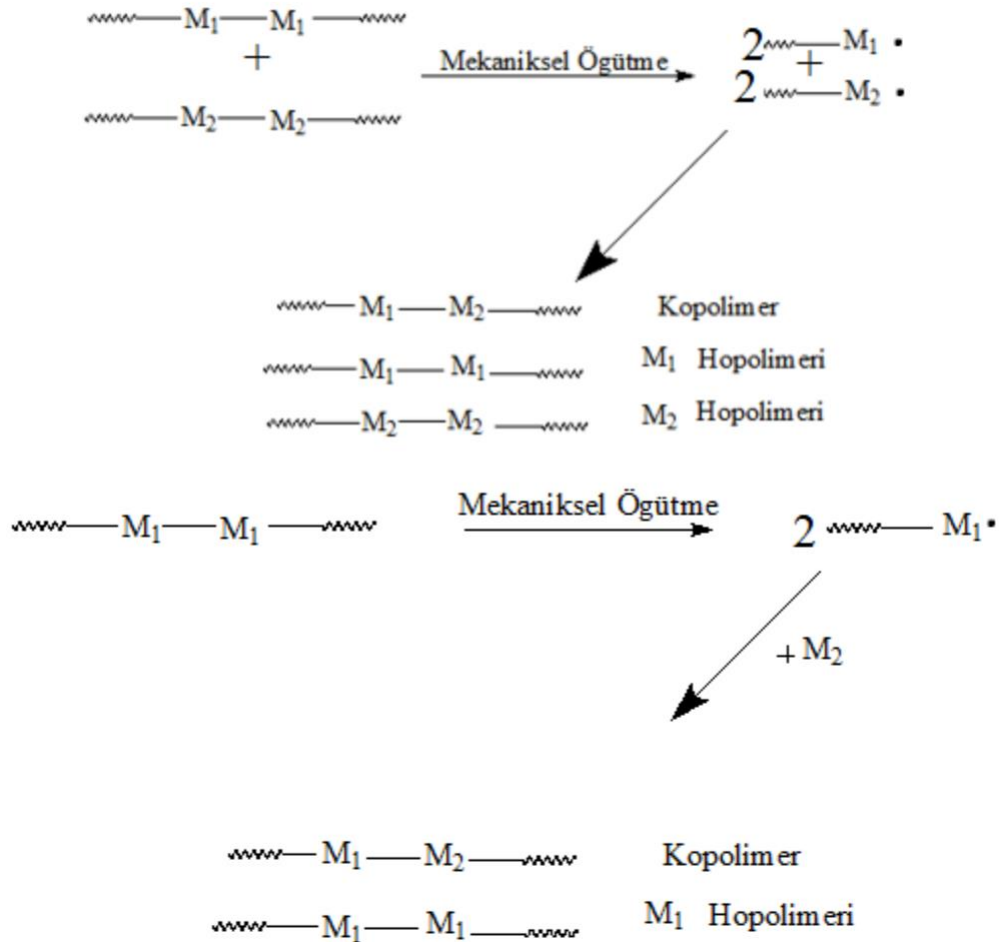
ABA tipi blok kopolimer; -AABBAA-



Şekil 2.8. Blok kopolimer

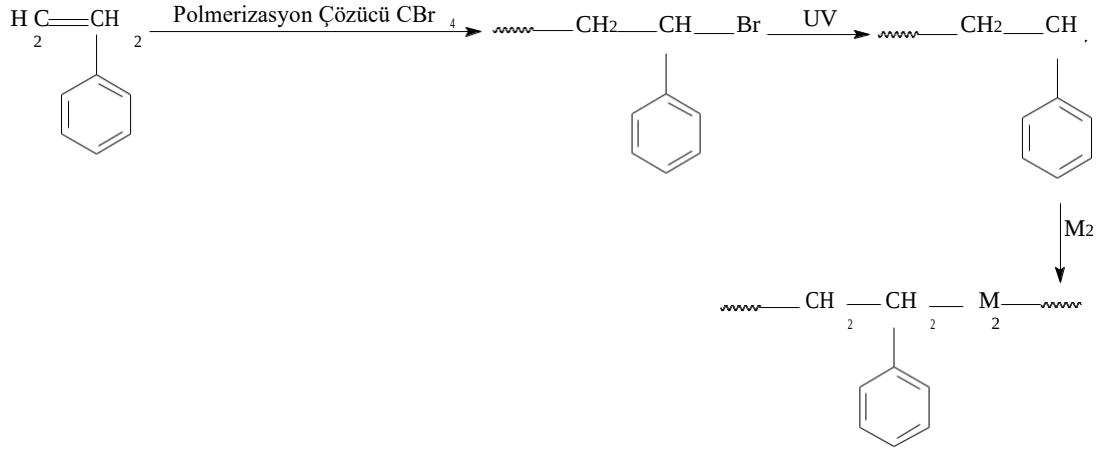
Blok kopolimerlerde homopolimer ya da başka maddelerin bulunmaması istenmektedir. Bu zamana kadar yapılan çalışmaların sonucuna göre birden fazla blok kopolimer sentez yöntemi vardır [31, 32, 33, 34].

Zincir kırılması sonucu iki farklı homopolimerden, iki farklı aktif polimer zinciri oluşur. Aktif polimer zincirleri tekrardan birleşir ve blok kopolimer meydana gelir. Bir polimerin mekanik kuvvet etkisinde kalması sonucu blok kopolimer sentezinin oluşması sağlanır.



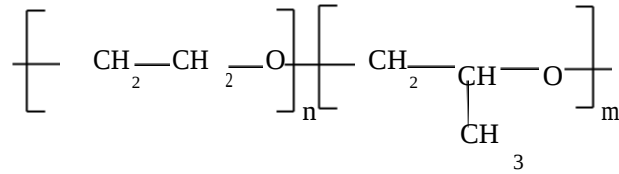
Şekil 2.9. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu

İyonlaştırıcı ışınlar veya UV ışınlarının etkisi ile blok kopolimerler sentezlenebilir. Kırılması kolay olan kimyasal bağların mevcut olduğu polimerlerden faydalanılarak blok kopolimerlerin hazırlanması sağlanabilir. Fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleşme bu gruba örnek verilebilir (Şekil 2.10).



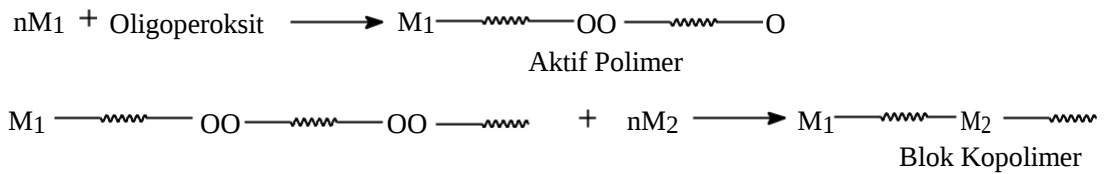
Şekil 2.10. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi

Anyonik polimerizasyon sayesinde makro-radikallerin içinde bulunduğu polimerlere yeni polimer zincirinin eklenmesi ile blok kopolimerler elde edilir. Ticari polimer bu yöntem vasıtası ile elde edilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri

Blok kopolimer sentezi Oligoperoksitler ile de yapılır. İki aşamada blok kopolimer elde edilir. İlk aşamada vinil monomerleri ile oligoperoksit polimerleştirilir. Aktif polimer elde edilir. Diğer aşamada ise, farklı bir monomer elde edilen aktif polimer ile polimerleştirilir (Şekil 2.12) [35].



Şekil 2.12. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi

Makromonomerler ile makrobaşlatıcıların kullanılması dallanmış blok kopolimerlerin eldesini mümkün kılar [36].

2.3. Polimerlerin Fiziksel (Mekanik) Özellikleri

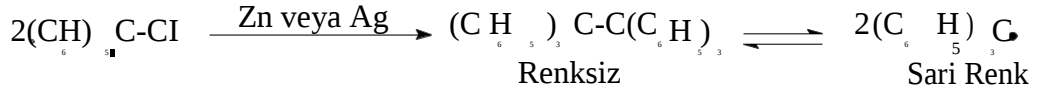
Polimer malzemelerin; düşük yoğunlukları, korozyona karşı dirençleri, kolayca şekil verilebilmeleri ve düşük ısı geçirgenliği gibi özelliklerinden dolayı imalat sektöründe kullanım alanları mevcuttur. Gelecek için daha çok tercih edileceği görülmüştür. Son zamanlarda polimerler üzerine yapılan çalışmalar genellikle mevcut polimerlerin mekanik özelliklerinde yapılacak iyileştirmeler, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve işleme tekniklerinin geliştirilmesi yönünden yoğunluk kazanmıştır [15].

Polimerlerin kullanım alanlarını belirlemek ve işleme sırasında ortaya çıkabilecek zorlukların üstesinden gelebilmek için mekanik davranışlar önemlidir. Üretilen polimer malzemenin en iyi şekilde ve özelliklerine göre en üst düzeyde iş görebilmesi gerekir. Polimerik malzeme istenilen sertlik ve sağlamlıkta olmalıdır. Mekanik özelliklerini istenilen süre koruyabilmesi gerekir. Polimerlerin zincir halindeki molekül yapısı ve bazı özellikleri ile mekanik özellikleri arasında bir ilişki vardır. Ana zincirdeki moleküller arası etkileşmelerin rolü vardır. Farklı polimerlerin mekanik davranışlarının farklı olması veya aynı polimerin değişik zincir uzunluğuna sahip olması zincir boyuna bağılı olarak farklılık gösterir [15].

2.4. Serbest Radikal Polimerizasyon

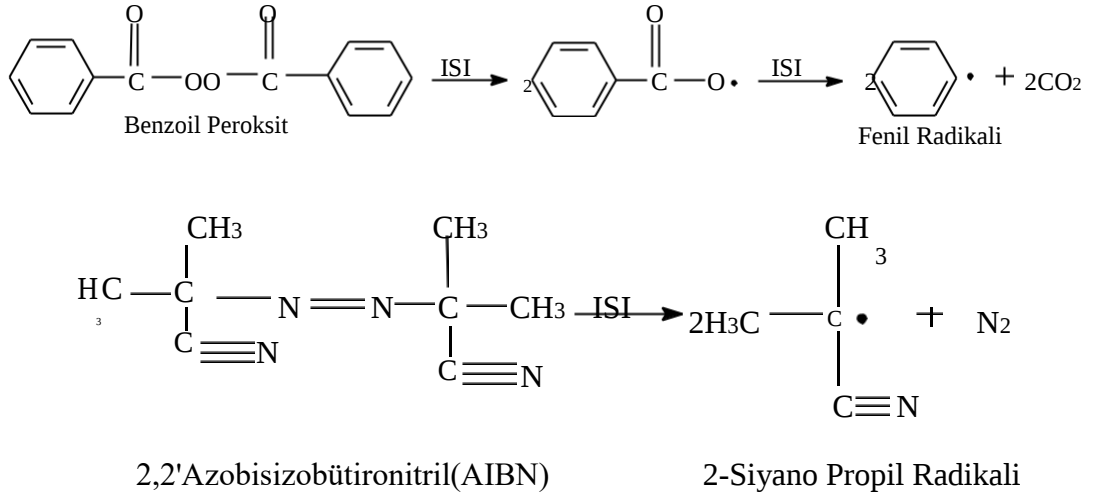
Serbest radikal polimerizasyonda aktif merkezler serbest radikal karakteri gösterirler. Kimyasal maddeler ya da fiziksel etkenler kullanılarak serbest radikalın üretimi sağlanır.

Gomberg 1890 da benzen içindeki hekzafeniletanın çözeltisinin ısıtılınca sarı renge dönüştüğünü ve reaksiyona girme yeteneği kazandığını buldu. Hekzafeniletan, trifenilmetil radikallerini oluşturur. Reaksiyon normal şartlar altında gerçekleşirse trifenilmetil radikalleri oksijen ile birleşir ve peroksit oluşur [37].



Şekil 2.13. Trifenilmetil radikalının oluşumu

Serbest radikaller çiftleşmemiş elektron içerir ve aktif merkezdir. Aktif zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π elektronlarından birisiyle etkileşir. Yeni monomer zincire katılır. Zincirin ucuna π elektronu aktarılır. Serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve radikal tutucuların katılımı ile yavaşlamasıyla radikal karakter kanıtlanır. Normal şartlar altında hidroperoksitler, azo bileşikler, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler ısı ve ışığın etkisi ile parçalanır serbest radikalleri oluştururlar. Dibenzoilperoksit ve 2,2'-azobisisobutyronitril bu başlatıcıların en önemlisidir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları

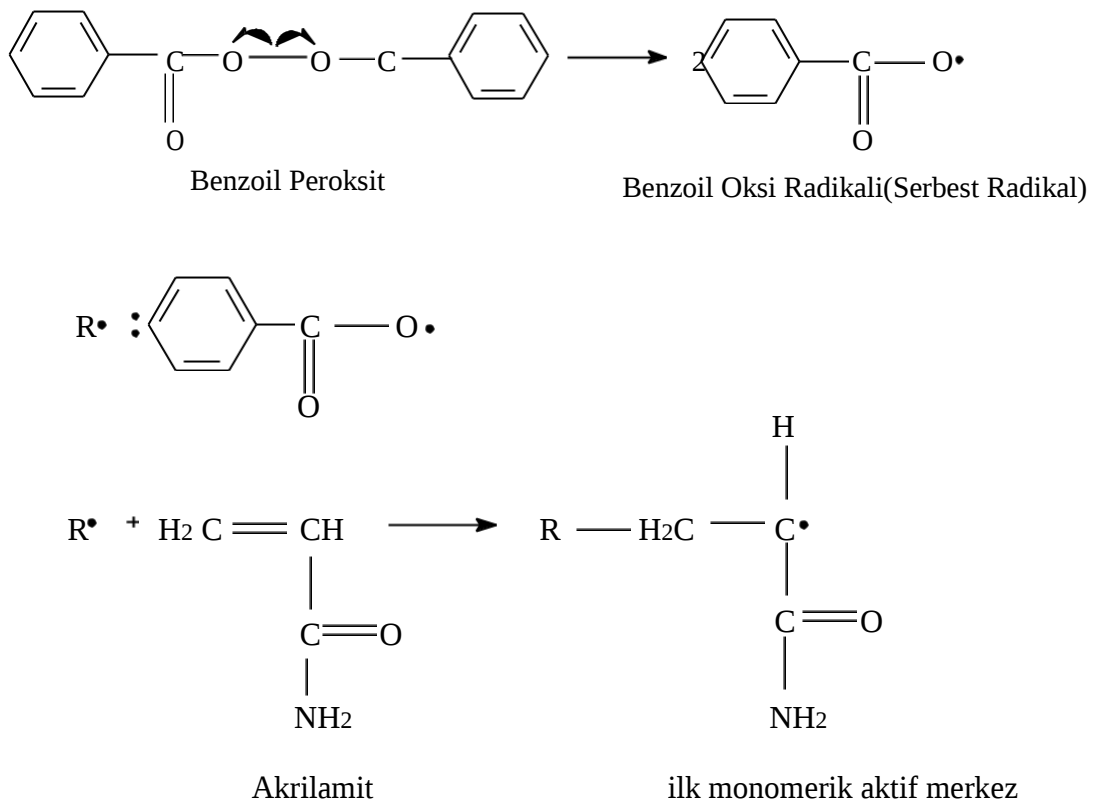
Isı etkisiyle parçalanan ve radikal oluşturabilecek bileşiklerin başlatıcı olarak kullanabilmeleri için tepkime sıcaklığı aralığında olması gerekir. Ve böylelikle yeterli sayıda radikal üretmesi sağlanır. Başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığının bilinmesi gerekir. Sıcaklık aralığını başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığını belirler. Sıcaklığın yükseltilmesi polimerizasyonu hızlandırır. Fakat elde edilecek polimerin mol kütlesi azalır.

Redoks reaksiyonu sonucu serbest radikaller elde edilebilmektedir. Bu yüzden yükseltgen ve bir indirgen kullanılmaktadır [38].

Redoks başlatıcılar, oda sıcaklığı ve oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilirler. Serbest radikal polimerizasyonu; başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları adımlarından oluşur [39, 7].

2.4.1. Başlama Basamağı

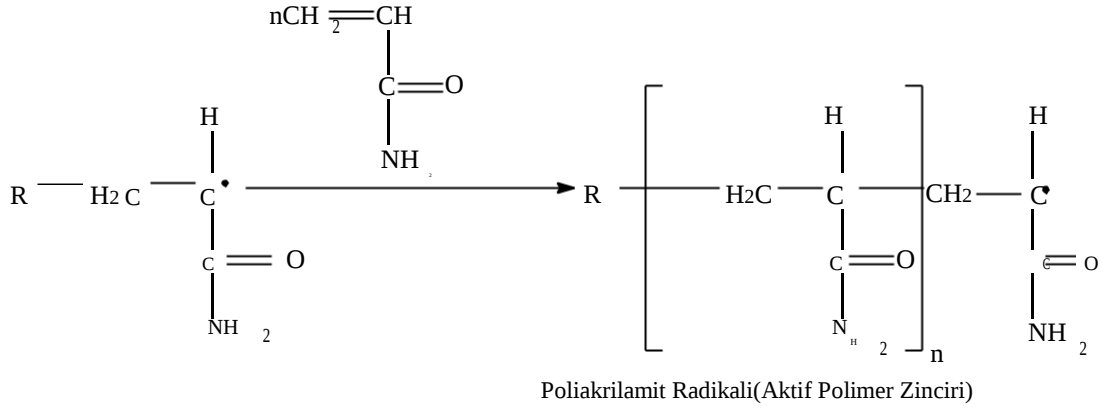
Başlatıcı bozunma tepkimesi ile aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adım başlama basamağı olarak adlandırılır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı

2.4.2. Çoğalma Basamağı

Aktif radikalik merkezlerin monomer moleküllerine katılarak zincirin büyütüldüğü adım çoğalma basamağıdır (Şekil 2.16).

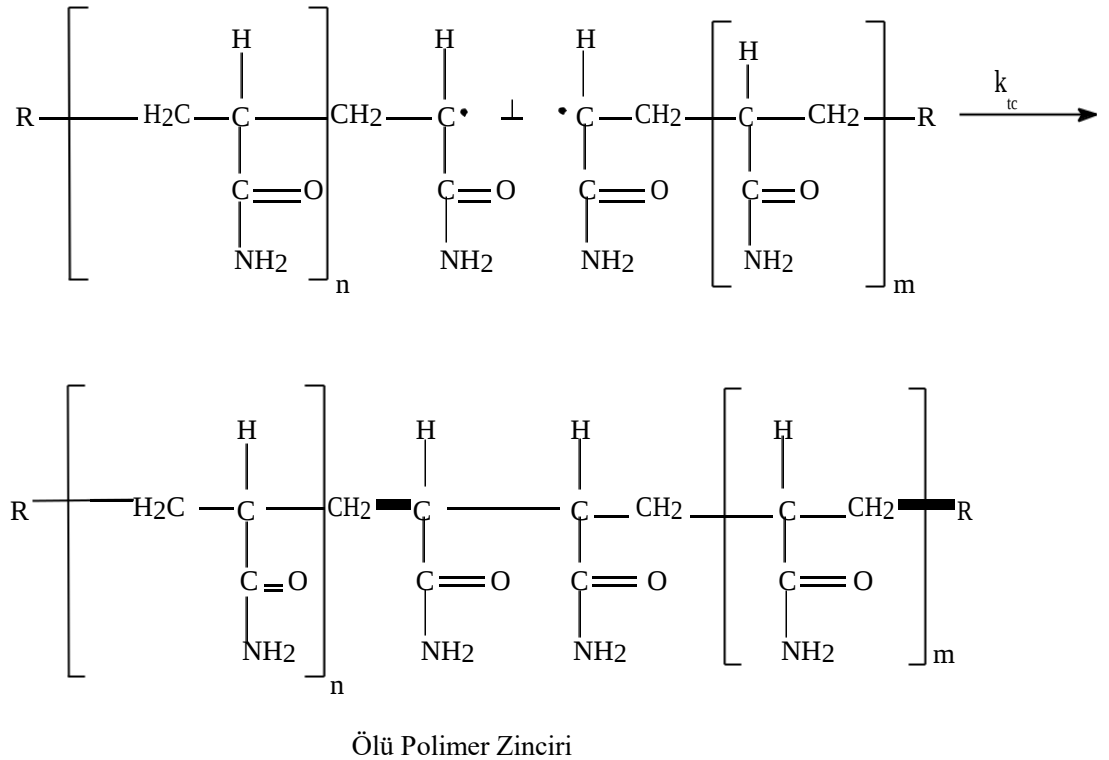


Şekil 2.16. Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı

2.4.3. Sonlanma Basamağı

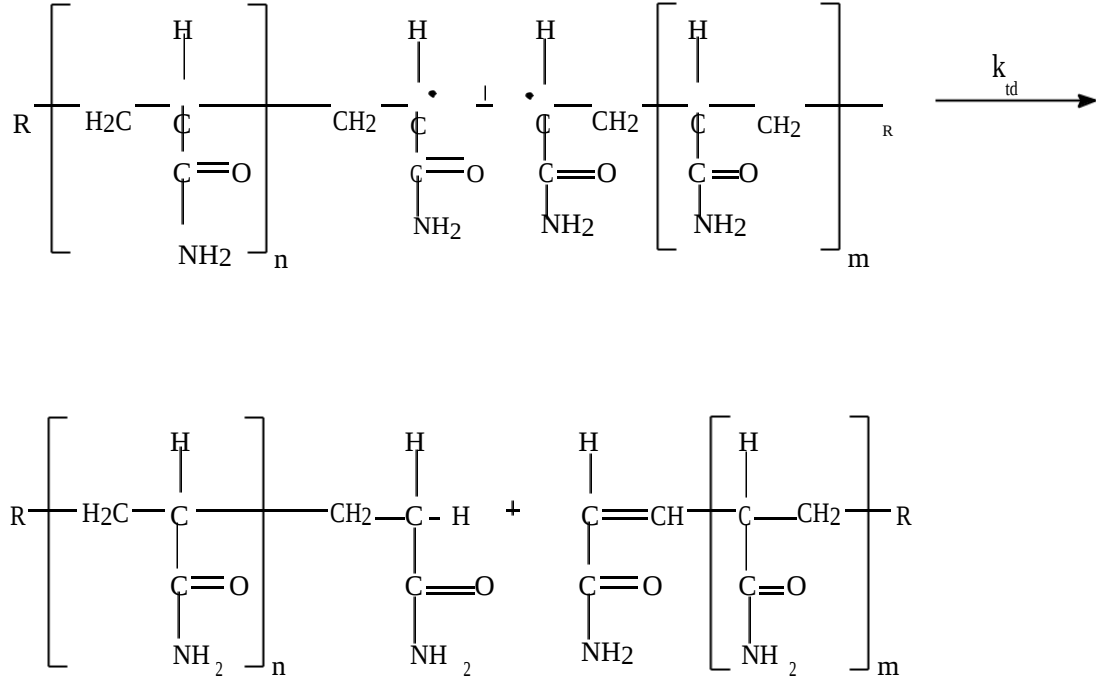
Aktif polimer zincirinin aktifliklerini yitirdiği adımdır. Birleşerek (Şekil 2.17) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.18) olarak ikiye ayrılır.

- i. Birleşerek Sonlanma: Farklı şekilde büyümüş polimer zincirlerin aktifliklerini kaybetmesi sonucu meydana gelen sonlanma basamağıdır.



Şekil 2.17. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma

- ii. Orantısız Sonlanma: Hidrojen transferi yapılarak iki polimer molekülü meydana gelmektedir.

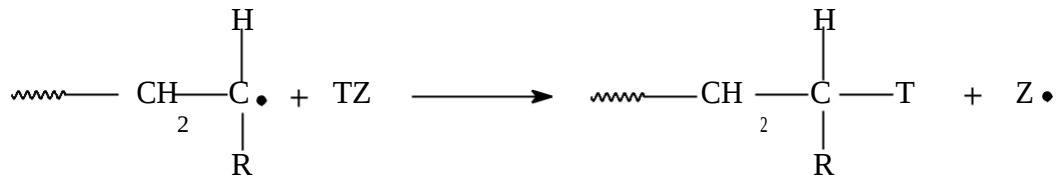


Ölü Polimer Zincirleri

Şekil 2.18. Serbest radikal polimerizasyonda orantısız sonlanma

2.4.4. Zincir Transferi

1933 yılında Flory zincir transfer tepkimesini öne sürdü. Aktif bir polimer zinciri ile polimerizasyon ortamındaki molekül arasında gerçekleştirilen zincir transfer tepkimesi Şekil 2.19’da verilmiştir.



Şekil 2.19. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi

TZ; monomer, başlatıcı, çözücü, polimer veya dışarıdan sisteme alınmış herhangi bir maddenin molekülüdür. Transfer tepkimesi sonucu oluşan Z. türü radikaller çoğu

zaman monomer ile etkileşir ve yeni bir zinciri başlatma yeteneği kazanır [39]. Polimerizasyon hızını zincir transfer tepkimeleri değiştirmez [31].

2.5. Polimerlerin Isıl Özellikleri

2.5.1. Polimerlerin Isı Karşısındaki Davranışı

Amorf veya kristal bölgelerin varlığı ile polimerlerin ısı karşısındaki davranışları ilişkilidir. Amorf polimerler uygun sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Amorf polimerler ısıtıldığı zaman () camsı geçiş sıcaklığı denilen sıcaklıkta yumuşar. Kauçuk özelliği gösterir. Camsı geçiş sıcaklığında ısıtmaya devam edilirse polimer kauçuğumsu halden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır [13]. Amorf ve kristal bölgeler bir arada yarı-kristal polimerlerin örgüsünde bulunabilmektedir. Kırılğan yapı camsı geçiş sıcaklığı altındadır. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanır. Yapıdaki kristal bölgeler, amorf bölgeler için çapraz bağlayıcı görevi yapar. Polimer örgüsünü bir arada tutar

[13]. Amorf bölgede bulunmadığı için tam kristal polimerler serttir ve bunun için camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaşıldığı takdirde kristal yapı bozulur ve polimer erir [13].

2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile absorplanan veya açığa çıkan ısıнын sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi ve tanımlanması esasına dayanmaktadır. Polimer numunesi ısıtıldığı zaman meydana bazı değişiklikler gelir bunları ölçmek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazına ihtiyaç duyulur. Erime entalpisi, kristallenme ve camsı geçiş sıcaklığı termal değişiklikler olarak bilinir [40, 41].

Cihaz içerisinde iki adet numune bölümü mevcuttur. Örnek bölümü kısmına polimer numunesi koyulur. İkinci bölüm boş bırakılır bu bölüme referans bölümü denir. Bölümler bir ısıtıcının üzerindedir. Cihaza bağlı bilgisayar sayesinde ısıtıcılar açılır.

Dakikada genellikle 10 °C'lik spesifik bir hızla iki bölümde ısıtılır. İki bölümde aynı hızda ısınır. İşlem bitene kadar aynı sıcaklıkta kalır. Polimer örneği ve kontrol numunesi iki ayrı kapta ısıtılarak her kabın sıcaklığı kontrol edilmektedir. Örnek aniden ısı absorplar ise, bu değişim algılanır ve ısıtıcıda büyük bir akım oluşur. Örneğin ısı absorplaması daha çok akım geçişmesine sebep olmaktadır. Elektrik akımındaki değişimler faz geçişlerini göstermektedir. Ekzotermik ve endotermik olmak üzere enerji alışverişleri açığa çıkar.

2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu elektronların dalga özelliği esasına dayanır. Büyük ve üç boyutlu görüntüler verebilir. Ayırım gücü, odak derinliği, görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletir. Bu özelliği sayesinde ışın mikroskobundan daha üstün bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Mercek ve mikroskop lensleri elektronları bir noktaya odaklamak için bir magnetik alan içinde bulunurlar. Akım taşıyıcı bir bobin tel tarafından magnetik alan üretilir. Yüksek voltluk voltaj ile hızlandırılan elektronlar 5-10 nm dalga boyundadırlar. Bu şekilde elde edilen görüntülerde maksimum çözümleme sağlanmış olur. İncelenecek numunelerin vakum altında bozulmayan, katı halde ve iletken yüzeyli olması gerekir. Yüzeyi iletken olmayan numuneler, mikroskoba yerleştirilmeden önce çok ince iletken bir tabaka ile kaplanır. Örneğin karşısına elektron demeti gelir ve çarpar. Çarpan elektronlar bir mercek yardımıyla toplanır [42].

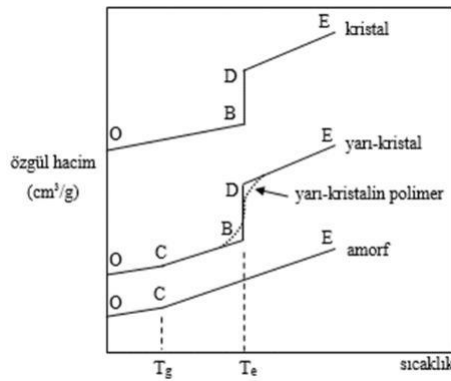
2.8. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Amorf ve yarı-kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Yarı-kristal polimerler sıcaklık yumuşama noktası üzerinde arttırıldığında belirli bir sıcaklıktan sonra erirler. Amorf polimerler ise kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden geçerek sıvı görüntüsü alır. Özgül hacim (cm^3/g) ve özgül ısınma ısısı (J/kgK) gibi bazı özellikleri ısı geçişler sırasında değişebilir. Isıtılan ya da soğutulan

polimer numunelerinin bu tür özellikleri gözlenerek camsı geçiş ve erime sıcaklıkları bulunur [13].

Tam kristal maddelerin özgül hacimleri erime noktasına kadar belli bir hızla artar (OB doğrusu), erime noktasına ulaşıldığında (B noktası) kristal yapı yıkılarak madde erir. Erime süresince kristal yapının tamamen bozulmasını sağlayacak ısı alınana kadar sistemin sıcaklığı sabit kalır ve sıvı faza geçildiğinde hacimde bir artış (BD doğrusu) gözlenmiştir.

Amorf maddeler camsı geçiş sıcaklığının altında ısıtıldığında özgül hacim belirli bir hızla artar (OC doğrusu), camsı geçiş sıcaklığı aşıldığında özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir (CE doğrusu) ve sıcaklık özgül hacim doğrusunda bir kıvrılma gözlenmiştir. Örgülerinde kristal bölgelerin yanında amorf bölgelerde bulunduran yarı-kristal polimerlerin sıcaklık-özgül hacim grafikleri, amorf ve tam kristal maddelerin grafiklerinin birleşimine benzer. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında (C noktası) polimer örgüsünde amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir (CB doğrusu), erime noktasına gelindiğinde (B noktası) polimerin kristal bölgeleri erir. Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme, titreşim, makaslama gibi hareketlerini sürdürürken, eğilip bükülme türü hareketleri yapamazlar. Bu nedenle, dış etkiler altında biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlama durumunda kovalent bağlar üzerinden kırılırlar. Yarı-kristal polimerlerin zincirleri, kristal bölgelerin etkisinden dolayı kesme, koparma gibi bir etki yapılmadıkça erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar. Bu nedenle, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları arasında esnek termoplastik davranışı göstermiştir (Şekil 2.20).



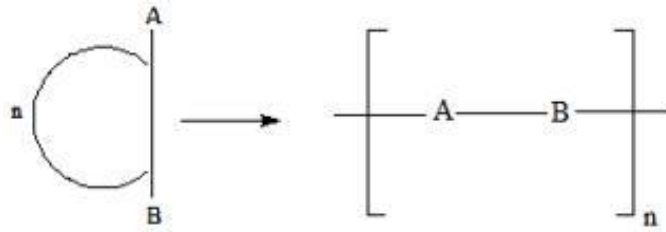
Şekil 2.20. Camsı geçiş sıcaklığı

Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

- a) Zincir esnekliği veya zincir sertliği
- b) Yan grup
- c) Dallanma ve çapraz-bağ
- d) Taktisite
- e) Mol kütlesi [1]

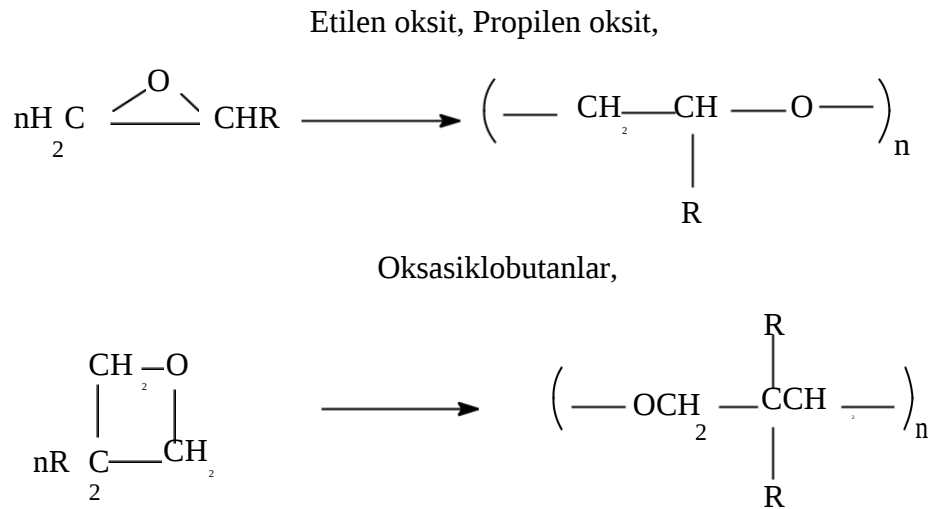
2.9. Halka-Açılma Polimerizasyonu

Halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır. Aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Doymamış halkalı eterler, halkalı aminler (iminler), halkalı esterler (laktonlar) ve halkalı amitler (laktamatlar) ile polimerleşebilir. Halka-açılma polimerizasyonu ile elde edilen ticari polimerlere poli (etilen oksit), poli(bütlen oksit), polikaprolaktam ve poli (etilen imin) örnek verilebilir (Şekil 2.22) [16, 17, 18].



Şekil 2.22. Halka-Açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler

Bu polimerler, poli(etilen oksit), poli(propilen oksit) ve poli-oksasiklobutan adlarını alırlar. Halka-açılması polimerizasyonu ile elde edilen polimerler, polimerik zincirde fonksiyonlu grupların bulunması nedeniyle genellikle kondensasyon kısmına girmektedir [1, 19].

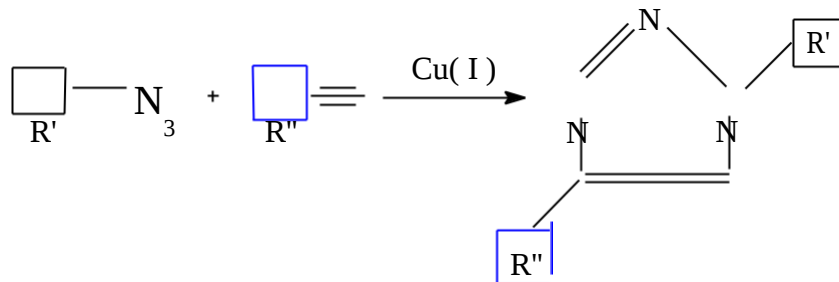
2.10. Hidrojen Transfer Polimerizasyonu (HTP)

Hidrojen transfer polimerizasyonu neme ve oksijene duyarlı olan bir polimerizasyon türüdür. Aşamalı bir polimerizasyon türü olmasından ötürü hidrojen transfer polimerizasyonu yöntemi kullanılarak rasgele kopolimerler üretilebilir [44].

2.11. "Klik" Kimyası

"Klik" kimyası 1999 yılında ilk defa Dr. Barry Sharpless tarafından ortaya atılan bir konudur. "Klik" kimyası 2011 yılında yüksek verimli, yan ürünlerin zararsız olduğu geniş kullanım alanlarına sahip, kromatografik yöntemlerin kullanılmadığı stereospesifik reaksiyon olarak tanımlanmıştır. Hızla büyüyen "Klik" reaksiyonların uygulamaları gelişen bir başarıdır [20].

"Klik" kimyası farmakoloji, ilaç kimyası, polimer kimyası ve diğer birçok alanda kullanılmaktadır. Biyomedikal uygulamaları farmakoloji biliminde büyük ilgi uyandırmıştır. "Klik" tepkimelerinin polimemoleküler biyoloji ve nanoelektronik gibi alanlarda da birçok uygulamaları vardır [21, 22]. "Klik" reaksiyonları ligandların bağlanmasına olanak sağlar [23, 24, 25].



Şekil 2.23. "Klik" kimyası reaksiyonu

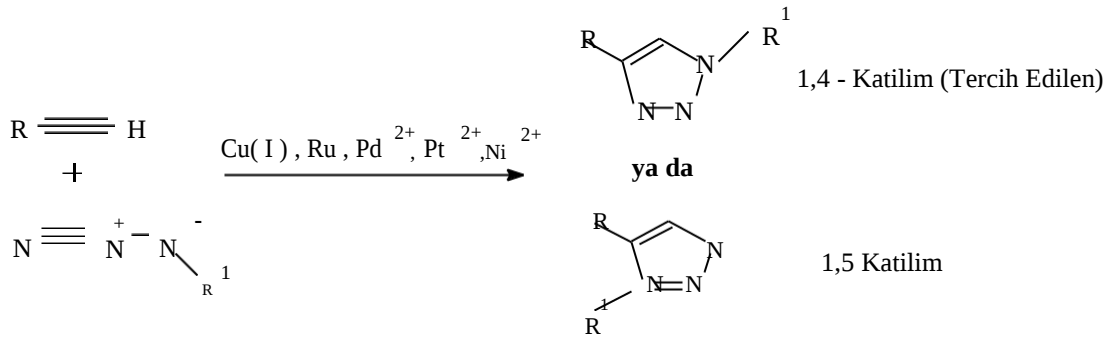
"Klik" tepkimelerinin bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- a) Uygun tepkime şartlarında gerçekleşir.
- b) Daha yüksek verim elde edilir.
- c) Yüksek seçicilikle meydana gelirler.
- d) Grup çeşitliliği fazladır.
- e) Reaksiyon süreleri kısadır.
- f) Kullanılan çözücülere karşı hassas değildir (Şekil 2.23) [25].

"Klik" kimyasının dezavantajları aşağıda sıralanmıştır;

- a) En temel dezavantajı Alkinin homo bağlanmasıdır. Reaksiyonda alkin azid yerine bağlanırken, diğer zincir de alkine bağlanabilir.
- b) Alkin ve azid Terminal alkin pozisyonunda olmalı.
- c) Katalizör olarak bakır gibi metaller kullanılabilir. Aşırı bakır birikmesi böbrek rahatsızlıklarına, nörolojik hastalıklara ve fizyolojik yan etkilere neden olabilir. Ağır metal azidlerin son derece patlayıcı olduğu bilinmektedir. Bu özellik ilaç araştırma düzeyinde büyük bir sorun olur [26].

"Klik" tepkimesi, oda sıcaklığında metal katalizör kullanılarak azid uç ve asetilen arasında gerçekleşmektedir [27]. En yaygın kullanılan katalizörler bakır ve rutenyumdur (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. Metal katalizör kullanılarak oluşturulan "Klik" kimyası reaksiyonu

Karbon-heteroatom bağlanmasının karbon-karbon bağlanmasına göre çok daha çok tercih edilmiştir. Nükleik asitler karbon-heteroatom bağları ile bağlanmış

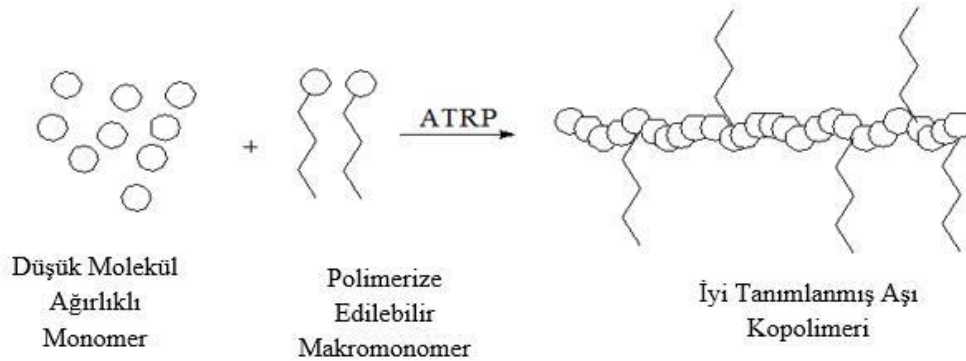
polimerlerdir. Büyük oligomerlerin yapımındaki bu deneyim, bütün yapıların meydana gelmesinde doğal bir yöntemdir. "Klik" kimyası güçlü reaktantlara dayanmaktadır. Sharpless "Klik" kimyasında bulunan herhangi bir aşama zorlu bile olsa kullanışlı olmalıdır yaklaşımını ileri sürmüştür. Petrokimya alanında kullanılan alkan buharlarının parçalanması ile direk elde edilen ya da doğadan temin edilen materyaller bu yaklaşımın kullanışlı olduğunu ispatlar [28].

2.12. Graft Kopolimerler

Aşı kopolimerleri, genel segmentli kopolimerler sınıfına aittir ve genellikle bir bileşimin doğrusal bir omurgasından ve farklı bir bileşimin rastgele dağıtılmış dallarından oluşur [23].

2.12.1. Üzerinden Aşılama (Grafting Through)

Üzerinden aşılama (grafting through) yöntemi (veya makromonomer yöntemi), iyi tanımlanmış yan zincirlere sahip aşı kopolimerlerini sentezlemenin en basit yollarından biridir.



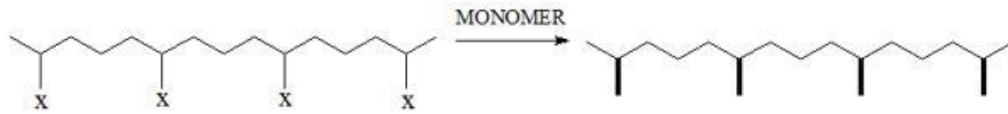
Şekil 2.25. Üzerinden aşılama (grafting through)

Düşük moleküler ağırlıklı bir monomer, bir akrilat fonksiyonelleştirilmiş makromonomer ile kopolimerize edilir. Kontrollü polimerizasyon işlemlerinde kopolimer bileşimi, zincir uzunluğu, yan zincir uzunluğu ve yan zincir aralığının kontrolü sağlanır. Yan zincirler, makromonomer ve düşük moleküler ağırlıklı

monomer üzerindeki terminal fonksiyonel grubun reaktivite oranına bağı olarak homojen veya heterojen olarak dağıtılabilir [45, 46].

2.12.2. Kontrollü Polimerizasyon İşleminde Aşılama (Grafting From)

Başarılı bir "aşılama" reaksiyonu için reaksiyonu başlatma işlevine sahip önceden oluşturulmuş bir makromoleküldür.



Şekil 2.26. Kontrollü polimerizasyon işleminden aşılama (Grafting from)

Makro başlatıcıdan çok işlevli bir ATRP aşılması için tek gereksinim, polimer omurgası boyunca dağıtılmış radikal olarak aktarılabilir atomlardır. Başlangıç bölgeleri, kopolimerizasyon yoluyla dâhil edilebilir [47, 48].

Birinci polimerin doğal bir parçası olabilir [49]. Bir polimerizasyon sonrası reaksiyona dâhil edilebilir [50].

2.12.3. Grafting To

Aşı kopolimerlerinin hazırlanması daha verimli bir yöntem haline gelmiştir. Bu yaklaşım, iyi tanımlanmış yıldız moleküllerinin, seyrek aşılınmış kopolimerlerin ve yoğun şekilde aşılınmış yapıların hazırlanmasında kullanılmıştır [51, 52, 53, 54].

2.13. Çapraz Bağlı Kopolimerler

Her birinin birbirinden bağımsız ve birer birim olan polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan kopolimer türüne çapraz bağlı kopolimer denir. Çapraz bağlı polimerler çözücüyü yapılarına alarak şişerler. Çözücü içerisinde çözünme görülürse çapraz bağlanma yapmamıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları, polimer/çözücü etkileşimleri çapraz bağlı polimerlerin şişme derecelerini etkiler.

Çapraz bağlanma arttıkça, çapraz bağlı kısımların içine alacağı çözücü miktarı azalır. Dolayısıyla şişme oranı azalacaktır. Çapraz bağlı bir polimerin şişme derecesini bulmak için meydana gelebilecek hataları en aza indirmek için çözücünden çıkartılan polimer kısa sürede tartılmalıdır [2].

Çapraz bağlanma jellenme adını alır. Jellenme noktası jellenmenin başladığı noktadır. Çapraz bağlı sonsuz bir ağ şebekesi bulunan polimere jel denilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üstün özelliklerinden dolayı mühendislikte özellikle malzeme açısından oldukça fazla kullanılır.

Çapraz bağlı polimerler ısıtıldıklarında yumuşamaz. Isıtılma işlemi devam derse yanarlar. Bu özelliğinden dolayı çapraz bağlı polimere ‘termoset polimerler’ veya ‘termosetler’ denir.

‘Termoplastikler’ ısıtıldıklarında yumuşayan polimerlerdir. Termoplastikler, çapraz bağlanma, kopolimerizasyon, radikal birleşme ve fonksiyonlu gruplar ile çapraz bağlanma yollarıyla gerçekleştirilir [2, 29, 30]. Çapraz bağlı reçinelerin kimyasal uygulamaları çok yaygındır [30].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Maddeler

1. Metanol, Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
2. Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.
3. Saf su.
4. Formik asit % 99, Carlo-Erba Reagents ürünüdür ve alındığı gibi kullanıldı.
5. 2, 2'-Azobis(2-methylpropionitrile) % 98, Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
6. Metil metakrilat (MMA), Merck ürünü olup inhibitöründen temizlenmek için bir alumina (Al_2O_3) kolonundan geçirildi.
7. N,N-dimetilformamit (DMF), Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
8. Akrilamit (AAm) %99, Sigma ürünü olup vakum altında 40 ° C' de kurutularak kullanıldı.
9. O-Diklorobenzen, Merck ürünü olup, kullanılmadan önce $CaCl_2$ varlığında damıtıldı.
10. Sodyum tert-butoksit ($tNaBuO$) %97, Aldrich ürünü olup herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
11. N-fenil-beta-naftilamin, Merck ürünü olup, % 0,1 oranında kullanıldı.
12. Asetik asit %99, Aldrich ürünü olup herhangi bir arıtma olmadan kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Aletler Ve Cihazlar

3.1.2.1. Rotary Evaporator

Büchi R3 model olup çözücüü çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanıldı.

3.1.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı

IKA C-MAG HS7 ve Dragon MS7-H549-Promodel model ısıtıcıli magnetik karıştırıcılar, sentez reaksiyonlarında karıştırmak ve istenilen sıcaklığı sağlamak için kullanıldı. Cihazların üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan karıştırıcı sistemi vardır.

3.1.2.3. Vakum Etüvü

Wisd marka Now 30 model olup etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre, istenilen şartları sağlamak için uygundu. Elde edilen ürünleri kurutmak için kullanıldı.

3.1.2.4. Etüv

Nüve marka EN 120 model etüv kullanıldı.

3.1.2.5. Hassas Terazi

Shimadzu ATX224 model olup maddelerin tartımında kullanıldı.

3.1.2.6. Yağ Banyosu

Polimer sentez reaksiyonlarında sıvı vazelin içeren yağ banyosu kullanıldı.

3.1.2.7. Buzdolabı

Arçelik marka olup soğutma işlemlerinde kullanıldı.

3.1.2.8. Saf Su Cihazı

Nüve marka NS 108 model olup saf su elde etmek için kullanıldı.

3.1.2.9. FT-IR Spektrofotometre

Jasco FT/IR 6600 model olup sentezlenen ürünlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

3.1.2.10. NMR Spektrofotometre

Bruker Ultra Shield Plus markalı olup Ultra long hold time 400 MHz NMR spektrometresi, sentezlenen bileşiklerin yapısının belirlenmesinde kullanıldı.

3.1.2.11. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Kopolimerlerin termogravimetrik analizleri Seiko II Exstar 6000 TG/DTA 6200 model TGA cihazı kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

3.1.2.12. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Hitachi DSC 7000 serisi termal analiz sistemi kullanıldı. Sentezlenen polimerlerin camı geçiş sıcaklıklarının () tayininde kullanıldı.

3.1.2.13. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen graft kopolimerlerin yüzey görüntülerinin tespiti için Hitachi marka ve SU 1500 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanıldı.

3.1.2.14. Dinamik Işık Saçılması Cihazı

Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıklarının tayininde kullanıldı. Malvern Zetasizer Nano Series Nano-ZS marka ve model dinamik ışık saçılması cihazı kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneylerin Yapılışı

3.2.1.1. Vinil Grubu İçeren Naylon 3 (Poliβ-Alanin) Macromonomerinin Hidrojen Transfer Polimerizasyon (HTP) Tekniği Kullanılarak Sentezi

Poli-β-alanin [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH})_n\text{H}$], akrilamitin (AAm) monomer olarak kullanıldığı baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) yöntemi ile literatüre uygun olarak elde edilmiştir [43]. Neme ve oksijene duyarlı olan polimerizasyon susuz o-diklorobenzen içerisinde inert atmosferde yaklaşık 100 °C de 24 saat yürütülmüştür. Başlatıcı olarak sodyum tert-butoksit (tNaBuO) $[\text{M}]/[\text{I}]=30$ oranında kullanılmıştır ve radikal polimerizasyonu önlemek için N-fenil-beta-naftilamin serbest radikal polimerizasyon inhibitörü olarak % 0,1 oranında kullanıldı. Polimerizasyon sonrasında ortama asetik asit elenerek ortam nötrleştirildi. Böylece aktif anyonik zincir uçları protonlanarak polimerizasyon sonlandırıldı. Gooch krozesi ile vakum pompası yardımıyla süzülerek ayrılan polimerler soğuk metanol ile yıkandı ve inhibitör, baz ve çözücü kalıntıları uzaklaştırıldı. Islak polimer örnekleri vakum etüvünde 49 °C de 7 saat bekletilerek mevcut çözücü ve nem kalıntıları tamamen uzaklaştırıldı [43].

3.2.1.2. Poli(Metil Metakrilat-g-β-Alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerlerin Serbest Radikal Polimerizasyonu (SRP) Kullanılarak Sentezi

Tablo 3.1’de gösterildiği üzere N₃-MM olarak kodlanmış belirli miktarlardaki vinil grubu içeren naylon 3 (poliβ-alanin) macromonomeri, metil metakrilat (MMA) vinil monomeri, başlatıcı olarak 0,0086 g 2, 2'-azobis(2-methylpropionitrile) ve çözücü olarak da 2 mililitre formik asit cam deney tüpleri içerisine ilave edildi. Deney tüplerine, homojen karışımı sağlamak için uygun büyüklükte magnetler koyuldu. Tüp muhteviyatında inert ortam sağlamak amacıyla, karışım içerisinden bir pastör pipeti vasıtasıyla azot (N₂) gazı 3 dakika boyunca geçirildi ve cam tüplerin ağızları kauçuk tıplar kullanılarak kapatıldı. Kontak termometre ile 70 °C sıcaklığa ve 200 rpm

dönme hızına ayarlanmış magnetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosu içerisine cam tüpler daldırılarak serbest radikal polimerizasyon başlatıldı. 50 dakika süre sonunda cam deney tüpleri yağ banyosundan alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Deney tüp içerikleri aşırı metanol içeren beherler içerisinde çöktürüldü. Dekante işleminden sonra vakum etüvünde oda sıcaklığında 3 gün süreyle poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerler kurutuldu. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenen fırça tipi graft kopolimerler tartılıp yüzde verimleri hesaplandı.

Tablo 3.1. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin sentezi.

Kod	N ₃ -MM (g)	MMA (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (% wt.)	Mw (g.mol ⁻¹)	Bozunma sıcaklıkları (Td) (°C)	
						T _{d1}	T _{d2}
GC-1	0,1045	1,0296	0,7410	42,69	-	284	395
GC-2	0,1087	1,4876	0,5623	35,01	59800	290	392
GC-3	0,1042	1,9656	1,0179	48,18	195000	292	394
GC-4	0,1085	2,5272	1,0319	39,15	39400	290	391
GC-5	0,1050	2,9952	1,4662	47,29	53000	286	387

Polimerizasyon sıcaklığı: 70 °C; polimerizasyon süresi: 50 dakika; formik asit: 2 mililitre; 2, 2'-azobis(2-methylpropionitrile): 0,0086 g

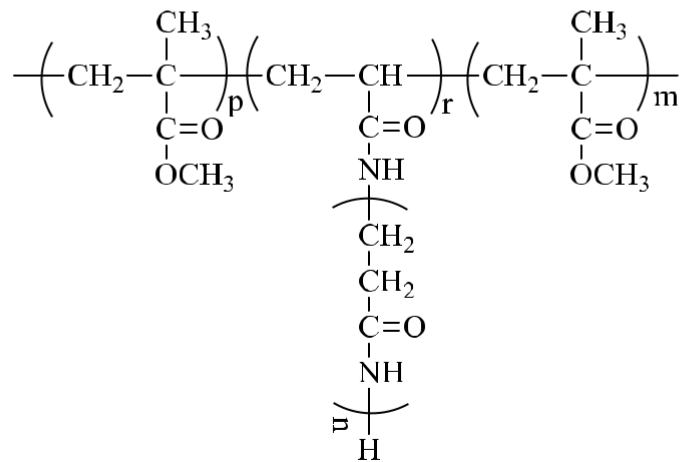
gözlenmiştir. Vinil uç grubu ihtiva eden poli- β -alanin ^1H -NMR spektrumunda (çözücü olarak dötoro-trifloroasetik asit) Ek Şekil 2' de 6,1-6,9 ppm aralığında poli β -alaninin olefinik son gruplarının protonları, 4,07 ppm'de poli β -alaninin $-\text{NH}$ grubuna komşu $-\text{CH}_2$ grubunun protonları, 3,19 ppm'de poli β -alaninin $-\text{C}=\text{O}$ grubuna komşu $-\text{CH}_2$ grubunun protonları, 8,43 ppm'de poli β -alanin biriminin $-\text{NH}$ grubunun protonları görülebilmektedir. Amit protonları (NH veya NH_2) oynaktır yani asidiktir. Çözücüdeki döteryum ile yerdeğiştirebilmekte ve çözücüü protonlayabilmektedir. Bu reaksiyon denge reaksiyonu olduğundan zincir üzerindeki bazı protonlar durmaktadır.

4.2. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) Fırça Tipi Graft Kopolimerlerin Sentezi

Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerin sentezi Bölüm 3.2.1.2.'de açıklandı. Sentezlenen vinil grubuna sahip naylon 3 makromonomeri ve MMA monomeri, 25 $^{\circ}\text{C}$ ' de formik asit çözücüsünde serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile 50 dakika sürede poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerin sentezinde kullanıldı. Tablo 3.1' de görüldüğü gibi fırça tipi graft kopolimerler ağırlıkça % 35,01 ile % 48,18 arasındaki dönüşümlerinde elde edildi. Şema 4.2'de naylon 3 ve MMA kullanılarak serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin sentez rotası gösterilmiştir. Sentezlenen fırça tipi graft kopolimerler ^1H -NMR, FT-IR, TGA, DSC, SEM ve dinamik ışık saçılması teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

Poli (metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin (Tablo 3.1'de GC-2 kodlu graft kopolimer) FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 3) 3290 cm^{-1} ' de N-H gerilme bandı, 2926 cm^{-1} ' de alifatik C-H gerilme bantları, 1719 cm^{-1} ' de poli MMA'ın karbonil ($\text{C}=\text{O}$) titreşim bandı, 1637 cm^{-1} ' de poli- β -alaninin karbonil ($\text{C}=\text{O}$) (amit I) titreşim bandı, 1541 cm^{-1} ' de poli β -alaninin N-H eğilme bandı (amit İİ) ve 1143 cm^{-1} ' de poli MMA'ın eter (C-O) gerilme titreşim bandı gözlenmiştir.

Poli (metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin (Tablo 3.1'de GC-1 kodlu graft kopolimer) Ek Şekil 4' deki ^1H -NMR spektrumunda (çözücü olarak

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}\right)_n\text{H} & + & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array} \\ \text{Naylon 3} & & \text{Metil metakrilat} \end{array}$$


Şema 4.2. Serbest radikal polimerizasyonu yöntemi kullanılarak poli(metil metakrilat-g-β-alanin) fırça tipi grafit kopolimerlerinin sentez rotası.

31

tipi graft kopolimerin endotermik geçiş olan T_g 'si 22 °C'dir. 108 °C'de fırça tipi graft kopolimerin ekzotermik geçiş olan T_k 'sı görülmektedir.

Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin Ek Şekil 6'daki TGA eğrisinde (Tablo 3.1'de GC-4 kodlu graft kopolimer) iki adet bozunma sıcaklığı (T_{d1} ve T_{d2}) görülmektedir. İlk görülen bozunma sıcaklığı (T_{d1}) 290 °C' dır. Bu sıcaklık değeri graft kopolimerdeki mevcut poli β -alanin birimlerinin bozunmasından gelmektedir. İkinci görülen bozunma sıcaklığı (T_{d2}) 391 °C' dir. Bu sıcaklık değeri graft kopolimerdeki mevcut PMMA birimlerinin bozunmasından gelmektedir. Ek Şekil 6'daki fırça tipi graft kopolimerlerinin TGA termogramında 270 °C' den başlayarak 440 °C'ye kadar iki adet bozunma sıcaklığı ($T_{d1} = 290$ °C ve $T_{d2} = 391$ °C) göstererek yaklaşık olarak ağırlıkça % 92,1' i bu sıcaklık değerleri arasında bozunmuştur.

Poli β -alanin ve poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin yüzey görüntüleri Hitachi marka ve SU 1500 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile belirlendi. Polimer  rneklerinin yüzeyleri elektrik iletkenliğini sağlamak için ince bir altın tabakası ile kaplandı. Cihaz yardımıyla alınan SEM görüntüleri Ek Şekil 7, Ek Şekil 8, Ek Şekil 9 ve Ek Şekil 10'da verildi. N3-MM kodlu poli β -alanin numunesinin x500, x1000, x2000, x5000 ve x10000 b y ltmelerdeki yüzey görüntüleri Ek Şekil 7'de verilmiştir. Söz konusu görüntülerde kristal yapılar görülebilmektedir. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerler farklı görüntülerden fotoğraflandı. Tablo 3.1 deki GC-2 kodlu poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin x500, x1000, x2000 ve x5000 b y ltmelerdeki SEM görüntüleri Ek Şekil 8'de verilmiştir. İncelenen kopolimerin SEM mikrofilmlerinde homojenlik iyiydi. Polimetil metakrilat matriks içerisinde poli β -alanin yapıları görülebilmektedir. Tablo 3.1' deki GC-4 kodlu poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin x500, x1000, x2000 ve x5000 b y ltmelerdeki SEM görüntüleri Ek Şekil 9'da verilmiştir. Ayrıca söz konusu kopolimerin farklı bölgesindeki x500, x1000, x2000 ve x5000 b y ltmelerdeki SEM görüntüleri Ek Şekil 10'da görülmektedir. Bu SEM

görüntüleri gözenekli yüzeyler gösterdi. Fırça tipi graft kopolimerlerin SEM görüntülerinde poli β -alanin birimleri PMMA matriksi içinde gözlenebilir.

Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) Malvern Zetasizer Nano Series Nano-ZS marka ve model dinamik ışık saçılması (DLS) cihazı kullanılarak tespit edildi. N,N-dimetilformamit (DMF), çözücüsü içinde sırasıyla 1 mg/mL, 0,5 mg/mL ve 0,25 mg/mL derişimlerde ölçüm 5 saniye boyunca üç tekrarla gerçekleştirilmiştir. 20 °C sıcaklıkta, standart numune destile su alınarak ve $\lambda=633$ nm dalga boyunda ışınla ölçüm yapılmıştır. Yine DMF çözücüsünde, farklı derişim değerlerinde refraktif indeks ölçümleri (dn/dc) Refraktometre (İnsmark IR120) cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Berry ve Guiner yaklaşımına göre değerlendirilmiştir. Ek Şekil 19, Ek Şekil 20, Ek Şekil 21 ve Ek Şekil 22’ de sırasıyla GC-2, GC-3, GC-4 ve GC-5 kodlu poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin DLS cihazından alınan verileri görülmektedir. Tablo 1’de ve ilgili Ek Şekillerde görüldüğü gibi GC-2, GC-3, GC-4 ve GC-5 kodlu fırça tipi graft kopolimerlerinin M_w ’leri sırasıyla 59800 Da, 195000 Da, 39400 Da ve 53000 Da olarak bulundu. Graft kopolimerlerin M_w ’leri 59800 Da ile 195000 Da arasında gözlemlendi.

Blok kopolimerlerin, statik ışık saçılması (DLS) ile ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (M_w) hesaplanması için Malvern Nano Zetasizer cihazı kullanıldı. DMF çözücüsü içinde sırasıyla 1 mg/mL, 0,5 mg/mL ve 0,25 mg/mL derişimlerde ölçüm 5 saniye boyunca üç tekrarla gerçekleştirilmiştir. 20 °C sıcaklıkta, standart numune su alınarak ve $\lambda=633$ nm dalga boyunda ışınla ölçüm yapılmıştır. Yine DMF çözücüsünde, farklı derişim değerlerinde refraktif indeks ölçümleri (dn/dc) Refraktometre (İnsmark IR120) cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Berry ve Guiner yaklaşımına göre değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu araştırmada, vinil uç grubu ihtiva eden naylon 3 (poli β -alanin) makromonomeri ve metil metakrilat (MMA) vinil monomeri ile serbest radikal polimerizasyonu (SRP) yöntemi kullanılarak poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirildi. İlk olarak vinil uç grubu ihtiva eden naylon 3 (poli β -alanin) makromonomeri hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) yöntemi ile elde edildi. Metil metakrilat vinil monomeri saflaştırıldı. Vinil uç grubu ihtiva eden naylon 3 (poli β -alanin) makromonomeri, saflaştırılmış metil metakrilat monomeri ve başlatıcı olarak 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) kullanılarak poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerin sentezi metil metakrilat miktarı değiştirilerek formik asit çözucüsünde 70 °C sıcaklıkta 50 dakika sürelerde sentezlendi. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için spektroskopik metotlar kullanıldı. Ayrıca sentezlenen graft kopolimerlerin termal analizleri TGA ve DSC cihazları kullanılarak yapıldı.

Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerlerinin nispeten yüksek verimlerde elde edildi. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak nihai kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Bu yöntemle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri diğer yöntemlerle sentezlenen polimerlerinkinden nispeten daha düşüktür. Fırça tipi graft kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. Sentezlenen polimerlerin düşük maliyetli olması polimerik malzemelerin sentezinde ekonomik hafiflemeler sağlayabilecektir. Graft kopolimerlerin özellikleri, oluştuğu monomerlerin homopolimerinin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir. Naylon 3 (poli β -alanin) içeren kopolimerler kimyasal, endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda ilgi çekicidir. Sentezlenen fırça tipi graft kopolimerlerin tek bir camsı

geçiş sıcaklığına () sahip olmaları kopolimerlerdeki blokların iyi bir uyum içerisinde olduğunu gösterebilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Saçak, M. 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- [2] Öztürk, T. 2006. Yeni bir başlatıcı sistemi ile metil metakrilatın atom transfer radikal polimerizasyonu. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Doktora Tezi.
- [3] Baysal, B. 1994. Polimer Kimyası. O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- [4] Gökteş, M. 2010. Tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu ile aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen üç kollu blok kopolimerin sentezi. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [5] Pişkin, E. 1987. Polimer Teknolojisine Giriş. İnkılap Kitabevi, Ankara.
- [6] Kaygın, O. 2013. Tersinir katılmalı \ ayrışmalı zincir transfer ve katyonik polimerizasyon ile graft kopolimer sentezi ve karakterizasyonu. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.
- [7] Carraher C. E, 1996. Polymer Chemistry 1. Marcel Dekker, Inc., New York.
- [8] Gezgın, M. 2012. Vinilen karbonat homo ve kopolimerlerinin kontrollü polimerleşme teknikleri ile elde edilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Yüksek Lisans Tezi.
- [9] Öztürk, T. 2002. Polietilen glikol ihtiva eden makrofotobaşlatıcılar ile poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) triblok kopolimerlerinin sentezi. Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

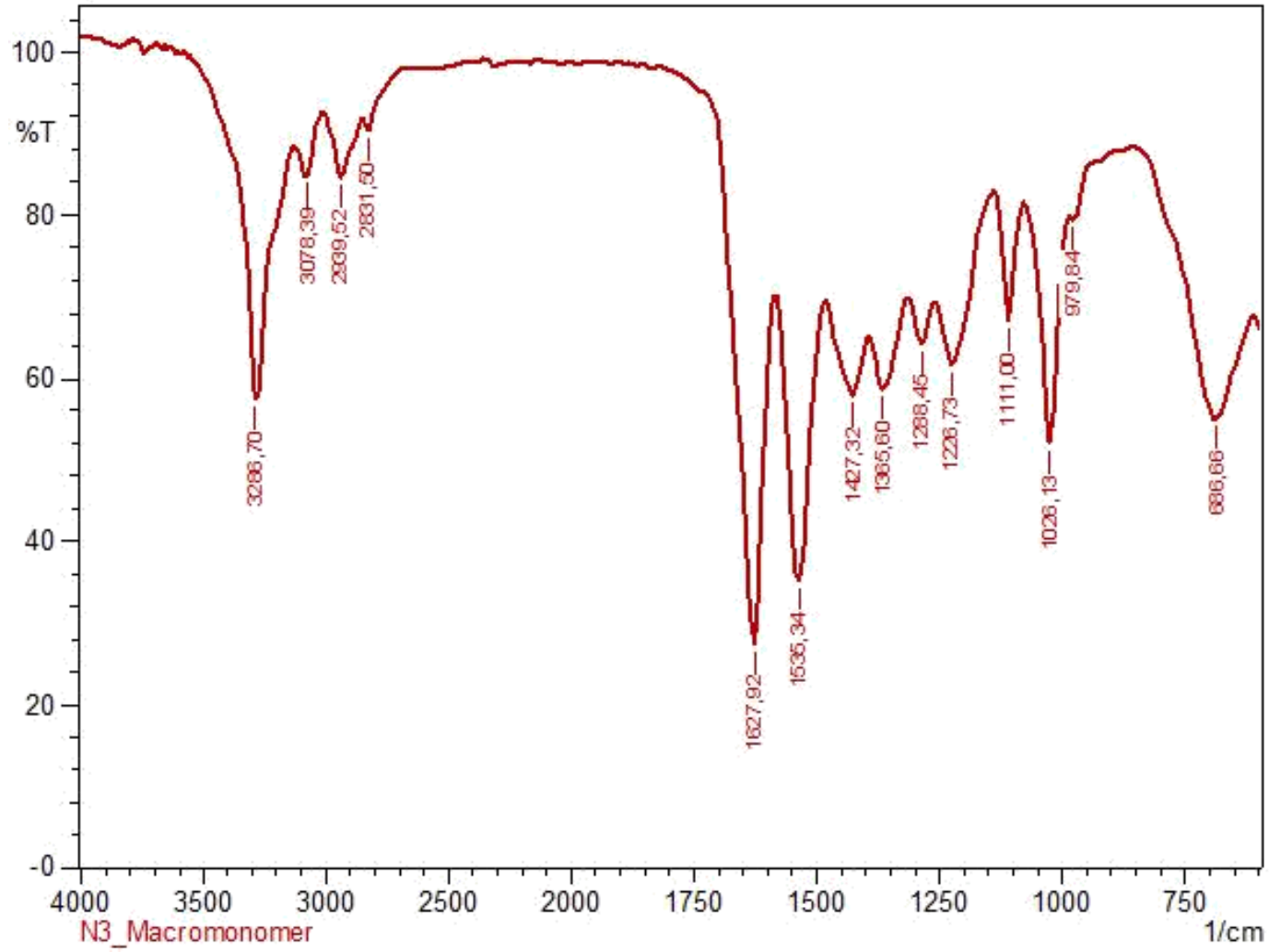
- [10] Savaşkan, S. 1994. Yeni iyon değıştiricilerin sentezi ve iyon değışim özelliklerinin incelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [11] Hazer, B. 1993. Polimer Teknolojisi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- [12] Young R. J, Lovell P. A, 1997. Introduction to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London.
- [13] Saçak, M. 2005. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [14] Baysal, B. 1994. Polimer Kimyası. O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- [15] Allcock H. R, Lampe F. W, 1981. Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- [16] Öztürk T, Atalar M.N, Göktaş M, Hazer B, 2013. One-step synthesis of block-graft copolymers via simultaneous reversible-addition fragmentation chain transfer and ring-openingp using a novelmacroinitiator. Jounal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 50(12): 2650-2659.
- [17] Öztürk T, Göktaş M, Hazer B, 2010. One-Step synthesis of triarm block copolymers via simultaneous reversible-addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization. Journal of Applied Polymer Science, 117: 1638–1645.
- [18] Şanal T, Oruç O, Öztürk T, Hazer B, 2015. Synthesis of pH- and thermo-responsive poly(ε-caprolactone-b-4-vinyl benzyl-g-dimethyl amino ethyl methacrylate) brush type graft copolymers via RAFT polymerization. Journal of Polymer Research, 22(2): 1-12.
- [19] Meyvacı, E. 2016. Poli(ε-kaprolakton-b-etilen glikol-b-ε-kaprolakton) blok kopolimerlerinin “click” kimyası yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [20] Christopher D. H, Xin-Ming L, Dong W, 2008. Click chemistry a powerful tool for pharmaceutical sciences. Pharmaceutical Research, 25: 2216-2230.

- [21] Kolb H. C, Sharpless K. B, 2003. The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discovery Today*, 8: 1128-1137.
- [22] Binder W. H, Kluger C, 2006. Azide/alkyne-“click” reactions: Applications in Material Science and Organic Synthesis. *Current Organic Chemistry*, 10: 1791-1815.
- [23] Kolb C. H, Finn M. G, Sharpless K. B, 2001. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Journal of the German Chemical Society*, 40: 2004-2021.
- [24] Binder W. H, Sachsenhofer R, 2007. ‘Click’ Chemistry in Polymer and Materials Science. *Macromolecular Rapid Commun*, 28: 15-54.
- [25] Malkoch M, Thibault R. J, Drockenmüller E, Messerschmidt M, Voit B, Russell T. P, Craig J. H, 2005. Orthogonal approaches to the simultaneous and cascade functionalization of macromolecules using click chemistry. *American Chemical Society*, 127: 14842-14848.
- [26] Gandhi P. S, Priyanka L, Gaikwad, Jagdale D. M, Kadam V. J, 2012. Growing advances and applications of click. *American Journal of PharmTech Research*, 2(4): 2248-3387.
- [27] Himo F, Lovell T, Hilgraf R, Rostovtsev V, Noodleman L, Sharpless K. B, Fokin V. V, 2005. Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates, *American Chemical Society*, 127: 210-216.
- [28] Moses E. J, Moorhouse A. D, 2007. The Growing Application of Click Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 36: 1248-1262.
- [29] Öztürk T, Meyvacı E, 2017. Synthesis and characterization poly(caprolactone-b-ethylene glycol-b-caprolactone) ABA type block copolymers via “Click” chemistry and ring-opening polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 54(9): 575-581.
- [30] Cooper A, Hems W. P, Holmes A. B, 1999. Synthesis of highly cross-linked polymers in supercritical carbon dioxide by heterogeneous polymerization. *Macromolecules*, 32: 2156-2166.

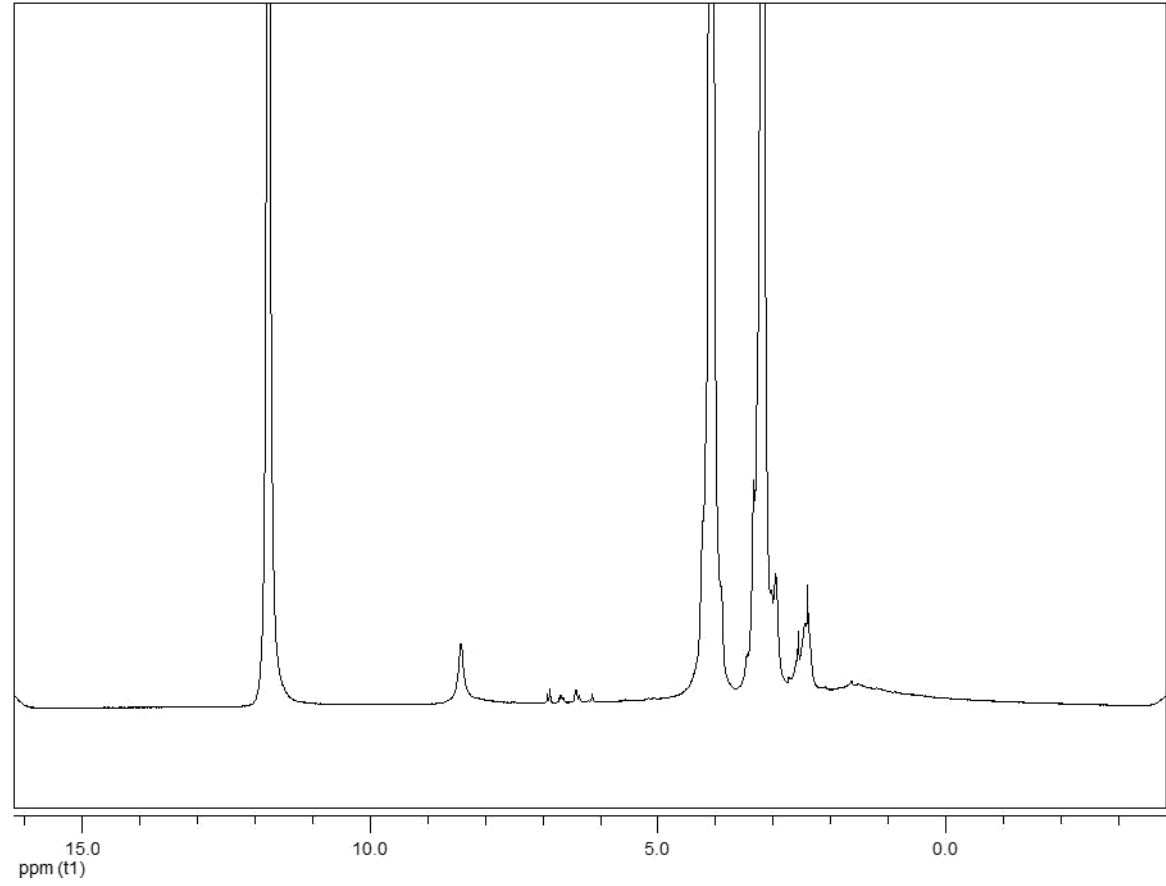
- [31] Saçak, M. 2000. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [32] Hazer, B. 1989. Synthesis and characterization of block copolymers, Handbook of Polymer Science and Technology, (Ed. Cheremissinof, N.P.), Marcel-Dekker, New York.
- [33] Allport D. C, Janes W. H, 1973. Block Copolymers, Applied Science Publishers Ltd., London.
- [34] Jerome R, Tayt T, Quhadi T, 1984. Developments in block copolymerization: Progress in Polymer Science, 10, 87-170.
- [35] Volga C, Hazer B, Torul O, 1997. Kinetic of vinyl polymerization with a new oligo azo peroxidic initiators. European Polymer Journal, A28, 907-912.
- [36] Hazer, B. 1991. Synthesis of Styrene-Tetrahydrofuran Branched Block Copolymers, European Polymer Journal, (27)9: 975-978.
- [37] Tsuruta, T. 2001. Polimer Kimyası. Seç Yayın Dağıtım, İstanbul.
- [38] Misra G. S, Bajpai U. D. N, 1982. Redox Polymerization, Progress in Polymer Science, 8: 61-131.
- [39] Mishra M. K, Yagci Y, 1998. Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Dekker Inc., New York.
- [40] Painter, P. C., Coleman, M. M., 1997. Fundamentals of Polymer Science, 2nd ed., Technomic, Pennsylvania.
- [41] Fried, J. R. 1995. Polymer Science and Technology, Prentice-Hall Inc, New Jersey.
- [42] Giancoli, D. C., 1985. Physics principles with applications: Second Edition, Prentice-Hall Inc., London.
- [43] Çatıker E, Güven O, Salih B, Özarslan Ö, 2014. Synthesis and characterization of Nylon3. Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 42(1): 41-47.

- [44] Murase T, Matsuoka S, Suzuki M, 2018. Hydrogen-transfer and condensation–addition polymerizations of acrylic acid. *Polymer Chemistry.*, 21(9): 2984-2990.
- [45] Shinoda, H. Matyjaszewski, K. 2001. *Macromolecules*, 34, 6243-6248.
- [46] Hawker, C. J. Mecerreyes, D. Elce, E. Dao, J. Hedrick, J. L. Barakat, I. Dubois, P. Jerome, R. Volksen, I. 1997. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 198, 155-166.
- [47] Inoue, Y. Matsugi, T. Kashiwa, N. Matyjaszewski, K. 2004. *Macromolecules*, 37: 3651-3658.
- [48] Paik, H. J. Gaynor, S. G. Matyjaszewski, K. 1998. *Macromolecular Rapid Commun*, 19, 47-52.
- [49] Percec, V. Asgarzadeh, F. J. 2001. *Journal of Polymer Science., Part A: Polymer Chemistry*, 39, 1120-1135.
- [50] Hong, S. C. Pakula, T. Matyjaszewski, K. 2001. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 3392-3402
- [51] Gao, H. Min, K. Matyjaszewski, K. 2007. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208, 1370-1378.
- [52] Tsarevsky, N. V. Bencherif, S. A. Matyjaszewski, K. 2007. *Macromolecules*, 40, 4439-4445.
- [53] Sumerlin, B. S. Tsarevsky, N. V. Louche, G. Lee, R. Y. Matyjaszewski, K. 2005. *Macromolecules* 38, 7540-7545.
- [54] Gao, H. Matyjaszewski, K. 2007. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 6633-6639.

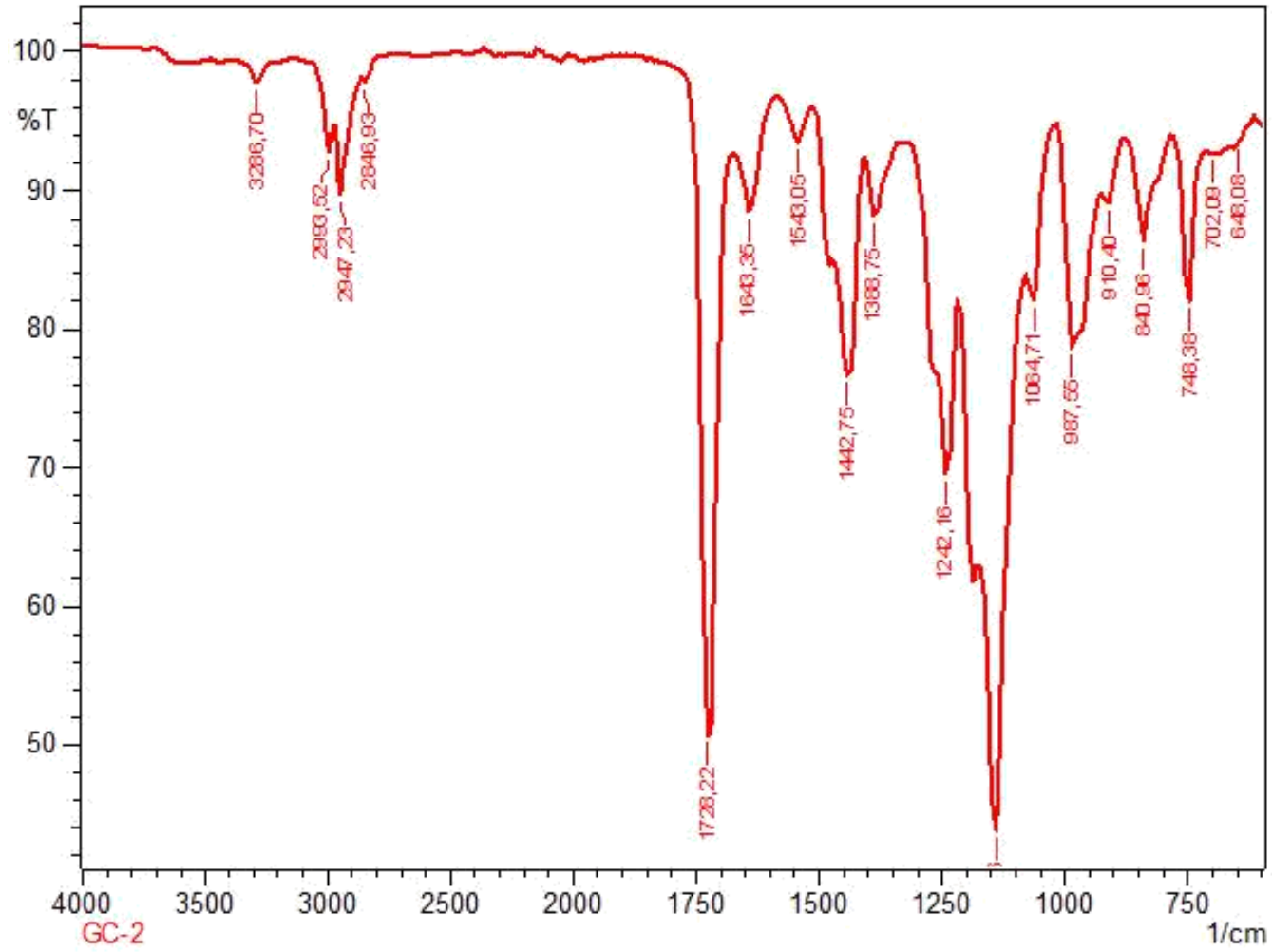
EKLER



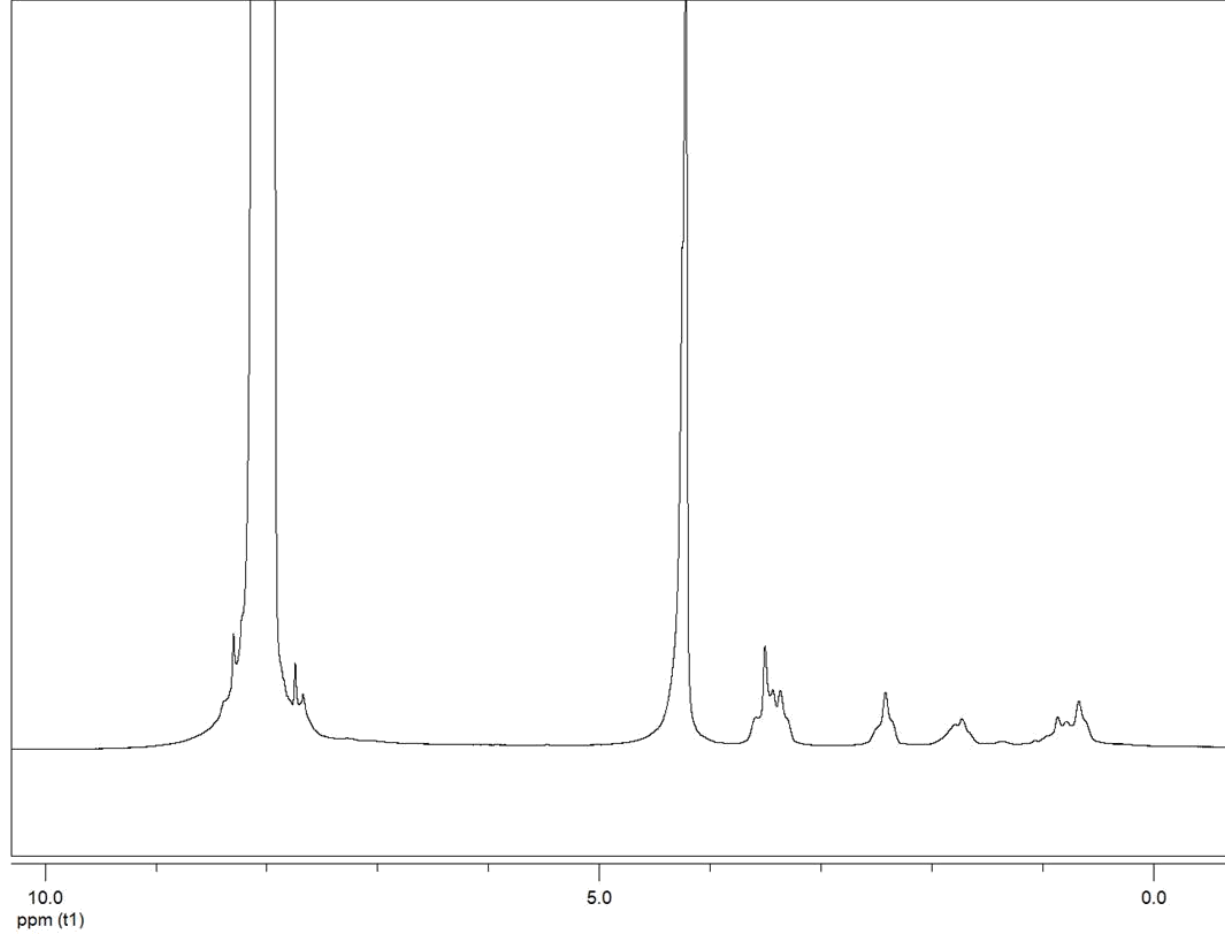
Ek Şekil 1. Nylon 3 (poli β -alanin) maddesinin FT-IR spektrumu (N3-MM kodlu polimer).



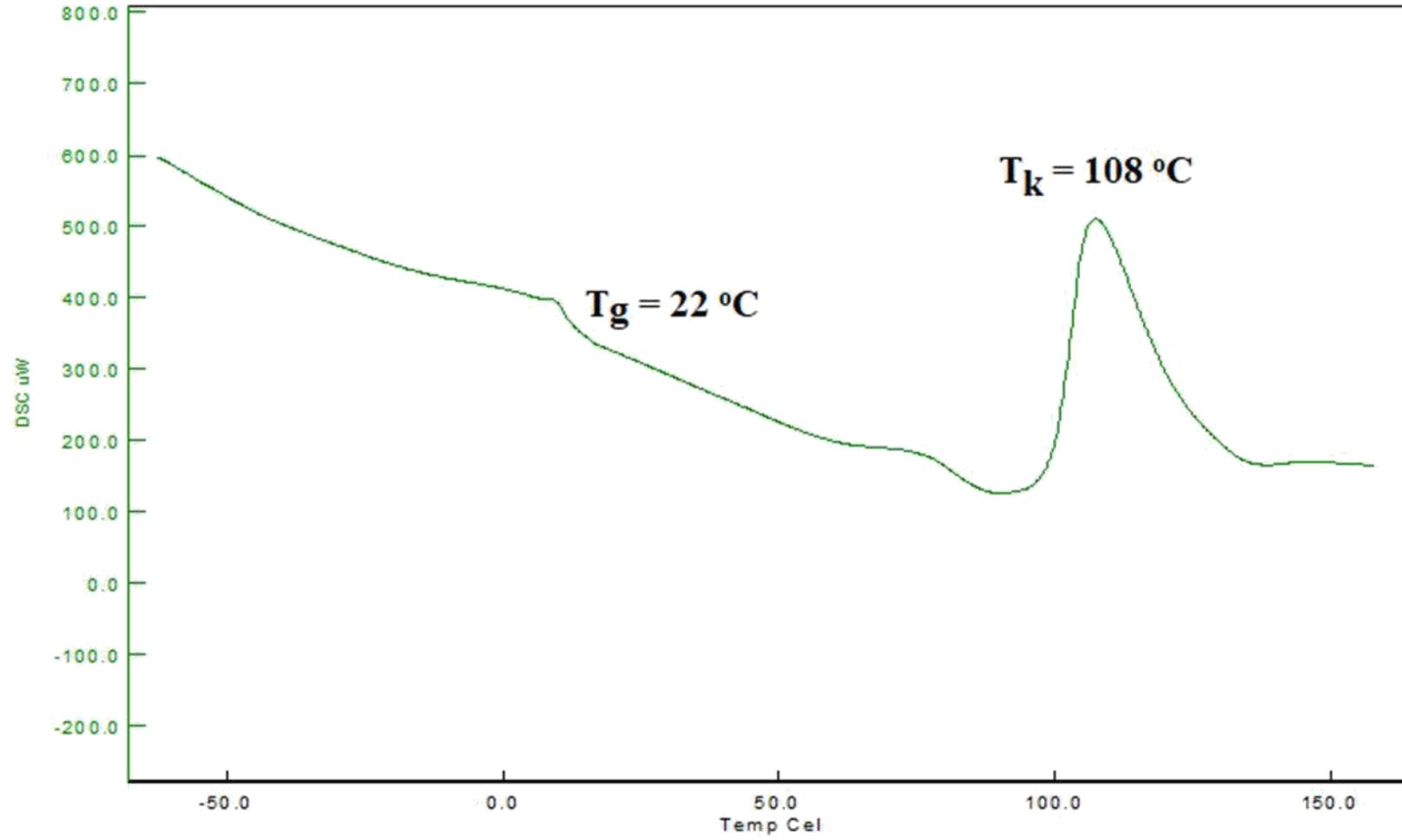
Ek Şekil 2. Nylon 3 (poli β -alanin) maddesinin ^1H -NMR spektrumu (N3-MM kodlu polimer)



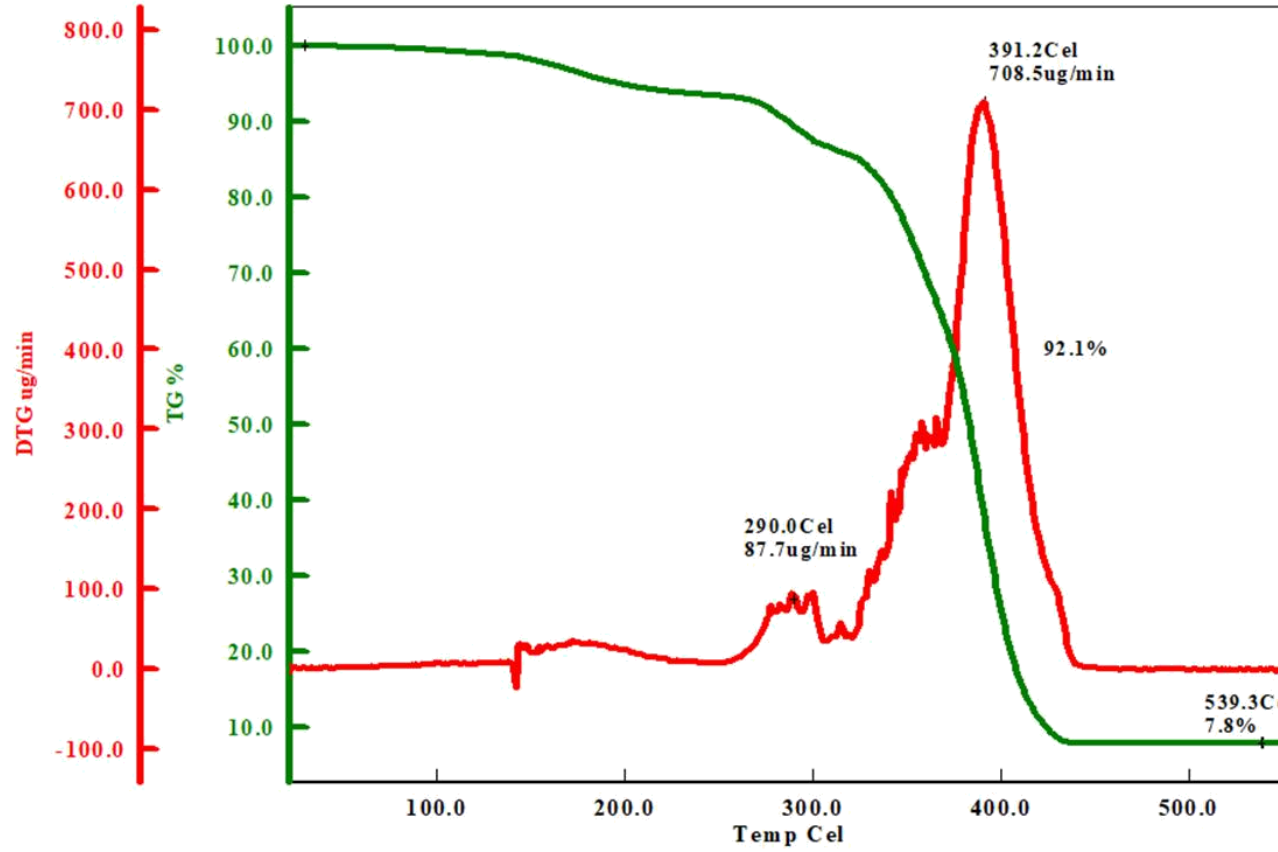
Ek Şekil 3. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin FT-IR spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-2 kodlu graft kopolimer).



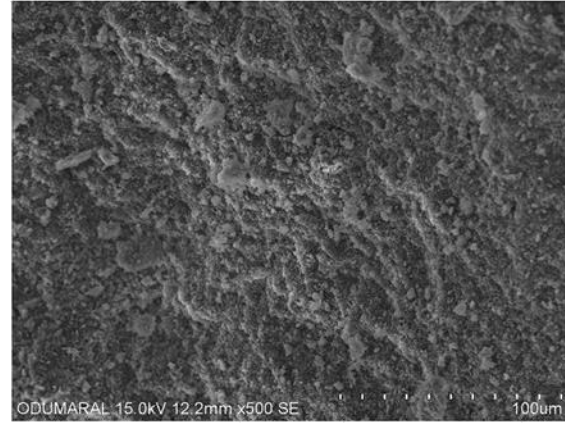
Ek Şekil 4. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin ^1H -NMR spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-1 kodlu graft kopolimer)



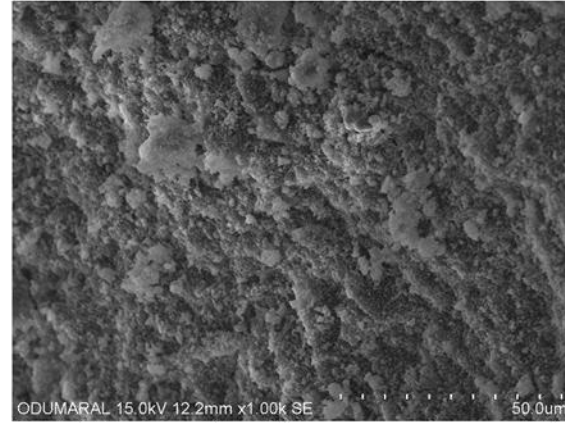
Ek Şekil 5. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin DSC eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-3 kodlu graft kopolimer)



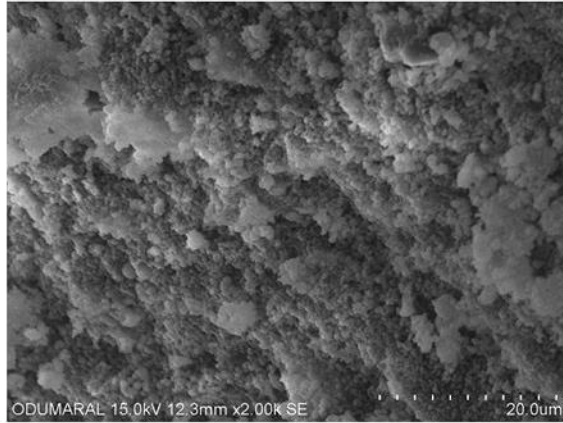
Ek Şekil 6. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin TGA eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-4 kodlu graft kopolimer)



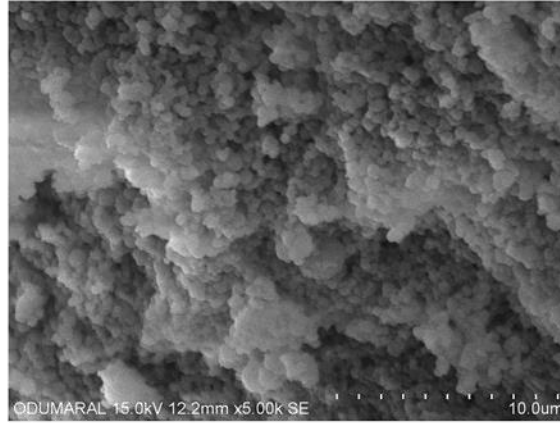
(a)



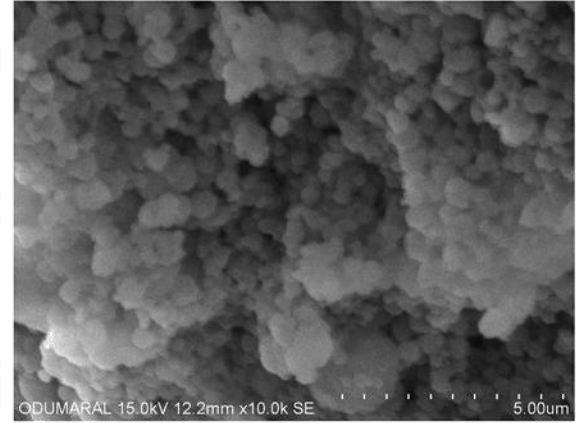
(b)



(c)

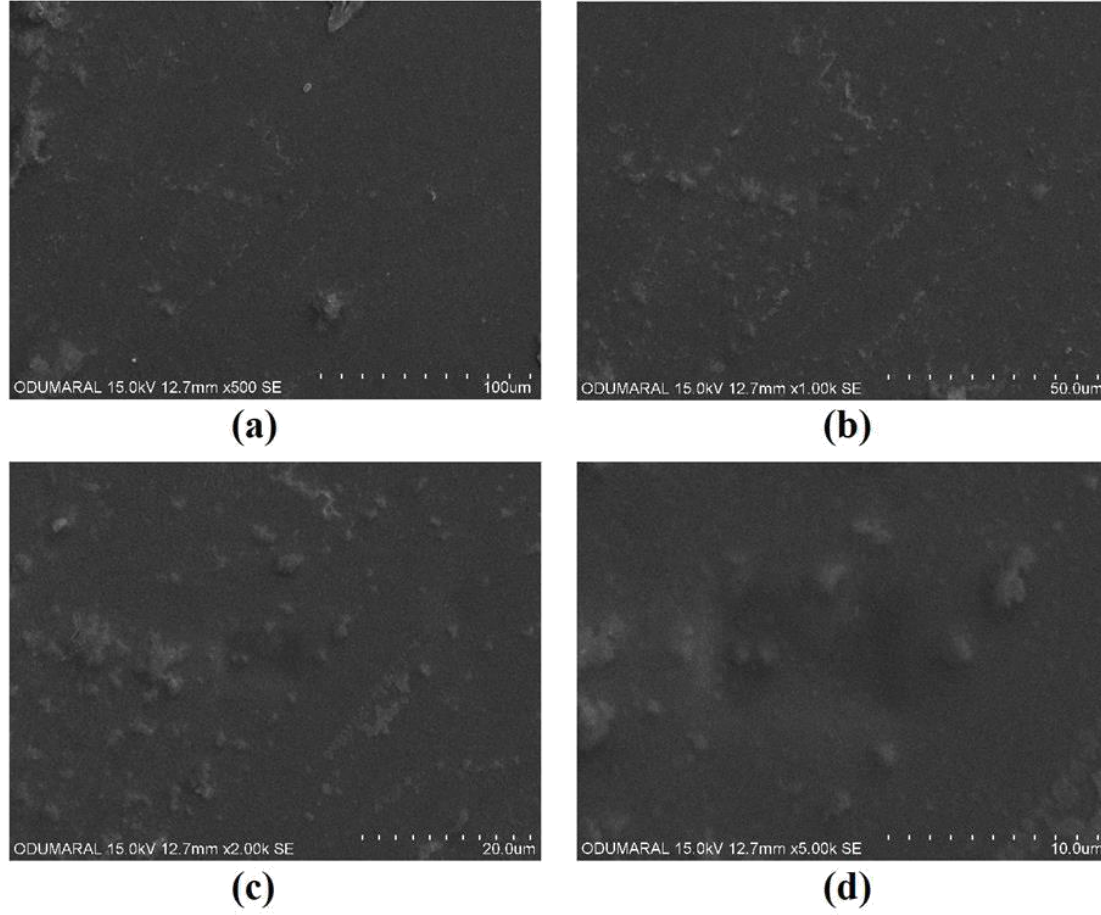


(d)

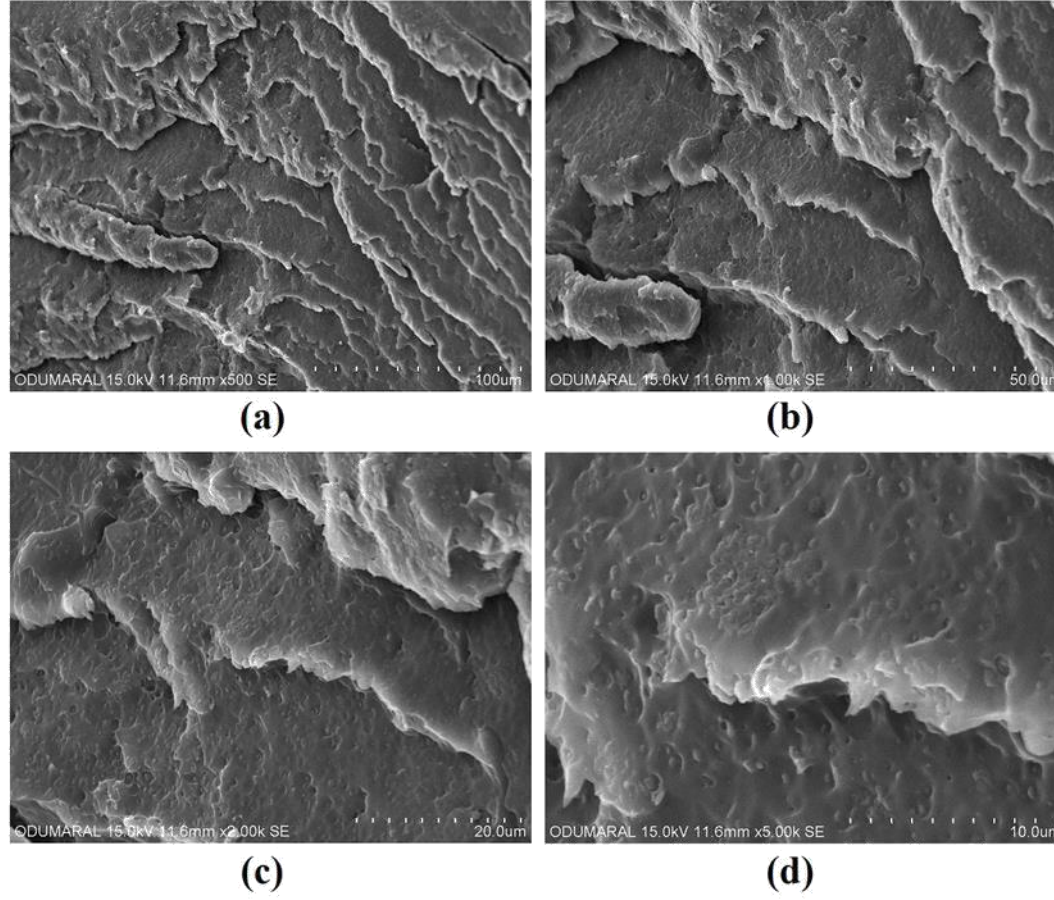


(e)

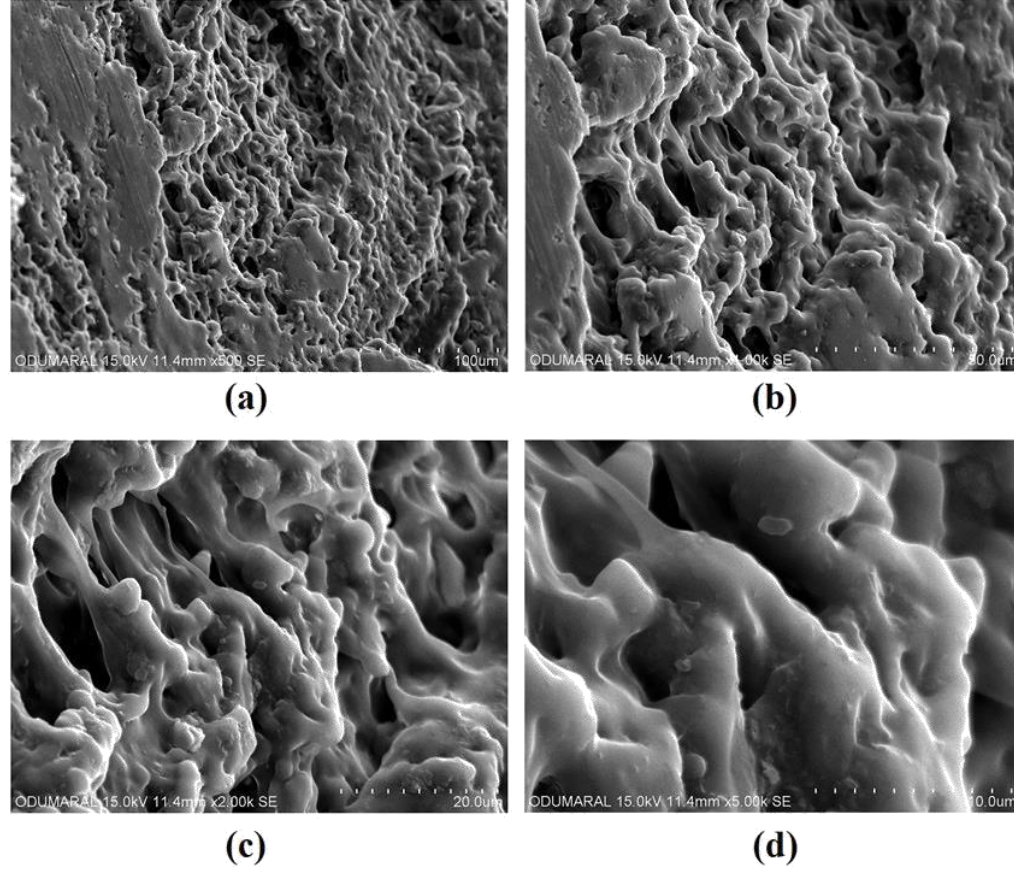
Ek Şekil 7. Nylon 3'ün (poli β -alanin) SEM görüntüleri (N3-MM kodlu polimer); (a) x500, (b) x1000, (c) x2000, (d) x5000, (e) x10000.



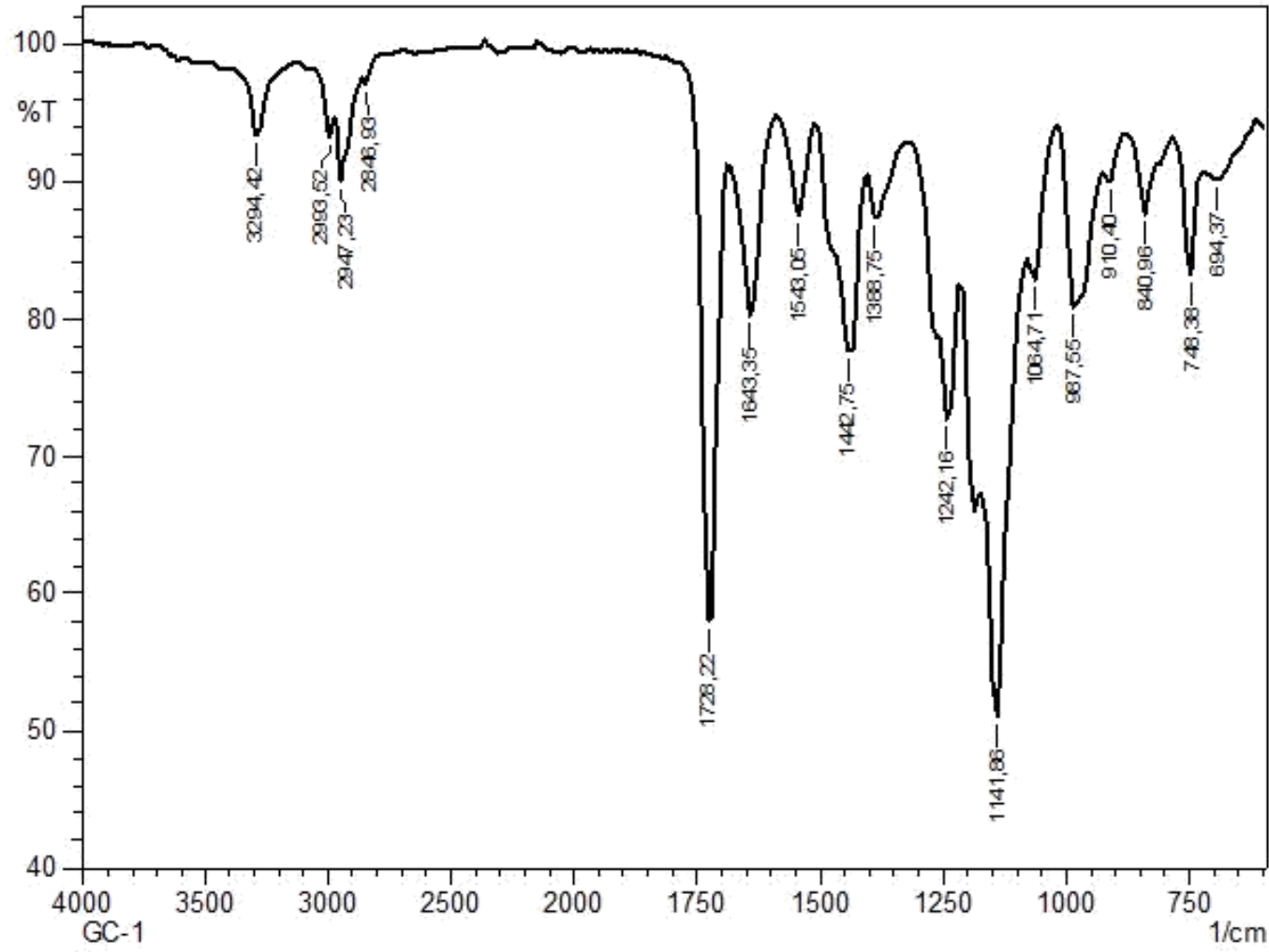
Ek Şekil 8. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin SEM görüntüleri (Tablo 3.1 deki GC-2 kodlu graft kopolimer);
(a) x500, (b) x1000, (c) x2000, (d) x5000.



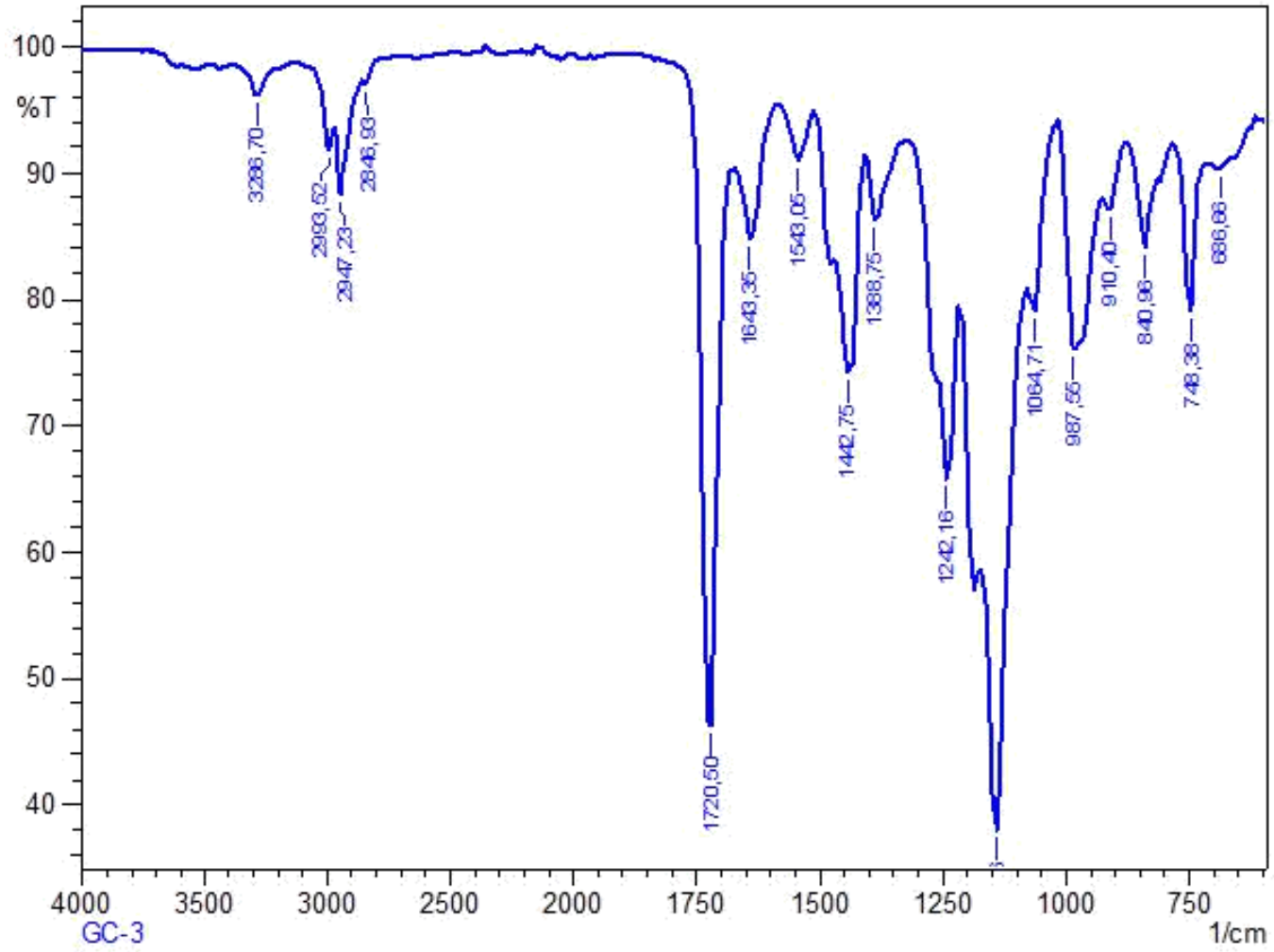
Ek Şekil 9. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin SEM görüntüleri-1 (Tablo 3.1 deki GC-4 kodlu graft kopolimer);
(a) x500, (b) x1000, (c) x2000, (d) x5000.



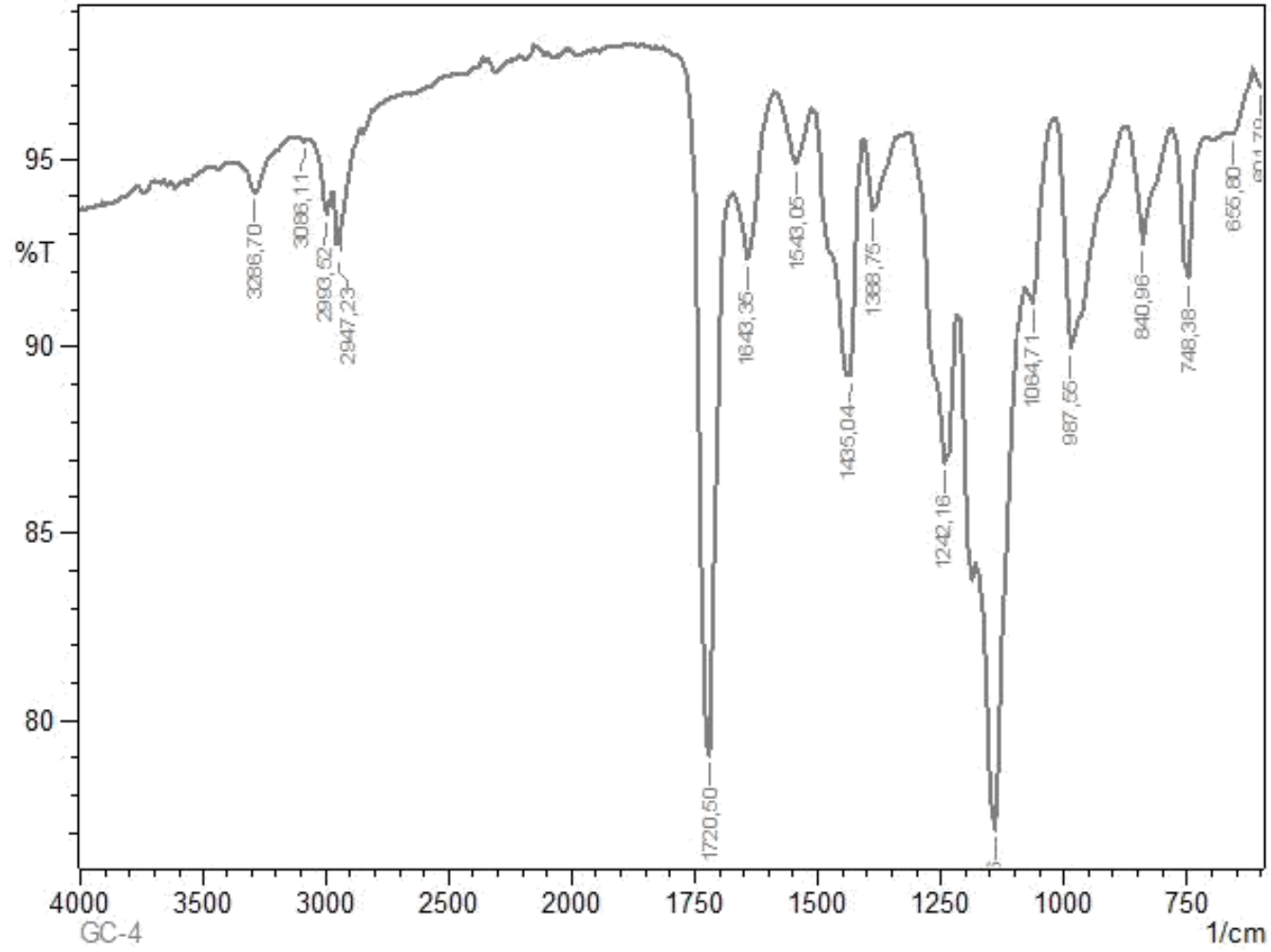
Ek Şekil 10. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin SEM görüntüleri-2 (Tablo 3.1 deki GC-4 kodlu graft kopolimer);
(a) x500, (b) x1000, (c) x2000, (d) x5000.



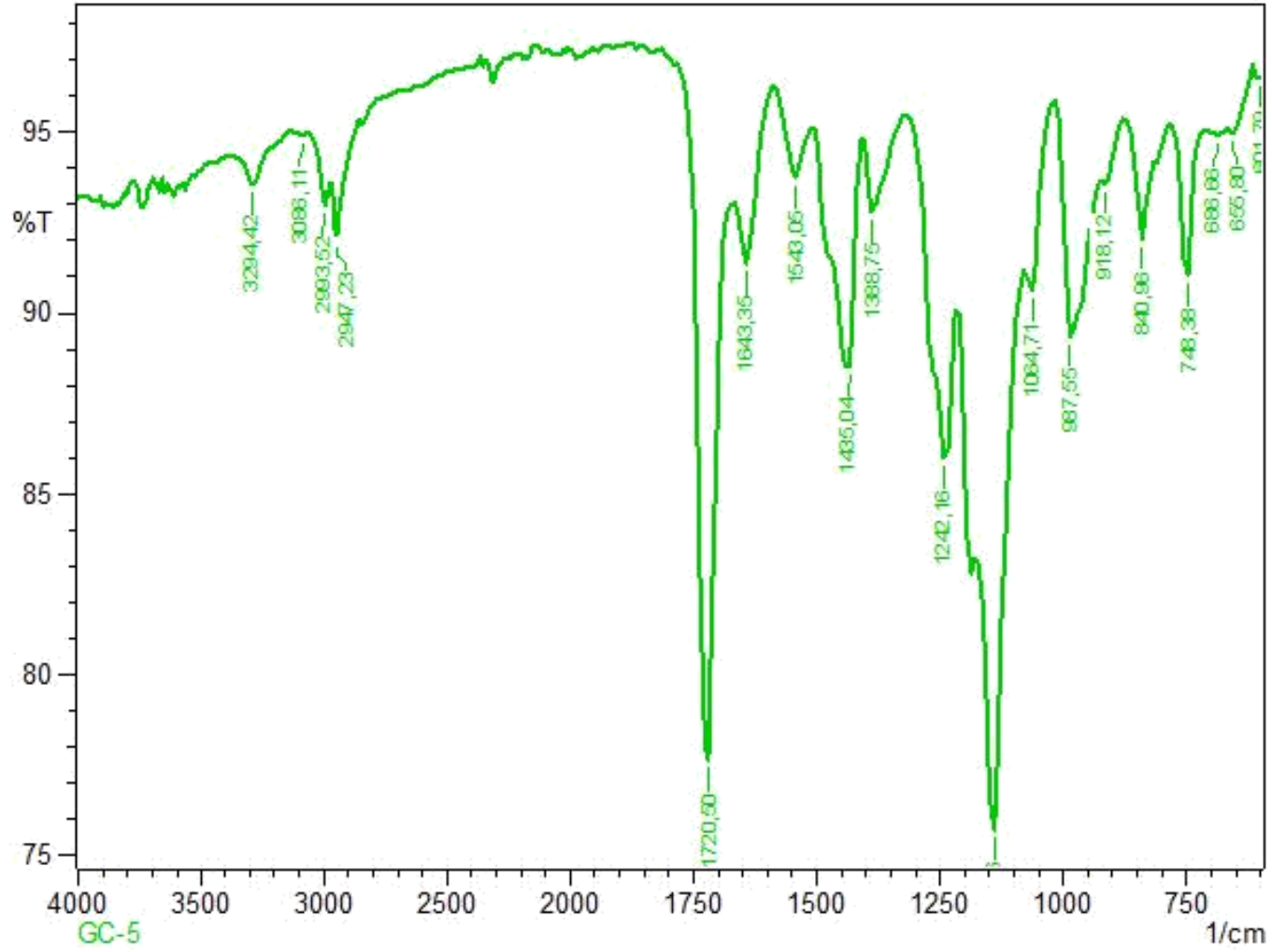
Ek Şekil 11. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin FT-IR spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-1 kodlu graft kopolimer).



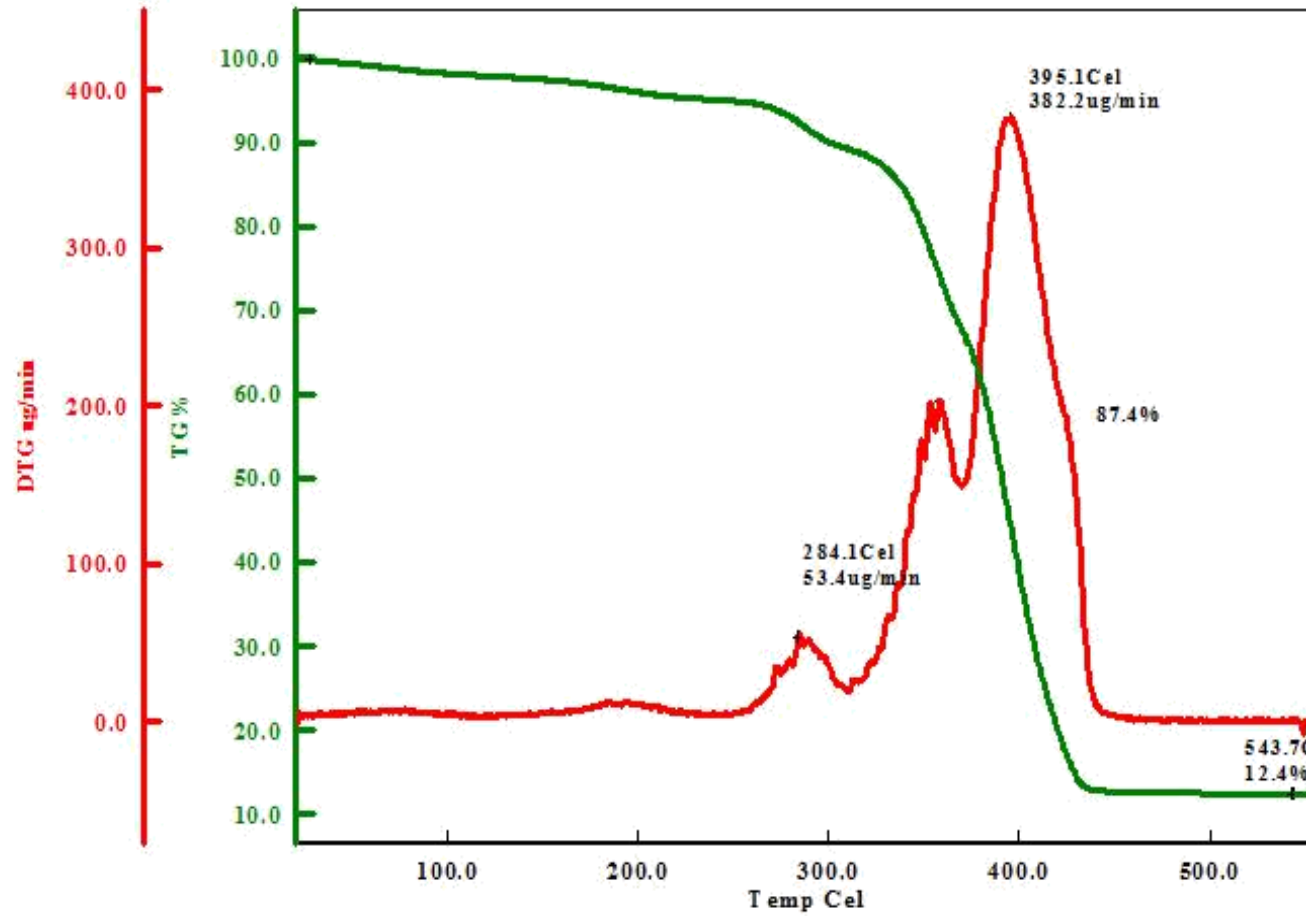
Ek Şekil 12. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin FT-IR spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-3 kodlu graft kopolimer)



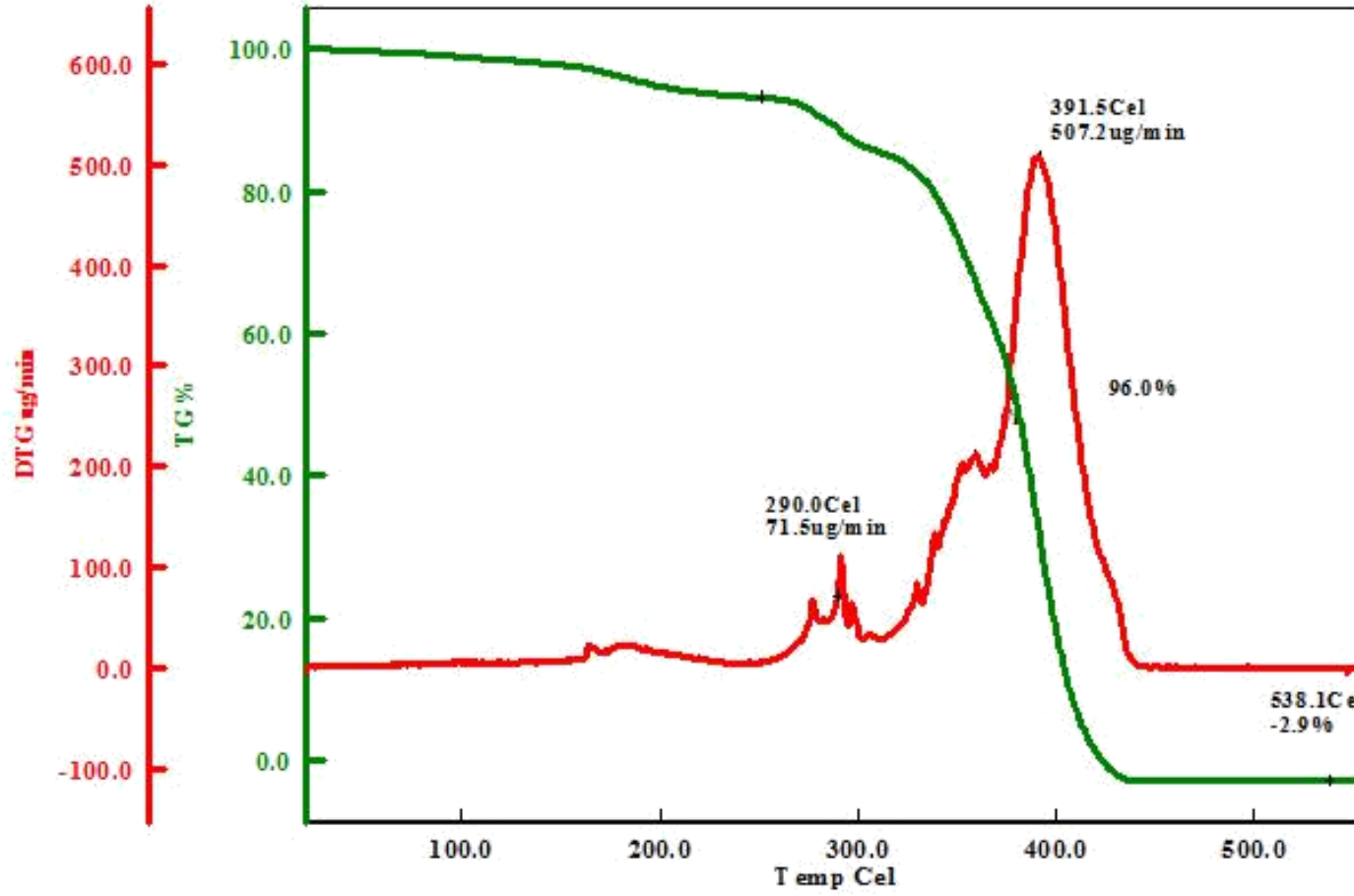
Ek Şekil 13. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin FT-IR spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-4 kodlu graft kopolimer)



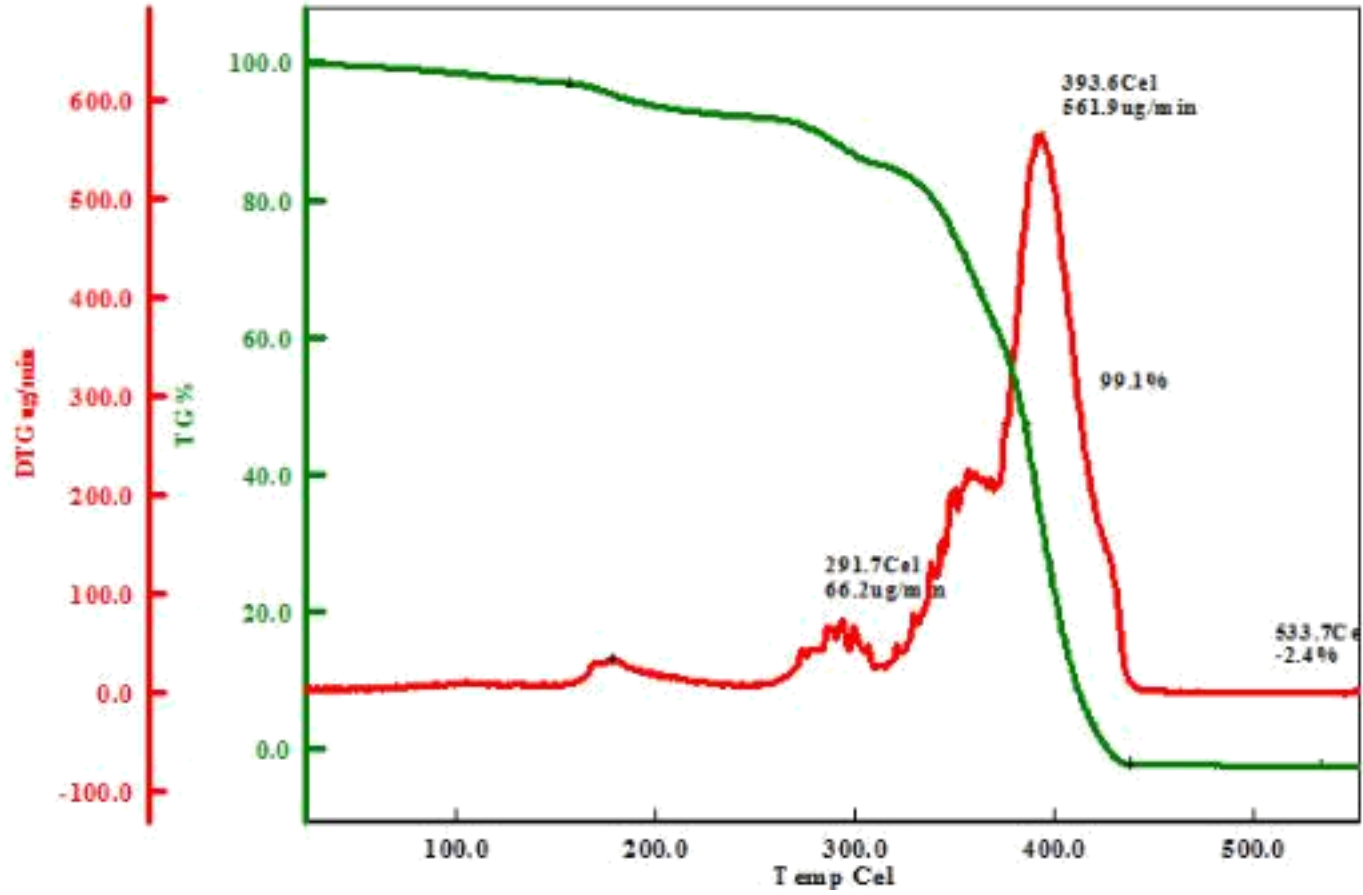
Ek Şekil 14. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin FT-IR spektrumu (Tablo 3.1 deki GC-5 kodlu graft kopolimer)



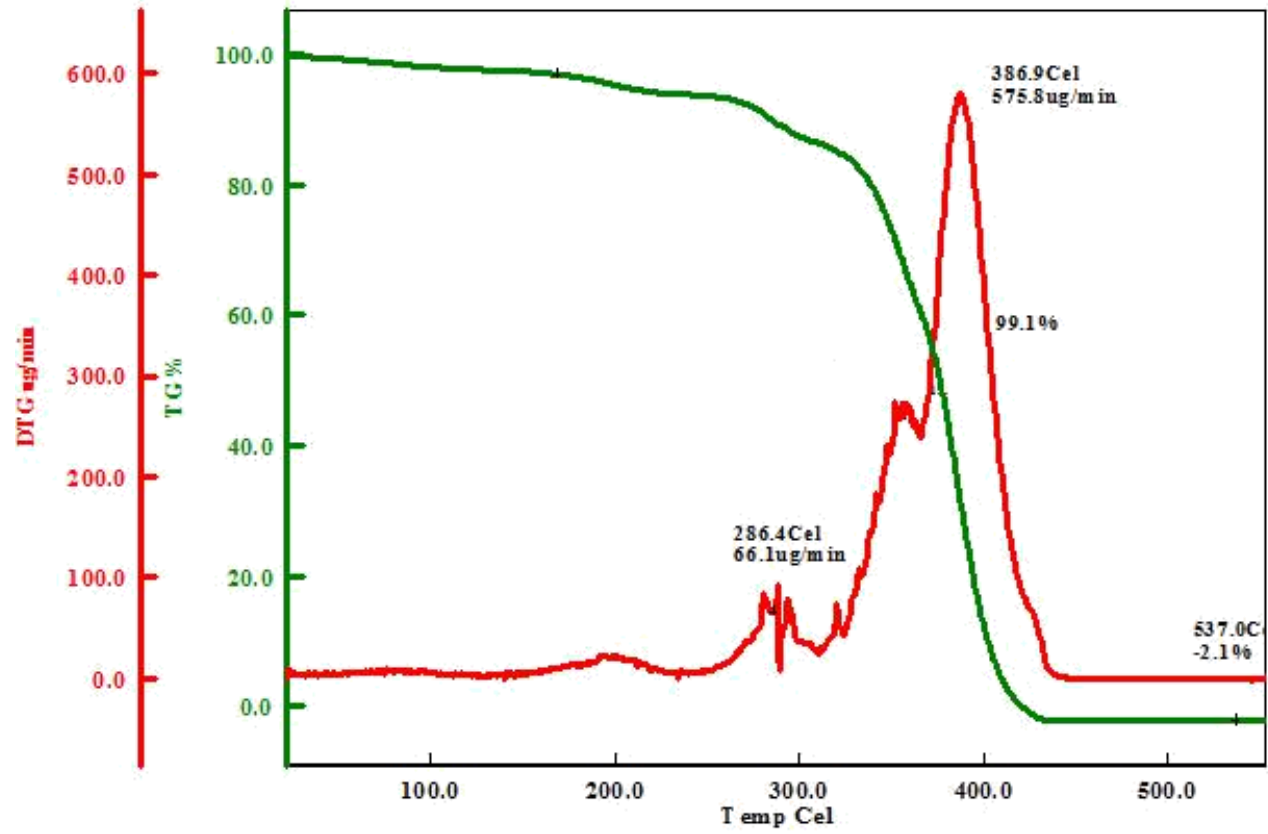
Ek Şekil 15. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin TGA eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-1 kodlu graft kopolimer).



Ek Şekil 16. Poli(metil metakrilat-g-β-alanin) fırça tipi graft kopolimerin TGA eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-2 kodlu graft kopolimer)



Ek Şekil 17. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin TGA eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-3 kodlu graft kopolimer)



Ek Şekil 18. Poli(metil metakrilat-g- β -alanin) fırça tipi graft kopolimerin TGA eğrisi (Tablo 3.1 deki GC-5 kodlu graft kopolimer).

Molecular Weight Report

v2.1



Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008

Experiment Details

Sample Name: GC-2

SOP Name: mansettings.nano

File Name: Cu_in Ionic Liquid_05.05.17_test 2.dts

Record Number: 7142

Date and Time: 16 Aralık 2020 Çarşamba 10:08:57

General Notes:

Solvent Name: DMF

Solvent RI: 1,000

Solvent Int. (kcps): 172,2

Temperature (°C): 20,0

dn/dc: 0,524

Attenuator: 11

Standard Name: Su_633nm

Standard RI: 1,33

Standard Rayleigh Ratio: 1,20e-6

Standard Int. (kcps): 26,2

Shape Model:

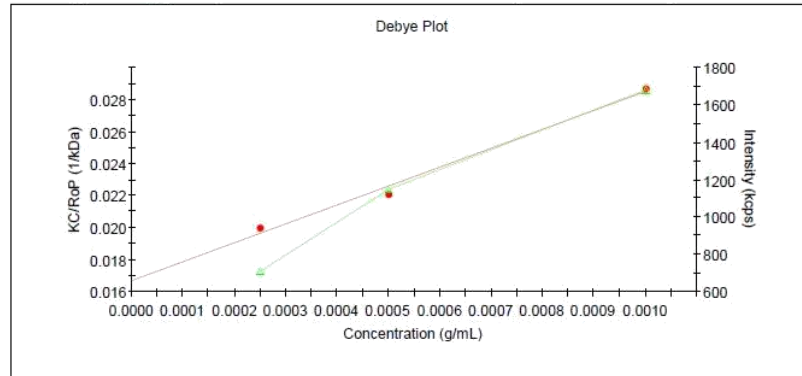
Results

MW (kDa): $59,8 \pm 2,66$

Correlation Coefficient (R²): 0,990

A2 (mL mol/g²): $0,00589 \pm 5,89e-4$

Shape Correction: 1,00



Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa
2,50e-4	712,5	0,0200	5,00e-4	1150,5	0,0221	0,00100	1680,6	0,0287			

Ek Şekil 19. Poli(metil metakrilat-g-β-alanin) fırça tipi graft kopolimerin Dinamik Işık Saçılması sonucu (Tablo 3.1' deki GC-2 kodlu graft kopolimer).

Molecular Weight Report

v2.1



Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008

Experiment Details

Sample Name: GC-3

SOP Name: mansettings.nano

File Name: Cu_in Ionic Liquid_05.05.17_test 2.dts

Record Number: 7146

Date and Time: 16 Aralık 2020 Çarşamba 10:52:51

General Notes:

Solvent Name: DMF

Solvent RI: 1,000

Solvent Int. (kcps): 122,6

Temperature (°C): 20,0

dn/dc: 0,524

Attenuator: 11

Standard Name: Su_633nm

Standard RI: 1,33

Standard Rayleigh Ratio: 1,20e-6

Standard Int. (kcps): 26,2

Shape Model:

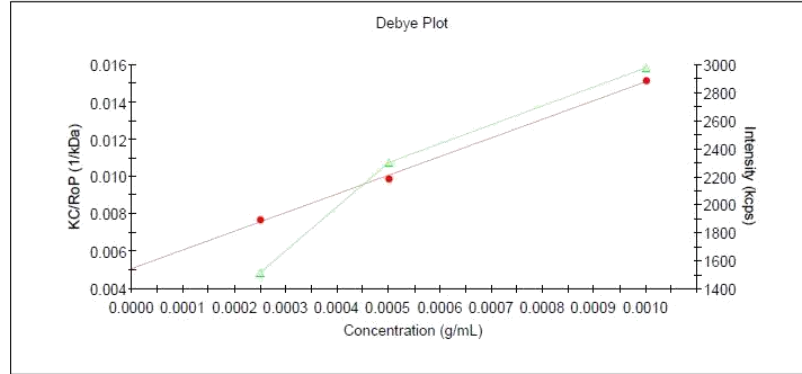
Results

MW (kDa): $195 \pm 10,3$

Correlation Coefficient (R²): 0,998

A2 (mL mol/g²): $0,00499 \pm 2,16e-4$

Shape Correction: 1,00



Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa
2,50e-4	1521,1	0,00774	5,00e-4	2304,2	0,00992	0,00100	2977,9	0,0152			

Ek Şekil 20. Poli(metil metakrilat-g-β-alanin) fırça tipi graft kopolimerin Dinamik Işık Saçılması sonucu (Tablo 3.1 deki GC-3 kodlu graft kopolimer).

Molecular Weight Report

v2.1



Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008

Experiment Details

Sample Name: GC-4

SOP Name: mansettings.nano

File Name: Cu_in Ionic Liquid_05.05.17_test 2.dts

Record Number: 7150

Date and Time: 16 Aralık 2020 Çarşamba 11:19:21

General Notes:

Solvent Name: DMF

Solvent RI: 1,000

Solvent Int. (kcps): 115,1

Temperature (°C): 20,0

dn/dc: 0,524

Attenuator: 11

Standard Name: Su_633nm

Standard RI: 1,33

Standard Rayleigh Ratio: 1,20e-6

Standard Int. (kcps): 26,2

Shape Model:

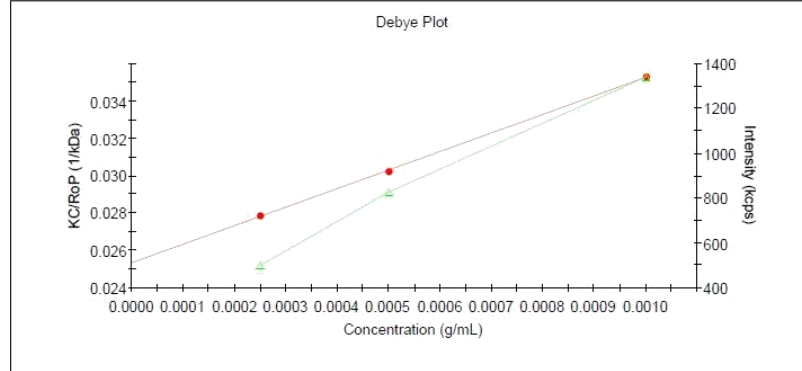
Results

MW (kDa): $39,4 \pm 0,175$

Correlation Coefficient (R²): 1,000

A2 (mL mol/g²): $0,00495 \pm 8,55e-5$

Shape Correction: 1,00



Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa
2,50e-4	502,9	0,0279	5,00e-4	830,3	0,0303	0,00100	1341,0	0,0353			

Ek Şekil 21. Poli(metil metakrilat-g-β-alanin) fırça tipi graft kopolimerin Dinamik Işık Saçılması sonucu (Tablo 3.1' deki GC-4 kodlu graft kopolimer).

Molecular Weight Report

v2.1

Malvern Instruments Ltd - © Copyright 2008



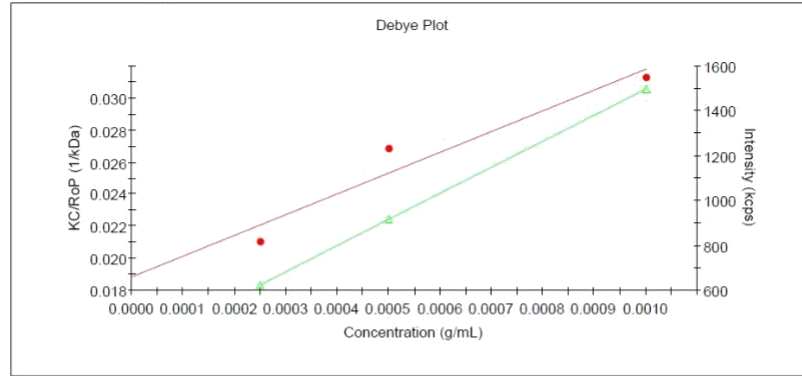
Experiment Details

Sample Name: GC-5
SOP Name: mansettings.nano
File Name: Cu_in Ionic Liquid_05.05.17_test 2.dts
Record Number: 7154
Date and Time: 16 Aralık 2020 Çarşamba 11:47:50
General Notes:

Solvent Name: DMF
Solvent RI: 1,000
Solvent Int. (kcps): 115,0
Temperature (°C): 20,0
dn/dc: 0,524
Attenuator: 11
Standard Name: Su_633nm
Standard RI: 1,33
Standard Rayleigh Ratio: 1,20e-6
Standard Int. (kcps): 26,2
Shape Model:

Results

MW (kDa): $53,0 \pm 5,83$
A2 (mL mol/g²): $0,00646 \pm 0,00177$
Correlation Coefficient (R²): 0,931
Shape Correction: 1,00



Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa	Conc. g/mL	Intensity kcps	KC/RoP 1/kDa
2,50e-4	627,8	0,0211	5,00e-4	920,1	0,0269	0,00100	1497,6	0,0313			

Malvern Instruments Ltd
www.malvern.com

Zetasizer Ver. 6.20
Serial Number : MAL1053776

File name: Cu_in Ionic Liquid_05.05.17_test 2
Record Number: 7154
21 Ara 2020 10:47:00

Ek Şekil 22. Poli(metil metakrilat-g-β-alanin) fırça tipi graft kopolimerin Dinamik Işık Saçılması sonucu (Tablo 3.1 deki GC-5 kodlu graft kopolimer).

ÖZGEÇMİŞ

Gizem Nur ÇOLAKOĞLU, 2009 yılında Erzurum merkezdeki Nene Hatun Kız Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl girdiği Atatürk Üniversitesi Erzurum Meslek Yüksekokulu Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü Kimya Teknolojisi Programı'ndan 2011 yılında kimya teknikeri olarak mezun oldu. 2012 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılında mezun oldu. 2019 yılında Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Evli ve bir erkek çocuk annesidir.