T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-ALKİLMETAKRİLAMİDİN VİNİL MONOMERLERİYLE KOPOLİMERİZASYONU VE BU POLİMERLERİN FİZİKOMEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Nisan-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

N-ALKİLMETAKRİLAMİDİN VİNİL MONOMERLERİYLE KOPOLİMERİZASYONU VE BU POLİMERLERİN FİZİKOMEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin ÖZTÜRK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Organik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

2018, 62 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN

Sentetik polimerler, son 50-60 yıldır günlük hayatımızda büyük ölçüde kolaylık sağlamıştır. Polimerlere bazı koruyucu, sertleştirici, yumuşaklaştırıcı, antioksidant, renklendirici ve dolgu maddesi kullanılarak plastikler elde edilir. Polimerik ürünlerinin bir bölümü birçok malzemenin kaplanmasında kullanılır. Bu polimerik kaplamaların diğer kaplama yöntemlerinde en önemli farkları çevreye önemli zararlarının olmaması, ucuz olması, pratik kullanımı ve geri dönüşümünün sağlanabilmesidir.

Bu tez çalışmasında ilk olarak metakroilklorür ile bütilamin, oktilamin ve dodesilaminin reaksiyonundan N-alkilmetakrilamid monomerleri sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen bu monomerlerin homopolimerleri ve maleikanhidrit ile yeni kopolimer türevleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen monomerlerin, homopolimerlerin ve kopolimerlerin yapıları FT-IR, NMR ve Viskozimetrik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen bu polimerlerin adhezyon, korozyon ve su tutma kapasiteleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: adezyon, korozyon, N-alkilmetakrilamid, polimer, su tutma kapasitesi

ABSTRACT

MS THESIS

COPOLYMERIZATION OF N-ALKYLMETACRYLAMIDE WITH VINYL MONOMERS AND INVESTIGATION OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THIS POLYMERS

Hüseyin ÖZTÜRK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

Advisor: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

2018, 62 Pages

Jury
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN

Synthetic polymers makes the life easy for 50-60 years. Plastics are obtained by using protecter, hardener, softener, antioxidant, colorant and filling materials with the polymers. Some of the parts of the parts of polymeric product can be used for coating the materials. The difference between the polymeric coating method and other coating methods is that the polymeric coating has no damage to the environment and it is cheap, practical and reversible.

In this thesis study, firstly N-alkylmetacrylamide monomers were synthesized by the reaction of metacroil chloride and butylamine, alkylamine and dodecylamine. And then, new copolymer derivatives were synthesized by the homopolymers of this monomers and maleic anhydride.

Synthesized monomers, homopolymers and copolymers were characterized by FT-IR, NMR and Viscometer. Addidtionally, investigation of adhesion, corrosion and water-handling capacities were completed.

Keywords: N-alkylmetacrylamide, polymer, adhesion, corrosion, water-handling capacity.

ÖNSÖZ

Dünya'da ve Türkiye'de 1950'li yıllarından sonra büyük gelişim gösteren polimer kimyası, günlük yaşamımızda büyük kolaylık sağlamıştır. Bugün plastik olarak nitelendirdiğimiz maddelerin ana maddesi polimerdir. Polimerlere bazı koruyucu, sertleştirici, yumuşaklaştırıcı, antioksidant, renklendirici ve dolgu maddesi kullanılarak plastikler elde edilir. Örneğin, kullandığımız giyeceklerin birçoğu, ambalajlama ve koruma ürünleri, gözlük camları, beyaz eşya vb. malzemelerin ana maddesi polimerik maddelerdir.

Polimerik ürünlerinin bir bölümü yine birçok malzemenin kaplanmasında kullanılır. Bu polimerik kaplamaların diğer kaplama yöntemlerinde en önemli farkları çevreye önemli zararlarının olmaması, ucuz olması, pratik kullanımı ve geri dönüşümünün sağlanabilmesidir. Bu polimerik kaplamalar özellikle gemi gövdelerinde, metalik konstrüksiyonlarda korozyona karşı korumada; elektrik ve radyo frekansını engelleyici; antibakteriyel yüzeylerde; sızdırmazlık, alev geciktirici uygulamalarda kullanılır. Aynı zamanda birçok dekoratif uygulama alanları da bulunmaktadır.

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ yönetiminde Yüksek Lisans öğrencisi Hüseyin ÖZTÜRK işbirliği ile yapılmıştır. Bu tez çalışması 14201011 nolu proje olarak, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından mali olarak desteklenmiştir.

Bu çalışma sırasında yardımlarını gördüğümüz bölüm arkadaşlarımıza, BAP personeline ve Rektörlük Makamına teşekkür ederiz.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme ve eşime sonsuz teşekkür ederim.

Hüseyin ÖZTÜRK
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

ŞEKİL, TABLO VE GRAFİK LİSTESİ ..... **x**

1. POLİMERLER **1**

1.1. Polimerlere Giriş 1
1.2. Tarihçesi 2
1.3. Polimerlerin Adlandırılması 4
1.3.1. Katılma Polimerlerin Adlandırılması 4
1.3.2. IUPAC Adlandırma 5
1.3.3. Kopolimerlerin Adlandırılması 6
1.4. Polimerlerin Sınıflandırılması 6
1.4.1. Kaynaklarına Göre 6
1.4.2. Yapılarına Göre 7
1.4.3. Molekül Yapısına Göre 7
1.4.4. Sentezlerine Göre 8
1.4.5. Fiziksel Durumlarına Göre 10
1.4.6. İşlenme Şekillerine Göre: 11
1.5. Polimerlerin Molekül Dağılımı ve Hesaplamaları 12
1.5.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (Mn) 12
1.5.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw) 13
1.5.3. Vizkozimetrik Molekül Ağırlığı (Mv) 13
1.5.4. Fonsiyonlu Grup Analizi ile Molekül Ağırlığı Tayini 16
1.5.5. Jel Geçirgenlik Kromotoğrafisi ile Molekül Ağırlığı Tayini 17
1.5.6. Molekül Ağırlığı Dağılımı 18

2. KOROZYON **20**

2.1. Korozyon Oluşumu 20
2.2. Korozyon Oluşumunu Etkileyen Faktörler 21
2.3. Korozyona Karşı Mücadele 21

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **23**

4. MATERYAL VE YÖNTEM 27

4.1. Kullanılan Maddeler 27
4.2. Kullanılan Aletler 27

5. DENEYSEL BÖLÜM 28

5.1. n-Alkilmetakrilamid Sentezi (Monomer Sentezi) 28
5.2. Homopolimer ve Kopolimer Sentezi 30
5.3. Homopolimer ve Kopolimerlerin Karakterizasyonu 32
5.3.1. FT-IR Sonuçları 32
5.3.2. Molekül Ağırlığı Ölçümü (Vizkozimetrik metot) 34
5.3.3. Polimerlerin Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) Ölçümü 36
5.3.4. Kopolimerlerde Maleik Anhidrit (MA) Tayini 38
5.3.5. Polimerlerin DSC Analizi 41
5.3.6. Sentezlenen OKMA Polimerin TGA Analizi 42
5.3.7. Polimerlerin UV Analizleri 43
5.3.8. Polimerlerin % Adezyon Kuvveti ve % Su Tutma Kapasitesi 45
5.3.9. Korozyona Karşı Direncinin İncelenmesi 46

6. SONUÇ VE YORUM 48

7. KAYNAKLAR 50

ÖZGEÇMİŞ 52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

δ	- Kohezif Enerji Yoğunluğu

Kısaltmalar

AIBN	- 2,2-Azobisizobütironitril
BMA	- n-Bütilmetakrilamit
OKMA	- n-Oktilmetakrilamit
DDMA	- n-Dodesilmetakrilamit
HDMA	- n-Hekzadesilmetakrilamit
MA	- Maleik Anhidrit

ŞEKİL, TABLO VE GRAFİK LİSTESİ

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. a) Gelişigüzel polimer, b) Ardışık polimer, c) Blok polimer, d) Graft polimer 7
Şekil 1.2. a) Lineer polimerler, b) Dallanmış polimerler, c) Çapraz bağlanmış polimerler, d) Ağ polimerler 8
Şekil 1.3. Vizkozite değerinin belirlenmesinde kullanılan Ostwald, Cannon-Fenske, Ubbelohde 14
Şekil 1.4. Jel geçirgenlik kromatografisi çalışma prensibi 18
Şekil 5.1. n-Alkilmetakrilamid sentez şeması 28
Şekil 5.2. Homopolimer sentez şeması 30
Şekil 5.3. Kopolimer sentez şeması 31

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Bazı önemli polimerlerin üretim tarihleri 4
Tablo 5.1. Homopolimerlerin sentez koşulları 30
Tablo 5.2. Kopolimerlerin sentez koşulları 31
Tablo 5.3. Monomerlerin FT-IR değerlerinin ayrıntılı incelenmesi 32
Tablo 5.4. Homopomerlerin FT-IR değerlerinin ayrıntılı incelenmesi 33
Tablo 5.5. Kopomerlerin FT-IR değerlerinin ayrıntılı incelenmesi 34
Tablo 5.6. Poli(bütilmetakrilamid)'in Mark-Hauwink denklemine göre ölçülen değerler 35
Tablo 5.7. Sentezlenen polimerlerin M_v değerleri 36
Tablo 5.8. Polimerlerin Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) değerleri 37
Tablo 5.9. Sentezlenen kopolimerlerin farklı yöntemlerle belirlenen %MA miktarı 38

GRAFİK LİSTESİ

Grafik 1.1. Molekül ağırlığı dağılımı eğrileri 19
Grafik 5.1. Sentezi gerçekleştirilen monomerlerin FT-IR sonuçları 32
Grafik 5.2. Sentezi gerçekleştirilen homopolimerlerin FT-IR sonuçları 33
Grafik 5.3. Sentezi gerçekleştirilen kopolimerlerin FT-IR sonuçları 34

1. POLİMERLER

1.1. Polimerlere Giriş

Polimer, düşük molekül ağırlıklı moleküllerin kendi kendisi ile ya da başka bir molekül ile kovalent bağlarla bağlanarak çok büyük molekül ağırlıkta yeni bir molekül oluşturmasına polimerleşme, oluşan bu büyük moleküle de polimer denmektedir (Karaduman, 2014). Polimerleşme özelliği olan küçük moleküllere ***monomer*** denilir, bu moleküllerin bazı merkezlerinden kimyasal bağ yapacak şekilde aktive olabilirler. Aynı tür monomerlerin kimyasal tepkime ile birleşerek polimerleşmesi yanında, farklı monomerler de, ardışık, karmaşık, çapraz vb. şekilde bağlanarak polimerleşebilirler. Bu tür polimerler ise genel olarak ko- polimer, ter- polimer gibi isimlerle tanımlanır (Erbil, 2008).

Polimerler büyük moleküllerdir ve bunların aralarında bulunan Van Der Walls çekim kuvvetleri de büyüktür. Bu nedenle polimerlerin erime ve kaynama noktaları monomerlere göre daha yüksektir. Bu özellik de; polimerlerin daha sert, sağlam, dayanıklı madde olmalarını sağlar.

Gündelik hayatımızda kullandığımız polimerlerin avantajları ve dezavantajları vardır.

Avantaj olarak,

- Polimerlerin çoğu metal, cam ve toprak malzemeye göre çok daha esnek, hafif ve dayanıklıdır.
- Polimerlerin kökeni petrol olduğu için ahşap yerine polimer malzeme kullanımı, ormanların imhasını büyük ölçüde önlemiştir.
- İster plastik ister elastomer olsun polimerler kolaylıkla kalıplanabilir. Bu yüzden karmaşık şekilli malzemeler bile fabrikasyon olarak kolayca üretilebilir.
- Polimerler kimyasal etki ve korozyona karşı dirençlidir. Kullanılan birçok polimerik kaplama malzemeleri, inorganik kaplamalara göre çevreye daha az zarar vermektedir.
- Metaller yerine polimer malzeme kullanımı motorlu araçların kütlelerini azaltarak yakıt tasarrufu sağlamıştır.
- Polimer malzemeler tıpta ve dişçilikte protez imkanlarını çok geliştirmiş; teşhis ve tedavide yeni kapılar açmıştır.

- Polimerlerden çok düşük yoğunluklu köpük tipi ambalaj malzemeleri üretilmiş; bu sayede taşıma ve depolama alanlarına yenilikler gelmiştir.
- Taşıt lastiği, conta, hortum, plastik torba gibi gereçlerin üretiminde polimerler rakipsizdir.
- Isı ve elektrik yalıtkanı olarak polimer büyük imkanlar sunmaktadır.
- Polimerlerin çoğu geri dönüşümü gerçekleştirilerek tekrar kullanıma hazır hale getirilebilir.

Dezavantajı olarak,

- Polimer malzemenin yoğunluğunun küçük olması, bazı kullanımlarda olumsuz bir özellik olarak karşımıza çıkar. Örneğin; tek kullanımlık çatal, kaşık, tabak ve diğer gereçler metal ve porselenin yerini tutmazlar.
- Her polimer zamanla bozunur; kendini oluşturan monomere veya başka ürüne dönüşür. Bu, özellikle gıda ambalajlamada plastik kullanımından caydıran bir özelliktir. Örneğin cam şişelerde ambalajlanmış içecekler daha çok tercih edilir.
- Geri dönüşüm malzemesinden üretilmiş kaplar, ilk kullanımından kalan kirlilikler taşır. Ayrıca kalitesiz plastiklerin bozunup monomere ve başka zararlı maddelere dönüşmesi mümkündür.
- Tek kullanımlık plastik malzemelerin ucuzluğu sebebiyle çevreye atılması ciddi bir kirlilik sebebidir. Bu kirlenmeyi en aza indirmek için her tür polimer malzemeyi çevreye atmayıp biriktirmek ve ısıl işlem ile başka bir ürüne dönüştürmek mümkündür. Bunun için bir geri dönüşüm süreci gerekir.

1.2. Tarihçesi

Günümüzden 10.000 yıl önce, insanlar taş devrinden maden devrine geçmişlerdi ve 10.000 yıl boyunca da madenlerin yerini başka malzemeler alamadı. Ancak 20. yüzyılın ikinci yarısında devreye giren plastikler metallerin bu saltanatına son vermiştir.

Polimerik ürünlerden olan kauçuk günümüzde oldukça geniş kullanım alanı vardır ve 5000 yıl öncesine dayanır. Başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu (lateks) uzun zincirli moleküller içerir. Kızılderililer bu özsuyu ile ayaklarını kapladıktan sonra havadaki oksijenin etkisi ile bazı noktalardan bu moleküller birbirlerine bağlanırlar. Bu bağlanmalar nedeniyle artık moleküller birbirlerinden kolayca ayrılamazlar. Böylece sıvıdan katı duruma geçilir. Fakat bu katı biraz özeldir ve bu katı yapı içerisinde küçük

moleküller hareket edebilirler, tüm yapıda hareketlidir. Bu yapının bir balık ağı gibi davrandığı düşünülebilir. Bu nedenle bu yapının kısmen katı kısmen sıvı gibi davrandığı düşünülür. Bu madde kauçuk olarak adlandırılır. Bununla beraber bu kauçuk ayakkabı bir gün içerisinde dağılır, çünkü havadaki oksijen ilk olarak molekülleri birbirine bağlamasına karşın bir süre sonra oksijen, zincirleri kesmeye başlar ve bir gün sonunda yapı dağılır. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuyunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde eder. Goodyear'ın bu buluşu halen üretimdedir.

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından, pamuk selülozunu nitrik asit ve konfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimerdir. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Backelad, 1907 de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol formaldehit reçinelerinin üretimini başarmıştır. 1924'de ise Hermann Staudinger'in Makro Molekül Hipotezini ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Bu teoriye göre, doğal kauçuk ve polistirenin, küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğunu ileri sürülerek, polimer üretiminin deneme yanılma aşamasından kurtulmasına neden olmuştur. Makro Molekül Hipotezi sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur.

1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetil metakrilat, 1929'da üre-formaldehit reçineleri üretilmiştir. 1931'de yine ilk sentetik kauçuk olan neopren üretimi başlamıştır. 1936'da poliakrilonitril, stirenakrilonitril kopolimeri ve polivinil asetat, 1937'de poliüretan, 1938'de Teflon ticari ismi ile anılan politetrafloroetilen, 1939'da melamin-formaldehit (formika) reçineleri, 1940'da bütil kauçuğu ve silikonların hammaddesi silanlar, 1941'de polietilen, polietilen teraftalat, 1942'de doymamış poliesterler ve Orlon ticari isimli poliokrilonitril fiber üretimi gerçekleştirilmiştir. 2. Dünya savaşı sırasında stiren-bütadien kopolimeri polimer teknolojisinin önemli ürünleri olmuşlardır (Çıtak, 2014).

1952'de Max Planck Enstitüsü araştırmacılarından K. Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Ziegler ve Giulio Natta steraspesifik oksit sentezlenmiştir. Son yıllarda yüksek ısıl ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifeniilsülfit, polibütil teraftalat, polietereketon, polifenil gibi önemli plastikler geliştirilmiştir.

1907	Leo Baekeland 'bakalit' tamamı sentetik ilk plastik	1943	Polietilen
1910	Selefon	1943	Bütil Plastik
1911	Aminoplastik (ilk renkli plastik)	1943	6-Nylon
1926	Sentetik kauçuk, 1936'ya kadar polibütadien, bütadien ve polikloroprenler gibi yapay kauçuklar piyasaya sürüldü.	1943	Silikonlar
1927	Poli(vinil klorür)	1944	PET
1928	Lastikler için yeni döküm ve ekstrüzyon yöntemleri	1947	Epoksiler
1930	Polistiren	1948	ABS reçineler
1930	Stiren-bütadien rubber	1955	Lineer Polietilen
1936	Poli(vinil klorür) piyasaya sürüldü	1956	Polioksimetilen
1936	Neopren	1957	Poliopropilen
1936	Poli(metil metakrilat)	1957	Polikarbonat
1936	Poli(vinil asetat)	1965	Poliimidler
1937	Polistiren	1970	Termoplastik elastomerler
1939	66-Nylon	1974	Aromatik poliamidler
1941	Politetrafloroetilen	1990	Yeni kompozitler ve hafif çelik

Tablo 1.1. Bazı önemli polimerlerin üretim tarihleri

1.3. Polimerlerin Adlandırılması

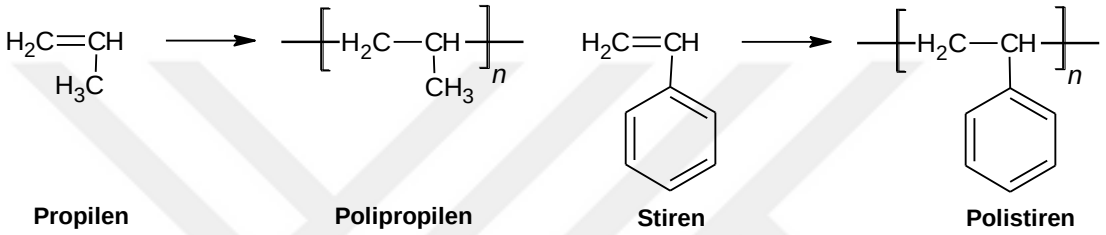
Polimerlerin adlandırılmasında birden fazla adlandırma sistemi kullanılır. Yaygın olarak kullanılan birkaç adlandırma sistemi şunlardır:

- Katılma polimerlerinin adlandırılması
- IUPAC adlandırması
- Kopolimerlerin adlandırılması

1.3.1. Katılma Polimerlerin Adlandırılması

Bu tip polimerler, tek bir monomerin kendi kendine katılması sonucu sentezlenmiş ise sentezde kullanılan monomerin adının önüne “ poli- ” ön eki konarak yapılır. Etilen, stiren, akrilonitril gibi tek kelimeden oluşan monomer isimlerinin başına poli ön eki gelir.

Monomer	Polimer
Etilen	Polietilen
Stiren	Polistiren
Akrilonitril	Poliakrilonitril



Monomer adı birden fazla kelime ya da simge içeriyorsa, monomerin adı ayrıca parantez içerisine alınır. Poli(metil metakrilat), poli(cis-1,4-izopren), poli(vinil asetat), poli(vinilalkol) kendi monomeri olan vinil alkolden değil, poli(vinilasetat) polimerinin hidrolizi ile sentezlenir. Ancak adlandırma yapılırken vinil alkolün polimerizasyonu sonucu oluşturulduğu varsayılır.

1.3.2. IUPAC Adlandırma

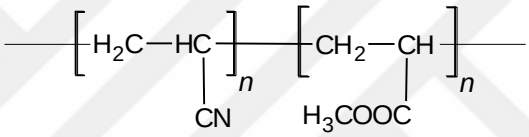
Organik bileşiklerin adlandırılmalarında kullanılan IUPAC adlandırma sistemi, polimerlerin adlandırılmasında da kullanılır.

	IUPAC Adı
Poliizobütilen	Poli(1,1-dimetiletilen)
Polistiren	Poli(1-feniletilen)
Poli(vinilklorür)	Poli(1-kloretilen)
Poli(vinilalkol)	Poli(1-hidroksi etilen)

Bununla beraber günlük hayatta polimerler daha çok geleneksel olarak adlandırılır. Hatta halk arasında birçok yanlış kullanım mevcuttur. Örneğin günlük olarak kullandığımız poşetler, polietilenden yapılmış olmasına karşın halk bunu naylon poşet şeklinde adlandırmaktadır.

1.3.3. Kopolimerlerin Adlandırılması

Kopolimerlerin adlandırılmasında, sentezlerinde kullanılan monomerlerin adları arasına -ko- eki konularak yapılır. Stiren ve bütadienin kopolimeri poli(stiren-ko-bütadien), yine stiren ve metilmetakrilattan elde edilen kopolimer poli(stiren-ko-metil metakrilat)'dır. Aşağıda akrilonitril ve metilakrilattan oluşan ve poli(akrilonitril-ko-metilakrilat) olarak adlandırılan kopolimerin yapısı verilmiştir.



1.4. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, kaynaklarına, yapılarına, sentez metotlarına, fiziksel durumlarına, vb. özelliklerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Burada en çok bilinen sınıflama sistemleri kısaca açıklanmıştır (Basan, 2001; Saçak, 2012).

1.4.1. Kaynaklarına Göre

Polimerler kaynaklarına yani elde edilişlerine göre 3 ayrılır.

Doğal polimerler, tabiatta var olan polimerlerdir. Örneğin odundaki ligninin ayrılmasıyla elde edilen selüloz doğal bir polimerdir. Doğal polimerlerin bazıları ise farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Yine, biyopolimer olarak isimlendirilen ve yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Bu karmaşık yapıdaki yüksek molekül ağırlıklı bileşikler çoğu zaman daha uygun bir sözcük olan 'makromoleküller' olarak da isimlendirilirler.

Yarı sentetik polimerler ise doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilirler. Örnek olarak doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleridir.

Sentetik polimerler, genellikle çok sayıda monomerin birbirine bağlanması sonucu oluşan ve 'mer' olarak ifade edilen tekrarlanan basit birimlerden oluşur. En basit sentetik polimer olarak polietilen örnek verilebilir.

1.4.2. Yapılarına Göre

Homopolimer, tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerlerdir. Örnek olarak etilen grubunun tekrarlandığı polietilendir (PE).

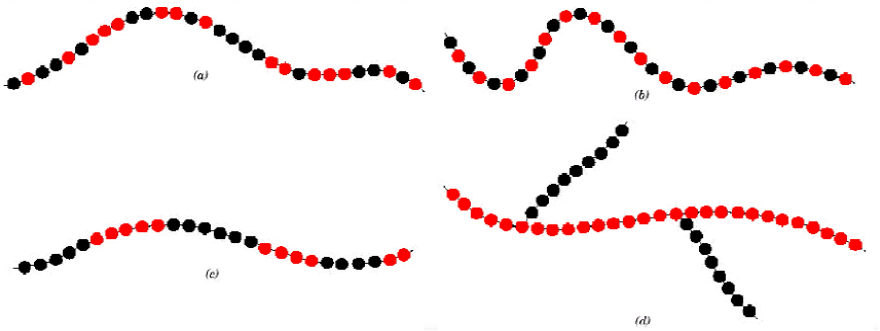
Kopolimer, iki farklı monomerden oluşan polimerdir. Bunlar kendi içinde oluşumlarına göre sınıflandırılabilir.

a) Gelişigüzel (rasgele) polimer, (Şekil 1.a.) örnek olarak Stiren-metilmetakrilat

b) Ardışık (alternatif) polimer, (Şekil 1.b.) örnek olarak Stiren-maleik anhidrit

c) Blok (düzenli) polimer, (Şekil 1.c.) örnek olarak Stiren-izopren

d) Graft (aşılı) polimer, (Şekil 1.d.) ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmış polimerlerdir. Örnek olarak Stiren-metilmetakrilat



Şekil 1.1. a) Gelişigüzel polimer, b) Ardışık polimer, c) Blok polimer, d) Graft polimer

1.4.3. Molekül Yapısına Göre

Polimer malzemenin fiziksel özellikleri sadece molekül ağırlığı ve şekline değil molekül yapısına da bağlıdır.

a. Lineer polimerler

Uç uca eklenerek tekrarlanan birimlerin oluşturduğu zincirlerdir. Bu zincirler esnekti ve spagetti gibi düşünülebilir (şekil:2-a). Zincirler arasında van der Waals

etkileşimleri başta olmak üzere diğer etkileşimler de olabilir. Örnek olarak polietilen, polivinilklorür, polistiren, polimetilmetakralit, naylon, florokarbonlar verilebilir.

b. Dallanmış polimerler

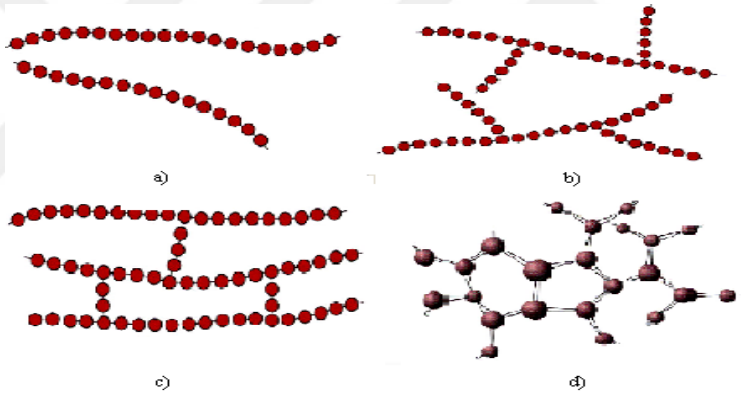
Ana zincirle birleşmiş yan-dal zincirler vardır (şekil:2-b). Yan dalların oluşmasıyla zincir paketleme verimi düşer. Bu da polimerin yoğunluğunun düşmesine neden olur.

c. Çapraz bağlanmış polimerler

Zincirler kovalent bağ ile bağlıdır. Çoğu zaman zincirler arasında kovalent bağlar ile oluşturan atom veya moleküller ekleyerek elde edilir (şekil:2-c). Örneğin, lastiklerin çoğu kükürt vulkanizasyonu ile çapraz bağlı hale getirilir.

d. Ağ örgülü polimerler

İki ya da daha fazla aktif kovalent bağ oluşturan çok fonksiyonlu monomerler üç boyutlu ağlar yapar (şekil:2-d). Belirgin bir mekanik ve termal özelliklere sahiptirler. Epoksiler poliüretanlar ve fenolformaldehitler bu gruba örnek verilebilir.



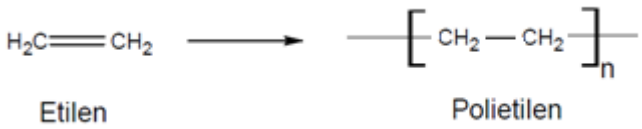
Şekil 1.2. a) Lineer polimerler, b) Dallanmış polimerler, c) Çapraz bağlanmış polimerler, d) Ağ polimerler

1.4.4. Sentezlerine Göre

Polimerler sentez yöntemlerine göre genelde katılma ve kondenzasyon olmak üzere ikiye ayrılırlar.

a. Katılma (zincir) polimerleri

Sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincirin halkaları gibi katılması ile oluşan polimerlerdir. Katılma polimerleri serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerleşmesi metotları ile elde edilebilirler. Burada oluşan polimerin temel molekülünün kaba formülü ile monomerin kaba formülü aynıdır.



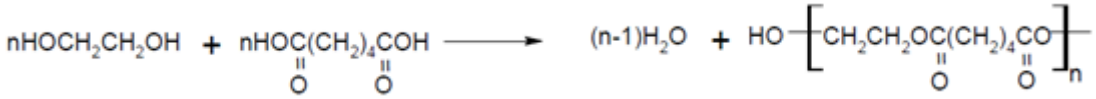
Zincir(katılma) polimerizasyonunun özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmektedir.(Kaya, 2011) Bunlar;

- Büyüme belirli sayıdaki büyüyen zincirlere monomerlerin katılması ile olur.
- Tek bir başlatıcı kullanılarak tek bir zincir oluşturulabilir.
- Polimerizasyon derecesi yüksektir.
- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir.
- Başlatıcı kullanılır. Mekanizma farklıdır.
- Genellikle zincir sonlanma basamağı vardır.
- Başlangıçta polimerizasyon hızı artar. Sonrada monomer bitene kadar polimerizasyon hızı sabit kalır.

b. Kondenzasyon polimerleri

İki tane monomerin reaksiyona girerek su, amonyak, HCl açığa çıkması ile oluşan polimerlerdir. Bu monomerlerin en az iki fonksiyonlu grup (-COOH, -NH_2, -OH) bulundurması gerekir.

Tepkimeye girecek olan her monomerin yapısında en az iki tane fonksiyonel grup bulunması gerekmektedir. İki veya daha fonksiyonlu moleküller kondenzasyon sonucu bağlanır. Örneğin poli(etilen adipat) poliesteri, etilen glikol ve adipik asit monomerlerinden verilen reaksiyon ile kondenzasyon urunu olan suyun uzaklaştırılmasıyla oluşur.



Basamaklı polimerizasyonun özellikleri aşağıda sıralanmaktadır. Bunlar;

- Büyüme monomerler, oligomerler ve polimerler arasında olur.
- Polimerizasyon derecesi düşüktür.
- Düşük molekül ağırlıklı polimer oluşur.
- Başlatıcıya ihtiyaç yoktur.
- Sonlanma basamağı bulunmaz. Uçlar her zaman aktif durumdadır.

- Başlangıç hızı yüksek, monomerler ve fonksiyonel gruplar tükendiği için polimerizasyon hızı zamanla azalır.

1.4.5. Fiziksel Durumlarına Göre

Polimer molekül zincirlerinin birbirlerine göre tertiplenme şekillerinden dolayı fiziksel yapı bakımdan amorf ve kristal olmak üzere iki esas yapı oluşturur.

a. Amorf polimerler

Polimer molekül zincirleri birbiri içine gelişigüzel bir şekilde girmiş ve yün yumakları şeklindedir. Molekül zincirleri kendi aralarında rastgele bağlanmış olup, çapraz bağları yoktur. Bu tip polimerler cama benzer ve saydamdırlar. Örnek olarak metilmetakrilat verilebilir.

Amorf yapıya sahip plastiklerin çoğunda çekme zorlamaları etkisi altında, molekül zincirleri çekme yönünde bir yönlenme göstermektedir. Bu nedenle çekme mukavemetleri yüksektir.

b. Kristal polimerler

Polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristalleşmiştir. Diğer bir deyişle, molekül zincirleri birbirlerine göre üç boyutlu bir düzeni andıran düzenli bir yapıdadır.

Kristal yapı genellikle polimer eriğin veya çözeltisinin soğutulmasıyla elde edilir. Kristal yapının oluşması, molekül şekline (lineer, dallanmış ve çapraz bağlı) ve moleküller arasındaki kuvvetlere bağlıdır.

Soğutma yoluyla eriyik durumundan katı duruma geçildiğinde, genellikle lineer zincirler birbirlerine göre daha çok yaklaşabilirler ve dolayısıyla kristalin bir düzen oluşturabilirler. Dallanmış zincirler birbirine çok yaklaşamadığından kolay bir şekilde kristalleşme gösteremezler. Bunlar genelde amorf yapı oluştururlar. Aynı şekilde çapraz bağlı molekül zincirleri amorf yapı meydana getirirler.

Kristal yapılar, genelde amorf yapıların özelliklerinden farklılık gösterir.

- Kristal yapı daha rijit olmakla birlikte, daha yüksek ve daha belirgin ergime sıcaklığına, daha büyük çekme, sürünme, ısı mukavemetine ve de daha yüksek yoğunluğa sahiptir.
- Yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek ergime viskozitesi nedeniyle işleme teknolojisi zordur.

- Ayrıca kalıplama da büyük bir şekil değiştirme gösterir.
- Cam lifleri veya başka katkı maddeleri ilave edildiğinde kristal yapının özellikleri önemli oranda değişir.

Polimer moleküler genellikle yarı kristal yapıdadır. Kristal bölgeler amorf malzeme içerisinde dağılır. Kristallenme derecesi, tamamen amorf ile neredeyse (%95) kristal arasında olabilir. Kristal bir polimerin yoğunluğu aynı malzemenin amorf olanına göre daha büyüktür.

1.4.6. İşlenme Şekillerine Göre:

Bir polimerin yüksek sıcaklıklarda mekanik kuvvetlere karşı tepkisi genellikle molekül yapısıyla ilgilidir. Yani polimerlerin yapılarındaki kimyasal bağa bağlı olarak plastikler, termoplastik ve termoset olmak üzere ikiye ayrılır.

a. Termoplastik (ısıl plastikler - TP)

Bu plastikler özelliklerinde önemli değişikler olmadan defalarca ısıtılarak yeniden şekillendirilebilirler. Bu plastiklerin çoğu birbirine kovalent bağlı ve çok uzun karbon atomları zincirlerine sahiptir. Bununla beraber yapılarına azot, oksijen veya kükürt atomları da ana molekül zincirlerine kovalent bağ ile bağlanırlar.

Isı ve basınç altında yumuşayarak akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillenebilirler. Doğrusal yapıdadırlar. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve 'çözücü döküm' adı verilen yöntemlerle çeşitli şekillere dönüştürülebilirler. Örnek olarak PE, naylon, PVC vb. verilebilir.

b. Termoset plastikler (ısıl sertleşen plastikler-TS)

Ağ yapılı polimerlerdir. Ağ polimerler komşu molekül zincirleri arasında kovalent çapraz bağlara sahiptir. Bu bağlar yüksek sıcaklıklarda zincirlerin titreşmesine ve dönmesine direnç gösterirler. Bu plastikler kalıcı bir biçimde şekillendirilip kimyasal bir tepkimeyle olgunlaştıktan veya sertleştikten sonra ısıtılarak yeniden yumuşatılamaz veya başka bir şekle sokulamazlar. Ancak çok yüksek sıcaklıklara ısıtılınca bozunurlar. Dolasıyla termoset plastikler yeniden üretim çevrimine giremezler yani diğer bir deyişle geri dönüşümleri yoktur.

Termoset polimerler genellikle termoplastiklerden daha sert ve mukavemetlidir. Daha iyi boyutsal kararlılığa sahiptir.

Isıl sert denilmesinin nedeni plastiğin kalıcı olarak şekillendirilebilmesi için ısıya ihtiyaç olması ve sertleştikten sonra ısı ile sertliğini kaybetmemesidir. Örnek

olarak vulkanize lastik, epoksiler ve fenolikler gibi çapraz bağlı ve ağ polimerlerin çoğu ve reçinelerin bazısı termosettir.

1.5. Polimerlerin Molekül Dağılımı ve Hesaplamaları

Polimerler uzun zincirler halindedir ve çok yüksek molekül kütlesine sahiptirler. Yüksek saflıkta hazırlanan polimer bile çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin karışımıdır. Bu sebeple polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Benzer polimer molekülünün farklı örneklerinde ortalama mol kütlesi farklı olduğu gibi ayrı ayrı zincirlerin molekül ağırlığı dağılımı da farklı olmaktadır (Okudan, 1998; Saçak, 2012).

Polimerlerin kütlesinin büyüklüğü, bunların özelliklerini etkiler ve doğrudan kullanım yerlerini belirler. Genel olarak mol kütleleri 5.000-10.000 sınırını geçmeyen polimerler mekanik kuvvet özelliği göstermediğinden sert malzemelerin yapımında kullanılmaz (Saçak, 2012). Polimerin mekanik dayanıklılığı molekül ağırlığı ile artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında mekanik davranışlarında bir değişme gözlenmez.

Polimerlerin mol kütleleri değişik yöntemlerle bulunabilmektedir. Kullanılan yöntemden elde edilen sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgiliyse, mol kütlesi türü de o isimle adlandırılır.

1.5.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (Mn)

Bir polimer örneğindeki molekül kütlerinin matematiksel ortalamasına sayıca ortalama molekül ağırlığı denir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin (kriyoskopi, osmatik basınç gibi) izlenmesiyle bulunmaktadır. Sayıca ortalama molekül ağırlığı, polimer örneğinin toplam kütlesinin, toplam molekül sayısına bölünmesiyle bulunmaktadır (Saçak, 2012).

$$\overline{M_n} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

1.5.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw)

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, ışık saçılması ve sedimentasyon gibi fiziksel yöntemlerle belirlenmektedir. Işık saçılması yönteminde bir polimer örneği üzerine ışık gönderilir ve çözeltinin saçtığı ışığın yoğunluğu ölçülür. Saçılan ışığın yoğunluğu ortamda bulunan moleküllerin sayısından çok moleküllerin büyüklüğüne bağlı bulunmaktadır. Bu nedenle bu yöntem polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını verir (Saçak, 2012).

$$\overline{M_w} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

1.5.3. Vizkozimetrik Molekül Ağırlığı (Mv)

Polimer çözeltilerinin vizkozite ölçümleri izlenerek mol kütlesine geçilir. Polimer çözeltilerinin vizkozitesi çözeltideki taneciklerin sayısı ve kütlesi yanında polimerin türü, çözücü türü, sıcaklık, hidrostatik basınç gibi faktörlerden etkilenmektedir (Saçak, 2012).

Vizkozimetrik ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki eşitlikten bulunmaktadır.

$$\overline{M_v} = \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i}$$

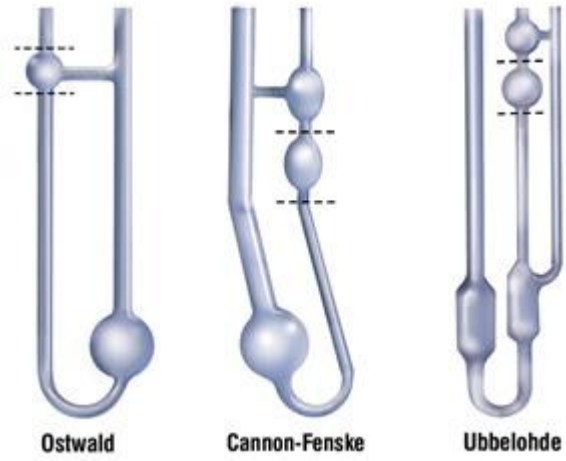
Bağıntıdaki a, zincir şekline göre değişen ve 0.5-0.9 arasında değerleri değişen bir sabittir. Bu durumda $M_v < M_w$ olur. M_v nin sayısal büyüklüğü M_n ve M_w arasındadır. a sabiti 1 olduğunda, $M_w = M_n = M_v$ olur. Ancak polimerlerde tam bir homojenlik olmadığı için, $M_w > M_v > M_n$ dir. $M_w > M_n$ oranı heterojenlik indeksi olarak tanımlanmaktadır (Saçak, 2012).

Vizkozite, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirençtir. Vizkozite değerleri arttıkça sıvıların akmaya karşı direnci ve viskozluğu artar.

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri, aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Özellikle çok iyi çözücüler kullanılarak hazırlanmış polimer çözeltilerinde, polimer zincirleri uzama göstermeye eğilimlidirler ve viskoziteleri giderek artar. Bundan faydalanarak polimerlerin viskozimetrik ortalama

molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek viskozite değerleri aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltisinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerleri molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir.

Çözeltilerin vizkozitelerinin belirlenmesinde aşağıdaki şekilde gösterilen Ostwald vizkozimetresi veya onun değiştirilmiş bir şekli olan Ubbelohde vizkozimetresi kullanılabilir.



Şekil 1.3. Vizkozite değerinin belirlenmesinde kullanılan Ostwald, Cannon-Fenske, Ubbelohde

Vizkozite yöntemiyle polimerlerin mol kütleleri bulunurken değişik derişimlerdeki polimer çözeltilerinin akış süreler ölçülür. Ubbelohde vizkozimetresi bu açıdan önemli bir avantaj sağlar. En yüksek derişimdeki çözelti önce vizkozimetreye konur ve a-b çizgileri arasındaki akış süresi bulunur. Daha sonra vizkozimetre içerisindeki çözelti üzerine sol koldan ikinci derişime geçmeye yetecek kadar çözücü eklenir. Vizkozimetrenin sağ kolu kapatılır ve orta koldaki puarla hava bastırılır ve böylece çözücü ve çözeltinin karışması sağlanır. Ostwald vizkozimetresinde ise bir çözeltinin akış süresi ölçüldükten sonra vizkozimetrenin boşaltıp yıkanması, kurutulması ve yeniden aynı hacimde diğer çözeltiyle doldurulması gerekmektedir.

Sıvıların ve çözeltilerin bir tüp içerisindeki akış hızı (dv/dt, v hacim, t zaman) Pouiseuille tarafından,

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi . p . r^4}{8 . \eta . l}$$

ilişkisi ile sıvının vizkozitesine bağlı olarak verilmiştir.

r: kapiler yarıçapı, l: kapiler boyu, p: çözeltinin basıncı

Poiseuille bağıntısıyla polimer çözeltilerinin bağıl akış süreleri; dolayısıyla bağıl vizkoziteleri bulunabilir.

Poiseuille eşitliği çözücü ve çözeltisi için ayrı ayrı yeniden,

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi . p . r^4}{8 . \eta . l} \quad \text{çözelti}$$

$$\frac{V}{t_0} = \frac{\pi . p_0 . r^4}{8 . \eta_0 . l} \quad \text{çözücü}$$

şeklinde yazılır. Eşitliklerde n çözeltinin vizkozitesini, t çözeltinin akış süresini; n_0 çözücünün vizkozitesini, t_0 çözücünün akış süresini göstermektedir.

Seyreltik polimer çözeltilerinde, çözelti ve çözücü yoğunluklarının birbirine yakın olduğu varsayılıp $p=p_0$ alınarak aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

Bu eşitlikten faydalanarak bağıl vizkozite (n_r) değerine geçilebilir.

Bağıl vizkozite yerine bağıl vizkoziteden 1 çıkarılarak spesifik vizkoziteyi (n_{sp}) kullanmak daha uygundur.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta}$$

Spesifik vizkozite, çözelti derişiminden etkilenmektedir ve derişimle değişimi Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta] . c + k_H . [\eta]^2 . c^2 \quad (Huggins)$$

c=Polimer çözeltisinin derişimi (g/dL)

k=Huggins sabiti

η_{sp}/c=İndirgenmiş spesifik vizkozite

Polimer çözeltilerinin vizkoziteleriyle polimerin mol kütlesi arasındaki eşitlik Kramer eşitliğiyle de verilir.

$$\frac{(\ln \eta_r)}{c} = [\eta] - k_K.[\eta]^2.c \quad (Kraemer)$$

Eşitlikte yer alan [η], intrinsik vizkozite ya da limit vizkozite sayısı olarak bilinmektedir. İntrinsik vizkozite c=0'a yapılan ekstrapolasyonla bulunduğu için kuramsal bir vizkozite türüdür. Bu anlamda intrinsik vizkozite, moleküller arası etkileşimlerin gözlenmediği polimer çözeltilerinde (sonsuz seyreltik), polimer moleküllerinin çözücü vizkozitesini arttırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir.

Çözeltide polimer derişimi düştükçe n_{sp}/c oranı küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde (sonsuz seyreltik) [η] değerine ulaşılır.(Kaya, 2011)

$$[\eta] = \lim_{c \to 0}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$$

1.5.4. Fonsiyonlu Grup Analizi ile Molekül Ağırlığı Tayini

Son grup analizleri yönteminde polimer zincirlerinin sonlarında (uçlarında) bulunan kimyasal grupların miktarı uygun bir analiz yöntemiyle belirlenir. Yöntem daha çok $-NH_2$, -COOH gibi analizi yapılabilecek son gruplar taşıyan poliamit, poliester türü kondensasyon polimerlerinin mol kütlesini bulmada yararlıdır (Okudan, 1998).

1 g polimerle etkileşebilen potasyum hidroksitin mg cinsinden değeridir. Asit sayısının belirlenmesi için geri titrasyon yöntemi kullanılır. Bu yöntemde 0.1 M derişiminde hazırlanan KOH çözeltisi, 0.1 M HCl ile standartlaştırılır. Daha sonra da bir miktar polimer (0.1 g) alınıp uygun çözücüde çözüldükten sonra üzerine belli hacimde (fazla miktarda standartlaştırılmış 0.1 M KOH çözeltisi eklenir. Karboksilik asit gruplarını nötrleştirmek için harcanan KOH'dan arta kalan 0.1 M derişimindeki HCl çözeltisi ile geri titre edilir.

$$Asit\ Sayısı\ = \frac{56{,}1\ .\ (M_{KOH}.V_{KOH} - M_{HCl}.V_{HCl})}{m_{polimer\ (g)}}$$

M_{KOH} : Kullanılan potasyum hidroksitin derişimi (0.1 M)

M_{HCl} : Kullanılan hidroklorik asidin derişimi (0.1 M)

V_{KOH} : Polimerin üzerine eklenen KOH'in hacmi (mL)

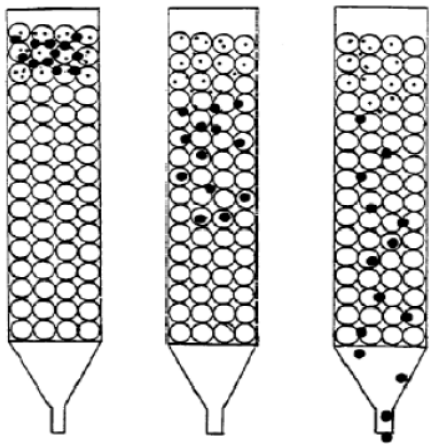
V_{HCl} : MA'den arta kalan KOH'in titre etmek için harcanan HCl'nin hacmi (mL)

$M_{polimer}$: Kullanılan polimerin miktarı (g)

1.5.5. Jel Geçirgenlik Kromotoğrafisi ile Molekül Ağırlığı Tayini

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) polimerler için bir ayırma yöntemidir ve ortalama molekül ağırlıklarını tayin etmede yardımcı olmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı polimerlerden ziyade yüksek molekül ağırlıklı polimerle uygulanabiliyor olması GPC'yi daha önemli yapmaktadır. Kullanılan jel türüne bağlı olarak oldukça geniş bir çözücü aralığına ve polimer aralığına uygulanabilmektedir. GPC, rutin polimer karakterizasyonu ve kalite kontrol, düşük molekül ağırlıklı polimerlerin ve küçük moleküllerin karakterizasyonunda ve aynı zamanda molekül ağırlığı dağılımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

GPC'de polimer molekülleri, sabit faza ve jel partiküllerinin gözeneklerine tutunma yetenekleri birbirinden farklı olduğu için boyutlarına ya da hidrodinamik hacimlerine göre ayrılır **(Şekil 1.4.).** Numune hareketli faz ile kolon boyunca ilerlerken, büyük moleküller sabit fazdaki gözeneklere takılmazken, küçük moleküller sabit fazdaki gözeneklere takılır. Küçük moleküllerin sabit fazdaki gözeneklere takılması bu moleküllerin sabit fazda daha uzun süre kalmasına neden olur. Bu nedenle de küçük moleküllerin kolondan alınma süreleri büyük moleküllere göre daha geçtir.



Şekil 1.4. Jel geçirgenlik kromatografisi çalışma prensibi

GPC'de polimerin molekül ağırlığını tayin edebilmek için çözücü içerisindeki derişimin sürekli takip edilmesi gerekir. Bu amaçla farklı detektör kullanılır. Kullanılan detektör kırılma indisi, UV absorbansı, IR absorbansı gibi değişik parametreleri ölçer. Polimer konsantrasyonu ile doğrudan alakalı olduğu için konsantrasyon detektörlerinin oldukça yüksek hassaslığa sahip olması gerekmektedir. Polimer konsantrasyonunun takip edilmesinde kullanılan en yaygın detektör diferansiyel refraktometredir. Detektörün polimer konsantrasyonuna olan tepkisi düşük molekül ağırlıklı polimerler hariç polimerin molekül ağırlığına bağlı değildir.

1.5.6. Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin fiziksel özelliklerini, onların ortalama molekül ağırlığı dağılımı da etkiler. Bir polimerin molekül ağırlığı dağılımının genişliği, heterojenlik indeksi olarak adlandırılır ve HI ile gösterilir.

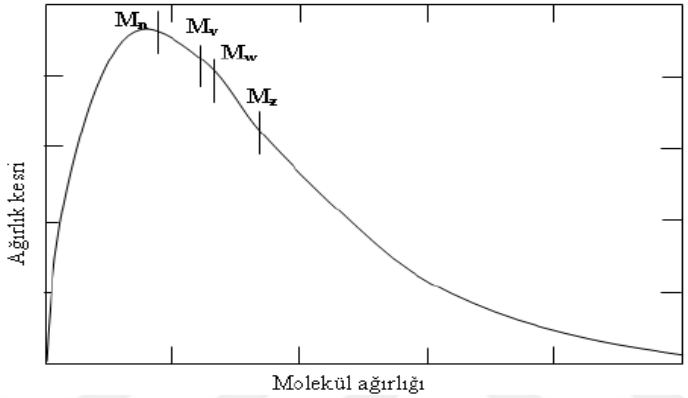
$$HI = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$

HI, 1'e kadar yakın olursa molekül büyüklükleri birbirine o kadar yakın olur. HI:1 olduğunda, buna monodispers hal denir yani tek dağılımlı demektir. Yani molekül büyüklükleri birbirlerine hemen hemen eşittir.

Polimer sentezi sırasında molekülün büyüklüğü kontrol edilemez ve polimerizasyon sırasında sentezde kullanılan yönteme bağlı olarak farklı büyüklüklerde

zincirler oluşur. Bu nedenle polimerlerin karakterizasyonu açısından molekül ağırlıkları dağılımının da bilinmesi gerekmektedir.

Polimerlerde molekül ağırlığına karşı, molekül ağırlığı kesri grafiğe geçirildiğinde, aşağıda gösterildiği bir Gaus eğrisi elde edilmektedir. Bu tür eğrilere molekül ağırlığı dağılımı eğrileri denir. Molekül ağırlığı dağılım eğrisi çok geniş olduğunda heterojenlik indeksi büyük; dar bir eğri olursa heterojenlik indeksi küçük olur. Heterojenlik indeksi dar veya geniş olması polimerizasyon yöntemine göre ve ortamın şartlarına göre değişir.



Grafik 1.1. Molekül ağırlığı dağılımı eğrileri

2. KOROZYON

Korozyon, malzemelerin içinde bulundukları ortamın etkisiyle, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri bakımından değişime uğramalarıdır (Eker, 2009). Örneğin, demirin paslanması, alüminyumun oksitlenmesi metalik korozyona örnek olarak verilebilir. Yine metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp, normal şartlar altında bile korozyona uğrayabilmektedir.

Korozyon genelde iki şekilde gerçekleşir.

- Kimyasal korozyon
- Elektrokimyasal korozyon

Kimyasal korozyon metal ve alaşımların gaz ortamlar içindeki oksitlenmesidir. Bir başka deyişle yüksek sıcaklıklarda, gazlarla metallerin kimyasal reaksiyonuyla oluşan korozyondur. Bu şekilde meydana gelen korozyona *"kuru korozyon"* veya *"yüksek sıcaklık korozyonu"* denir. Metal ve alaşımların sulu ortamlar içinde elektron alışverişine dayanarak bozunmaları ise "*elektrokimyasal korozyon*" yani *"ıslak korozyon"* olarak adlandırılır. Gerçekte her iki korozyon türü de elektrokimyasal mekanizma ile oluşmaktadır, buna rağmen kimyasal ve elektrokimyasal korozyon ayırımı yerleşmiş bulunmaktadır (Öztürk, 2013).

2.1. Korozyon Oluşumu

Korozyon genel olarak şu şekilde oluşur:

1. Su gibi reaksiyona giren maddelerin aşağıdaki maddelerle beraber saldırısıyla

- ✓ Oksijen (yağmur suyu, kullanım suyu, yapı nemi),
- ✓ Asitler (karbondioksit, hidroklorik asit, sülfürik asit, vs.),
- ✓ Tuz çözeltileri (kireçli su, sodalı su, alkalik sıvı, vs.),
- ✓ Tuzlar (yemek tuzu, lehim yağı, kalsiyum ve magnezyum klorürlü beton ve şap katkıları),
- ✓ Su buharı ve kükürt ile azot oksit ihtiva eden gazlar.

2. Galvanik eleman oluşumuyla, yani iki farklı metal ve elektrik ileten bir sıvı (elektrolit) mevcut olduğunda gerçekleşen korozyondur. Farklı yüzey özelliklerine sahip bir metal ile bir elektrolit de galvanik eleman oluşturur. Galvanik elemanda metaller

arasında oluşan gerilimler farklıdır. Potansiyeli düşük metal elektrolit içinde çözünür ve zarar görür.

Metalik korozyonun oluşumu için korozyona sebebiyet veren elemanların (metal, anodik reaksiyon, katodik reaksiyon ve elektrolit) bir bütün halinde bir arada olması gerekmektedir. Metal ve alaşımlarım kararlı halleri olan bileşik hallerine dönme eğilimleri yüksektir. Bu nedenle metaller içinde bulundukları ortamın elemanları ile tepkimeye girerek, önce iyonik hale ve oradan da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönmeye çalışırlar; yani kimyasal değişime uğrarlar ve metalik özelliklerini kaybederler. Sonuçta metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özelliği istenmeyen değişikliklere (zarara) uğrar.

Korozyon malzemenin bulunduğu yere, özelliğine, karışımına, vb. duruma göre çok çeşitli şekillerde gerçekleşebilir. Korozyon oluşumu genelde 8 çeşit olarak kabul edilir. Bunlar; *Genel korozyon, Galvanik ya da metal çifti korozyonu, Aralık korozyonu, Çukurcuk (pitting) korozyonu, Taneler arası korozyon, Seçimli korozyon, Erozyon korozyonu, Gerilmeli korozyon (stres korozyonu) çatlaması'dır.*

2.2. Korozyon Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Korozyon oluşumunu etkileyen faktörleri iki sınıfta toplamak mümkündür.

1. Kimyasal faktörler
    - Suyun kimyasal bileşimi
    - pH
    - Çözünmüş tuzlar
    - Askıdaki katı maddeler
    - Mikroorganizmalar
2. Fiziksel faktörler
    - Sıcaklık
    - Rölatif metal alanı
    - Isı transferi
    - Akış hızı
    - Metalürji

2.3. Korozyona Karşı Mücadele

Korozyona karşı mücadele yöntemleri yani inhibisyon genelde iki temel duruma dayanır:

1. Metal yüzeyinin neme, çözünmüş oksijene, tuzlara vs. karşı mekanik olarak korunması.
2. Korozyonun elektrokimyasal reaksiyonlarının inhibe edilmesi.

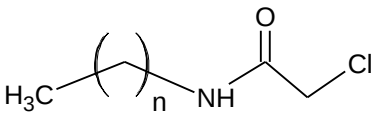
Mekanik koruma olarak, boya gibi kalıcı kaplamalar ve ayrılabilen kaplama türü olan gres ve yağlar belirtilebilir. Ancak uzun süreli olumsuz koşullar altında nem, oksijen ve çözünmüş tuzların yoğun kaplamalardan bile difüzlenebilmeleri nedeniyle mekanik koruma nadiren etkili olabilmektedir. Dolayısıyla korozyon inhibisyonunda mücadele, korozyonun kimyasal reaksiyonlarının yavaşlatılması veya durdurulması yönüne kaymaktadır.

Korozyona karşı mücadele metal endüstrisi için oldukça önemlidir. Genel olarak aşağıdaki yöntemler kullanılarak korozyon engel olunmaya çalışılmaktadır.

- **Materyal seçimi:** Maliyet analizi yapılarak metal veya alaşım (ya da metalik olmayan materyal) seçimi yapılır.
- **Tasarım:** Örneğin nem ve su gibi korozyonu kolaylaştıran şartların oluşmasında rol alabilecek geometrik yapılardan kaçınılmalıdır.
- **Kaplamalar:** Kullanılması düşünülen ortamda metalin korozyon direnci düşükse, metalik, inorganik veya organik materyallerle kaplaması yapılır.
- **İnhibitörler:** Ortama uygun korozyon inhibitörleri eklenerek korozyon ve korozyon hızı kontrol edilir.
- **Katodik koruma:** Bu yöntemde metal yüzeyine elektronlar gönderilir ve sonuçta katot reaksiyonu hızlanırken metalin çözünmesi şeklinde yürüyen anot reaksiyonu yavaşlamaktadır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Öztürk (2013) doktora çalışmasında N-alkilamin ile trietilaminin, klorasetil klorürün diklorometandaki çözeltisindeki reaksiyonu ile 2-Klor-N-alkil asetamid sentezini gerçekleştirmiştir.

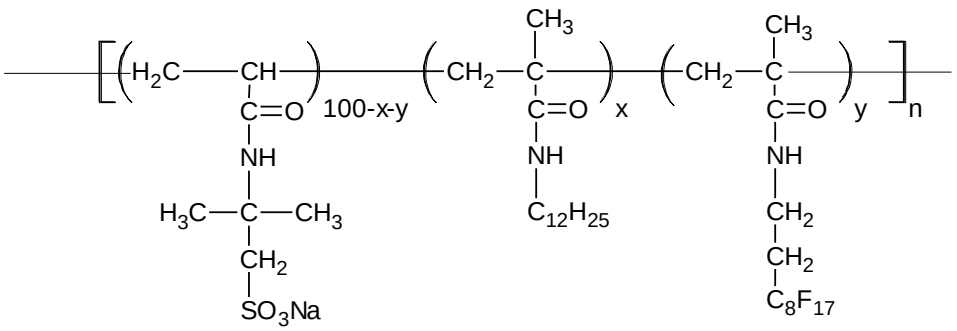


n = 7,9,11,13,15

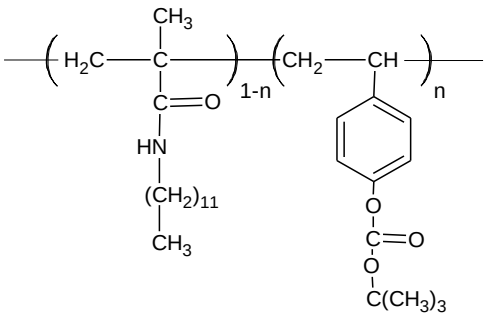
Ritter (2003) çalışmalarında metakroil klorür ile oktilaminin reaksiyonu sonucunda oktilmetakrilamit monomeri sentezlenmiştir. Ayrıca oktilmetakrilamitin tert-butilmetakrilat ile kopolimer sentezi de gerçekleştirilmişlerdir. Bu kopolimeri termal iyileştirme yöntemiyle poli(metakrilimid)'i sentezlemişlerdir.

Sun ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada heparin sensörü olan bir floresan polimeri sentezlemiştir. Bu çalışmada metakroilklorür ile dodesilaminin reaksiyonuyla N-dodesilmetakrilamin monomerini ve daha sonra bu monomerin homopolimerini sentezlemişlerdir.

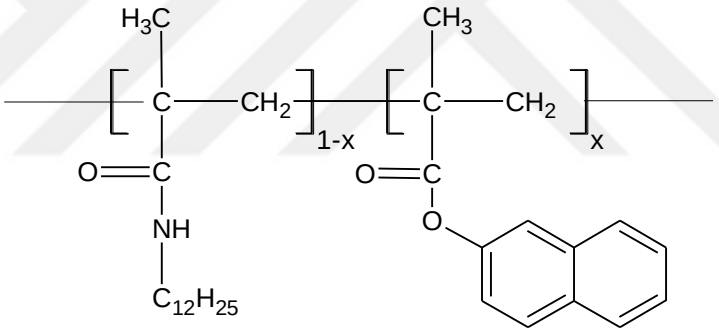
Hashidzume ve ark. (2011) yılında yaptıkları çalışmada metakroil klorürden sodyum 2-akrilamido-2-metilpropansülfanat, N-dodesil metakrilamit ve N-(2-[perflorooktil)etil]metakrilamit sentezlemişlerdir.



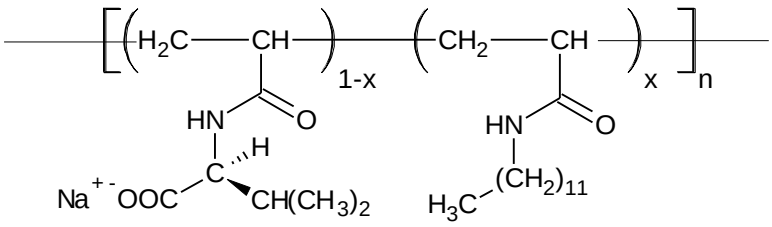
Li ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada N-dodesilmetakrilamit monomeri ile t-bütil-4-vinilfenil karbonat monomerinden kopolimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu ultra ince kopolimer mikrolitografi için Langmuir-Blodgett filmler elde etmişlerdir.



Xu ve ark. (2008)'de yaptıkları çalışmada N-dodesilmetakrilamid monomeri ile β-naftilmetakrilat monomerinden kopolimer sentezlemişlerdir.



Dutta ve ark. (2009), çalışmalarında N-dodesilakrilamid monomerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca N-akriloil-L-valinat monomeriyle rastgele amfililik kopolimer sentezini gerçekleştirmişlerdir.



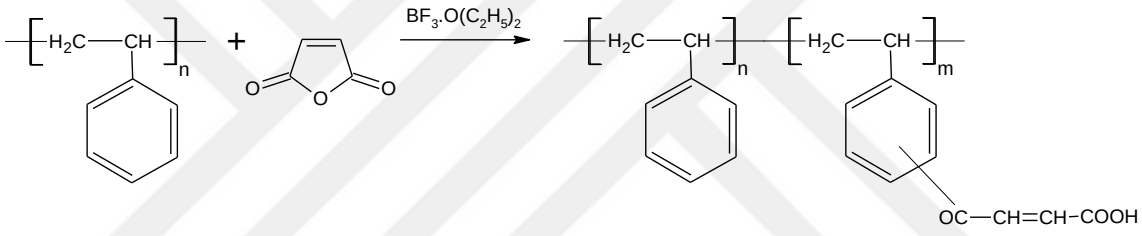
Çoban (2007), çalışmasında polimerlerin ince film kaplama yöntemlerinden bahsedilmektedir.

Maleik anhidrit ilk olarak 1881 yılında Anstuts tarafından elma asitinin kuru kuruya damıtılması ile elde edilmiştir. Daha sonra perkin maleik anhidridi sirke asitinin klor anhidriti ve elma sirkesinden elde etmiştir (Kaya, 2011).

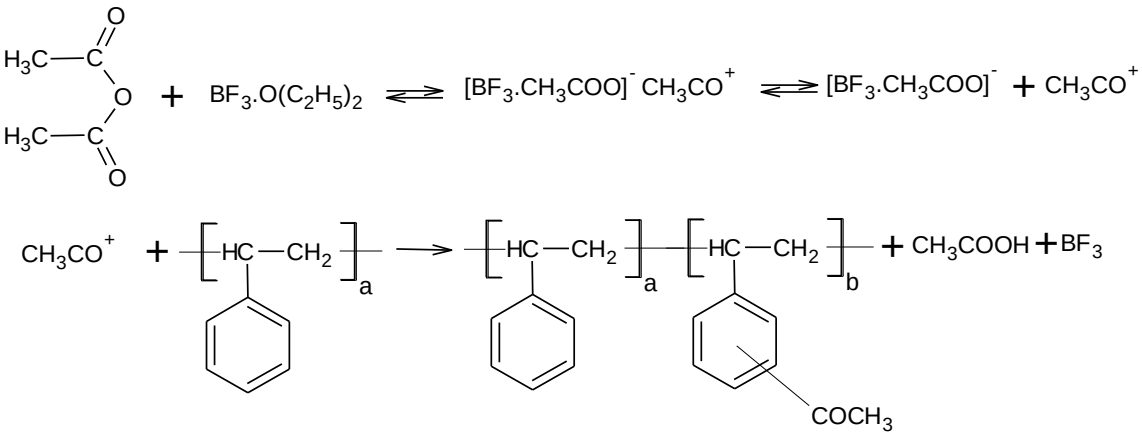
Maleik anhidritin sahip olduğu fonksiyonel grupların tepkime özellikleri;

- Maleik anhidrit dikarboksil anhidritlerin bütün özelliklerine sahiptir.
- Yapısındaki çift bağlar sayesinde olefinlerle aynı tepkime özelliklerine sahiptir.
- Yapısında bulunan karbonil grupları sayesinde dienofil özelliği gösterir.

Okudan (1998) yılında blok polistirenin katyonik katalizörler ortamında maleik anhidritle kimyasal modifikasyonunu gerçekleştirmiştir. Elde edilen polimerin asit sayısını, adhezyon kabiliyetini ve korozyona karşı direncini incelemiştir.



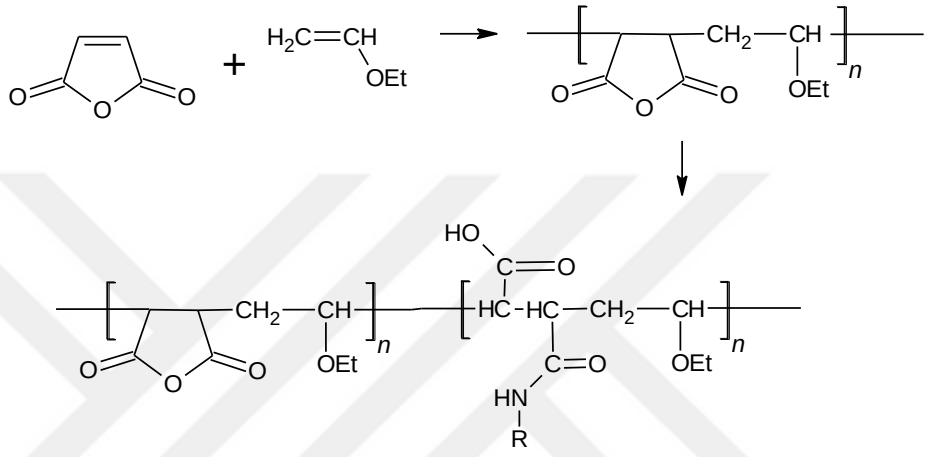
Özkeçeci (2006) yılında yüksek molekül ağırlıklı emülsiyon polistirenin asetik anhidrit ile kimyasal modifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirmiştir. Elde edilen modifiye polistirenin ortalama molekül ağırlığını, korozyona karşı dayanıklılığını, adhezyon kabiliyetini ve su tutma kabiliyetini incelemiştir.



Yıldırım (2009) yılında tamamladığı Doktora çalışmasında, uzun zincirli yağ asitlerinin siyano, hidrazid, aminopiridin, izoksazalin, ester, vb. türevlerini hazırlayarak

bunların kimyasal yapılarını karakterize etmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin mineral yağ ortamında metaller üzerine korozyon etkilerini inceleyerek, değerlendirmelerde bulunmuştur.

(Kramer, 1996) yılında yaptıkları çalışmada maleik anhidrit ile etilvinileter kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri kopolimeri N-alkilaminlerle THF ve 60^{o}C'de modifiye ederek maleik anhidrit halkalarının bazılarını açmışlardır.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup, Metakroil klorür, n-Bütilamin, n-Oktilamin, Dodesilamin ve 1-Hekzadesilamin Acros, AIBN Fluka, Maleik Anhidrit, Diklormetan, Aseton, Kloroform, n-Hekzan, Hidroklorik asit, Sülfürik asit, Sodyum sülfat, Trietilamin, 1,4-Dioksan ve Etilasetat Merck firmalarından temin edilmiştir.

Monomer sentezinde kullanılan metakroilklorür, bütilamin, oktilamin, dodesilamin ve hegzadesilamin için herhangi bir saflaştırma işlemi kullanılmamıştır. Maleik anhidrit kloroformda çözülüp tekrar kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

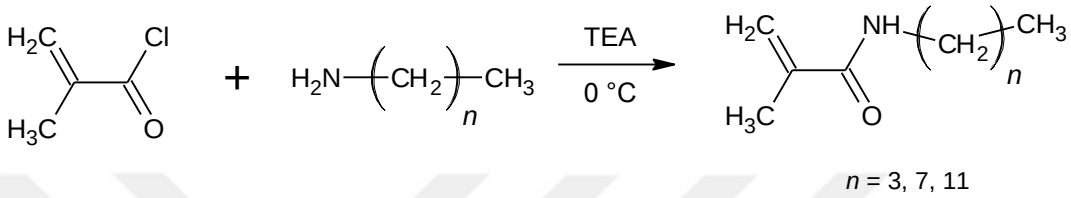
4.2. Kullanılan Aletler

- IR-Spektrofotometresi: Mattson 1000 Atiunicam SERIES FT-IR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- NMR Spektrometresi: Bruker 400-MHz Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- PH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen-Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA
- Erime Noktası Tayin Cihazı: Stuars SMP3 melting point, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. n-Alkilmetakrilamid Sentezi (Monomer Sentezi)

Metakroil klorürün, trietilamin katalizörlüğünde -10 ^{o}C'de n-alkilamin türevleriyle yapmış olduğu reaksiyon sonucu n-alkilmetakrilamid sentezi gerçekleştirilmiştir (Ritter, 2003; Sun ve ark., 2007; Öztürk, 2013).



Şekil 5.1. n-Alkilmetakrilamid sentez şeması

a) n-Bütilmetakrilamit Sentezi

Manyetik karıştırıcı üzerindeki tuz-buz banyosundaki iki boyunlu balon jojeye 0,0199 mol n-bütilamin, 65 ml diklormetan ve 0,0666 mol trietilamin ilave edilir. Deney azot gazı ortamında olduğu için balon jojenin üst kısmına damlatma hunisi takılır. Diğer yan kısmına azot gazı düzeneği ayarlanılır. Damlatma hunisine şırıngayla 0,0199 mol metakroilklorür ve 15 ml diklormetan ilave edilir. Damlatma hunisinin musluğu açılarak 1 saatte damlatılır. Damlatma işlemi bittikten sonra 20 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen çözelti 150 ml diklormetan ve 100 ml saf su eklenilerek ekstraksiyon yapıldı. Sonra 100ml 2M HCl çözeltisiyle 2 kere ve ardından 100 ml saf su ile 2 kere yıkanır. Çözeltiye Na_2SO_4 ilave edilerek kurutulur. Evarapatörde diklormetan uzaklaştırılır.

b) n-Oktilmetakrilamit Sentezi

Manyetik karıştırıcı üzerindeki tuz-buz banyosundaki iki boyunlu balon jojeye 0,0307 mol n-oktilamin, 65 ml diklormetan ve 0,1023 mol trietilamin ilave edilir. Deney azot gazı ortamında olduğu için balon jojenin üst kısmına damlatma hunisi takılır. Diğer yan kısmına azot gazı düzeneği ayarlanılır. Damlatma hunisine şırıngayla 0,0307 mol metakroilklorür ve 15 ml diklormetan ilave edilir. Damlatma hunisinin

musluğu açılarak 1 saatte damlatılır. Damlatma işlemi bittikten sonra 20 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen çözelti 150 ml diklormetan ve 100 ml saf su eklenilerek ekstraksiyon yapıldı. Sonra 100ml 2M HCl çözeltisiyle 2 kere ve ardından 100 ml saf su ile 2 kere yıkanır. Çözeltiye Na_2SO_4 ilave edilerek kurutulur. Evarapatörde diklormetan uzaklaştırılır.

c) n-Dodesilmetakrilamit Sentezi

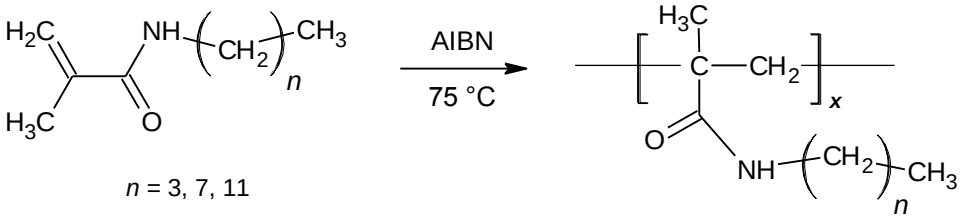
Manyetik karıştırıcı üzerindeki tuz-buz banyosundaki iki boyunlu balon jojeye 0,0171 mol n-dodesilamin, 50 ml diklormetan ve 0,0205 mol trietilamin ilave edilir. Deney azot gazı ortamında olduğu için balon jojenin üst kısmına damlatma hunisi takılır. Diğer yan kısmına azot gazı düzeneği ayarlanılır. Damlatma hunisine şırıngayla 0,0205 mol metakroilklorür ve 15 ml diklormetan ilave edilir. Damlatma hunisinin musluğu açılarak 3 saatte damlatılır. Damlatma işlemi bittikten sonra 20 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen çözelti 150ml diklormetan ve 100 ml saf su eklenilerek ekstraksiyon yapıldı. Sonra 100ml 2M HCl çözeltisiyle 2 kere ardından 150 ml 1M NaOH çözeltisiyle 2 kere ve en son olarak 100 ml saf su ile 2 kere yıkanır. Çözeltiye Na_2SO_4 ilave edilerek kurutulur. Evarapatörde diklormetan uzaklaştırılır.

d) n-Hekzadesilmetakrilamit Sentezi

Manyetik karıştırıcı üzerindeki tuz-buz banyosundaki iki boyunlu balon jojeye 0,0205 mol n-hekzadesilamin, 65 ml diklormetan ve 0,0683 mol trietilamin ilave edilir. Deney azot gazı ortamında olduğu için balon jojenin üst kısmına damlatma hunisi takılır. Diğer yan kısmına azot gazı düzeneği ayarlanılır. Damlatma hunisine şırıngayla 0,0205 mol metakroilklorür ve 15 ml diklormetan ilave edilir. Damlatma hunisinin musluğu açılarak 1 saatte damlatılır. Damlatma işlemi bittikten sonra 20 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen çözelti 150 ml diklormetan ve 100 ml saf su eklenilerek ekstraksiyon yapıldı. Sonra 100 ml 2M HCl çözeltisiyle 2 kere ve ardından 100 ml saf su ile 2 kere yıkanır. Çözeltiye Na_2SO_4 ilave edilerek kurutulur. Evarapatörde diklormetan uzaklaştırılır.

5.2. Homopolimer ve Kopolimer Sentezi

5.2.1. Homopolimerlerin Sentezi: Sentezlenen N-alkilmetakrilamid monomerlerin homopolimer sentezi ve reaksiyon şartları aşağıdaki tabloda verilmiştir (Sun ve ark., 2007).



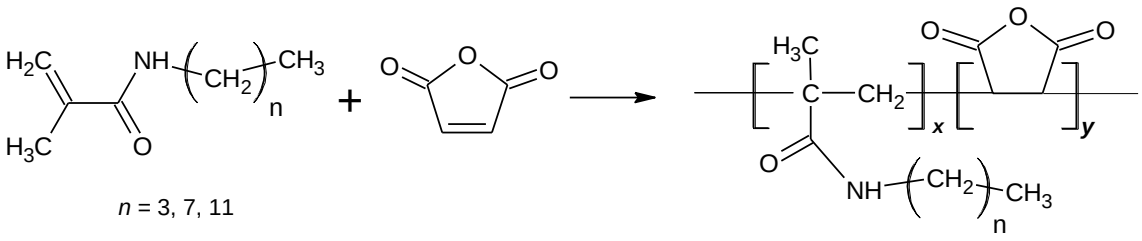
Şekil 5.2. Homopolimer sentez şeması

Manyetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosu içerisindeki iki boyunlu balon jojeye n (Tablo 5.1.) mol monomer, %1 mol AIBN ve 5-30 ml arasında DMF ilave edilir. Deney 75-90ºC sıcaklık altında gerçekleştiği için geri soğutucu düzeneği ve azot gazı ortamında olduğu için balon jojenin diğer yan kısmına azot gazı düzeneği ayarlanılır. Ayrıca geri soğutucunun uç kısmına hava tutucu takılır. Reaksiyon ısısına gelince 24 ile 56 saat arasında reaksiyon ısısında karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra buzlu suyun içerisine dökülür ve su bulanıklaşır. İçerisine DCM eklenir ve ekstraksiyon yapılır. Çözeltiye Na_2SO_4 ilave edilerek kurutulur. Evarapatörde diklormetan uzaklaştırılır. Sentezlenen homopolimeri saflaştırmak için çözücü yöntemiyle saflaştırılıp, FT-IR sonucuna bakılarak monomerin kalmadığı tespit edildi. Aşağıda belirtilen şartlar verim bakımından yüksektir. Aynı şartlarda alındığı zaman ya ortamda monomerin kaldığı ya da sterik etkiden dolayı verim azlığı gerçekleşmiştir.

Homopolimer	Monomer (Mol)	AIBN (Mol)	Çözücü (Cinsi/ml)	Süre (Saat)	Sıcaklık (ºC)
Poli(N-bütilmetakrilamid)	0,0126	% 1	DMF/20ml	24	90
Poli(N-oktilmetakrilamid)	0,0298	% 1	DMF/30ml	24	85
Poli(N-dodesilmetakrilamid)	0,0256	% 1	DMF/20ml	48	85
Poli(N-hekzadesilmetakrilamid)	$3{,}23x10^{-3}$	% 1	DMF/5ml	56	75

Tablo 5.1. Homopolimerlerin sentez koşulları

5.2.2. Kopolimerlerin Sentezi: Sentezlenen N-alkilmetakrilamid monomerlerin maleik anhidrit ile kopolimer sentezleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Dutta ve ark., 2009; Hashidzume ve ark., 2011; Okudan, 2012).



Şekil 5.3. Kopolimer sentez şeması

Manyetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosu içerisindeki iki boyunlu balon jojeye değişik yüzdelerde N-alkilmetakrilamid monomeri ve maleik anhidrit monomeri, %1 mol AIBN ve 20-40 ml arasında dioxane ilave edilir. Deney 85-90^{o}C sıcaklık altında gerçekleştiği için geri soğutucu düzeneği ve azot gazı ortamında olduğu için balon jojenin diğer yan kısmına azot gazı düzeneği ayarlanılır. Ayrıca geri soğutucunun uç kısmına hava tutucu takılır. Reaksiyon ısısına gelince 48 saat reaksiyon ısısında karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra buzlu suyun içerisine dökülür ve çökmesi sağlanır. İçerisine DCM eklenir ve ekstraksiyon yapılır. Çözeltiye Na_2SO_4 ilave edilerek kurutulur. Evarapatörde diklormetan uzaklaştırılır. Sentezlenen kopolimeri saflaştırmak için çözücü yöntemiyle saflaştırılıp, FT-IR sonucuna bakılarak monomerin ve homopolimerin kalmadığı tespit edildi. Aşağıda belirtilen şartlar verim bakımından yüksektir. Aynı şartlarda alındığı zaman ya ortamda monomerin kaldığı ya da sterik etkiden dolayı verim azlığı gerçekleşmiştir.

Kopolimer	Monomer (Mol)	Maleik Anhidrit (Mol)	AIBN (Mol)	Çözücü (Cinsi/ml)	Süre (Saat)	Sıcaklık (^{o}C)
Poli(N-bütilmetakrilamid-co-maleikanhidrit)	0,0236 (%50)	0,0236 (%50)	% 1	Dioxane / 20ml	48	90
Poli(N-oktilmetakrilamid-co-maleikanhidrit)	0,0125 (%30)	0,0292 (%70)	% 1	Dioxane / 20ml	48	85
Poli(N-dodesilmetakrilamid-co-maleikanhidrit)	0,0156 (%40)	0,0234 (%60)	% 1	Dioxane / 40ml	48	85

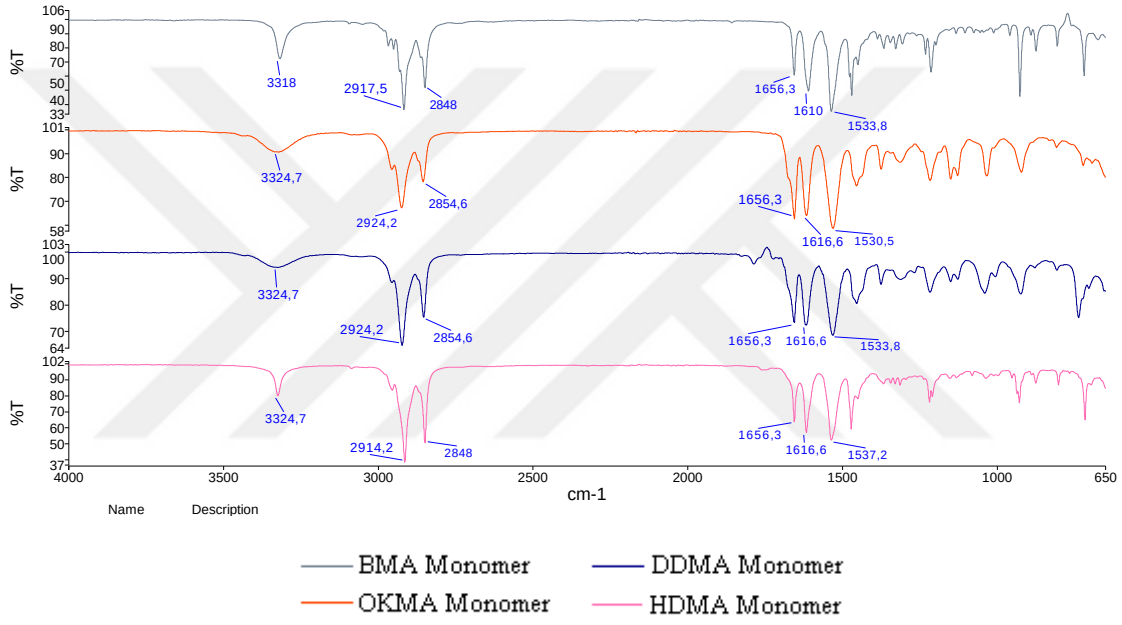
Tablo 5.2. Kopolimerlerin sentez koşulları

5.3. Homopolimer ve Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Elde edilen homopolimer ve kopolimer türevlerin sentezlenmesinden sonra yapı tayini ve karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır.

5.3.1. FT-IR Sonuçları

Metakroilklorür ile bütilamin, oktilamin, dodesilamin ve heksadesilaminin reaksiyonu sonucu monomer sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen monomerlerin FT-IR ölçümü alınmış olup, reaksiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir (Onder, 2012).



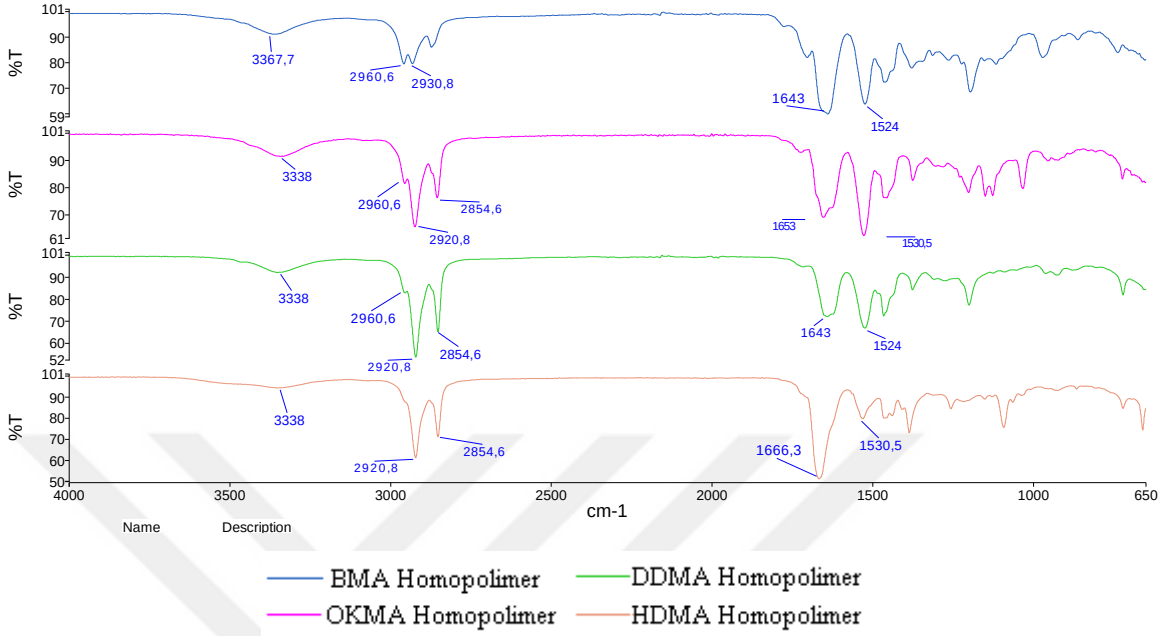
Grafik 5.1. Sentezi gerçekleştirilen monomerlerin FT-IR sonuçları

Monomer	NH Gerilmesi (cm^{-1})	Alifatik Gerilmesi (cm^{-1})	C=O Gerilmesi (cm^{-1})	C=C (cm^{-1})	C-NH Gerilmesi (cm^{-1})
BMA	3318	2917	1656	1610	1533
OKMA	3324	2924	1656	1616	1530
DDMA	3324	2924	1656	1616	1533

Tablo 5.3. Monomerlerin FT-IR değerlerinin ayrıntılı incelenmesi

Yapılan FT-IR sonucunda NH gerilme piki üç monomerde gözlenmiştir. Bu pikin çıkması ve ayrıca çifte bağın (C=C) gözlenmesi monomerin gerçekleştiğini göstermektedir.

Monomerlerin homopolimer türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen homopolimerlerin FT-IR ölçümü alınmış olup, reaksiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir.



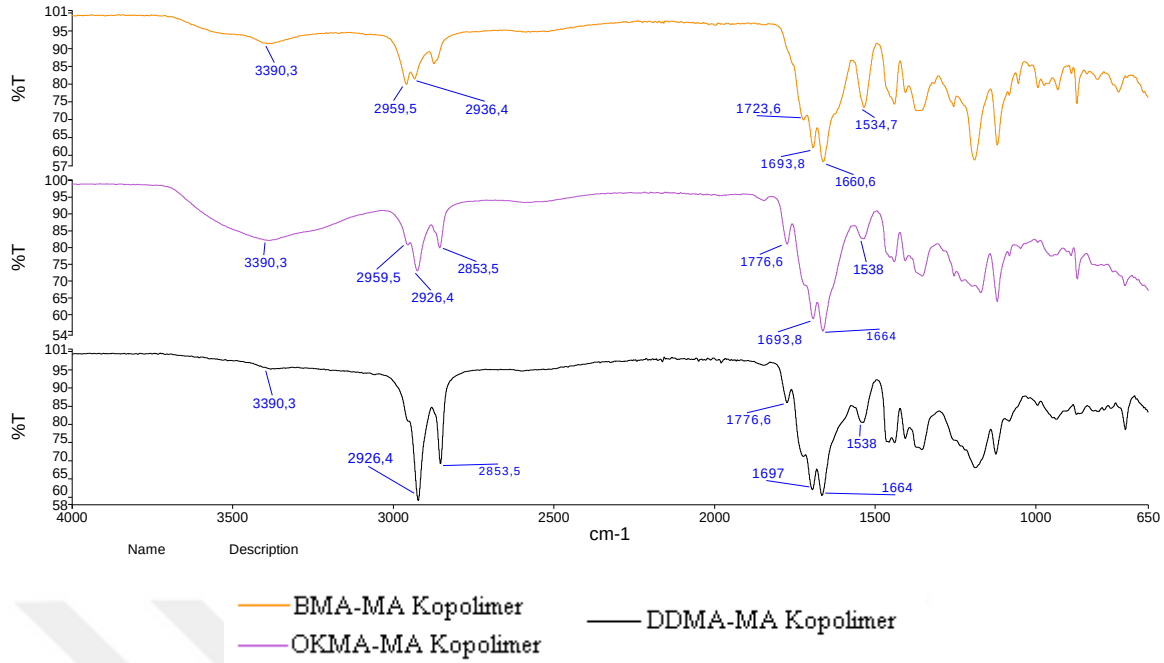
Grafik 5.2. Sentezi gerçekleştirilen homopolimerlerin FT-IR sonuçları

Homopolimer	NH Gerilmesi (cm^{-1})	Alifatik Gerilmesi (cm^{-1})	C=O Gerilmesi (cm^{-1})	C-NH Gerilmesi (cm^{-1})
BMA	3367	2960	1643	1524
OKMA	3338	2960	1663	1530
DDMA	3338	2960	1643	1524

Tablo 5.4. Homopomerlerin FT-IR değerlerinin ayrıntılı incelenmesi

FT-IR sonucunda 1610 cm^{-1} de gözlenen çifte bağ (C=C) piki kaybolduğu için homopolimerin gerçekleştiği ve içinde reaksiyona girmemiş monomerin kalmadığı gözlenmiştir.

Sentezlenen N-bütilmetakrilamid (BMA), N-oktilmetakrilamid (OKMA) ve N-dodesilmetakrilamid (DDMA) monomerlerin maleik anhidrit (MA) ile kopolimer türevleri sentezlenmiştir.



Grafik 5.3. Sentezi gerçekleştirilen kopolimerlerin FT-IR sonuçları

Kopolimer	NH Gerilmesi (cm^{-1})	Alifatik Gerilmesi (cm^{-1})	C=O Gerilmesi (cm^{-1})	C=O Gerilmesi (cm^{-1}) (MA)	C-NH Gerilmesi (cm^{-1})
BMA-MA	3390	2959	1660	1723-1693	1534
OKMA-MA	3390	2959	1664	1776-1693	1538
DDMA-MA	3390	2926	1664	1716-1697	1538

Tablo 5.5. Kopomerlerin FT-IR değerlerinin ayrıntılı incelenmesi

Sentezlenen kopolimerin FT-IR sonucunda 1610 cm^{-1} de gözlenen çifte bağın kaybolduğu ve maleik anhidrite ait 2 adet C=O gerilme pikinin gözlenmesi reaksiyonun gerçekleştiğini ve içinde reaksiyona girmemiş monomerin kalmadığını göstermiştir.

5.3.2. **Molekül Ağırlığı Ölçümü** (Vizkozimetrik metot)

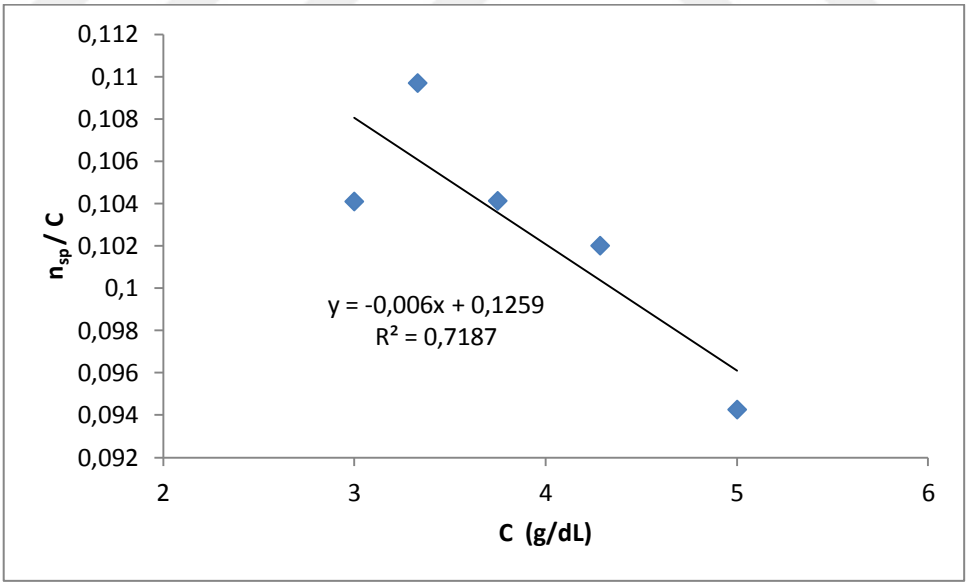
Polimer çözeltilerinin vizkozitesi hem konsantrasyonla hem de ortalama molekül ağırlığının artmasıyla orantılı olarak artmaktadır. Polimerler çok yüksek molekül ağırlıklı moleküller olduğundan çok seyreltik çözeltileri bile yüksek bir vizkoziteye sahiptir. Bu durumda vizkoziteyi en çok etkileyen faktör zincir uzunlukları yani molekül ağırlığıdır. Bir polimerin intrinsik vizkozite değerleri polimerin mol kütlesi hakkında bilgi verebilir. Eğer intrinsik vizkozite değeri düşük olursa polimerin mol

kütleside düşük olduğunu, eğer intrinsik vizkozite değeri yüksek olursa polimerin mol kütlesinin yüksek olduğunu gösterir.

Bu çalışmada Ubbelohde vizkozimetre kullanılmıştır. Polimerin derişimi 0,8-1,0 g/dL aralığında değişik konsantrasyonlarda seçilmiş olup, ölçümler 30°C sabit sıcaklıkta su banyosunda yapılmıştır. Aşağıda poli(bütilmetarilamid)'in Mark-Hauwink denklemine göre hesaplanmış olup, diğer polimerlerin ölçüm sonuçları tabloda verilmiştir (Kurbanova, 1996). (30°C Kloroformda K=0,0000108; α=0,79)

	C	t	N	n_{sp}	n_{sp}/C
1-	5	6,624	1,4713	0,4713	0,094269
2-	4,2857	6,47	1,4371	0,4371	0,101999
3-	3,75	6,26	1,3905	0,3905	0,104131
4-	3,33	6,148	1,3656	0,3656	0,109696
5-	3	5,908	1,3123	0,3123	0,104102
	t_0	4,502			

Tablo 5.6. Poli(bütilmetakrilamid)'in Mark-Hauwink denklemine göre ölçülen değerler



$y = -0,006x + 0,125$ $[n]=0,125$

Mark-Hauwink denklemine göre,

$$\log[n] = \log K + \alpha \log M_v$$

$$\log(0,125) = -4,9666 + 0,79 \log M_v$$

$$-0,9031 = -4,9666 + 0,79 \log M_v$$

$4{,}0635=0{,}79\log M_v$

$\log M_v=5{,}1437$

$M_v=139219{,}48$

	BMA	BMA-MA	OKMA	OKMA-MA	DDMA	DDMA-MA	HDMA
M_V	139219,48	19056,45	22855,99	5688,53	19075,35	2568,47	7293,78

Tablo 5.7. Sentezlenen polimerlerin M_v değerleri

5.3.3. Polimerlerin Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) Ölçümü

Sentezlenen OKMA-MA'in KEY değerinin hesaplama işlemi aşağıda verilmiş olup, diğer polimerlerinin Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) değerleri tabloda belirtilmiştir.

- $\delta_{üst}$ değeri,

0.05g OKMA-MA 5 ml THF çözündü. Saf su ile titrasyon yapıldı. Sonra bulanıklık oluşunca titrasyon bitti.

$V_{sarfiyat}$ =32,0-29,4= 2,6 ml

	d	M_A	KEY
THF	0,889	72,11	9,1
Su	1	18	23,53

d_{THF} = m/v m_{THF} = 0,889 g/ml *5ml=4,445g n_{THF} = 0,0616

d_{Su} = m/v m_{Su} = 1 g/ml * 2,6ml= 2,6g n_{Su} =0,1444

n_{Toplam} = 0,2060 $x_{THF} = (n_{THF}/(n_{THF} + n_{Su}))$ = 0,2990 x_{Su} = 1-0,2990 = 0,7010

$V_{THF} = M_A/d$ = 72,11/0,889 = 81,11ml

$V_{Su} = M_A/d$ = 18/1= 18 ml

$$\delta üst = \frac{\mathrm{VTHF} * \mathrm{xTHF} * \delta\mathrm{THF} + \mathrm{VSu} * \mathrm{xSu} * \delta\mathrm{Su}}{\mathrm{VTHF} * \mathrm{xTHF} + \mathrm{VSu} * \mathrm{xSu}}$$

$$\delta üst = \frac{81{,}11 * 0{,}299 * 9{,}1 + 18 * 0{,}701 * 23{,}53}{81{,}11 * 0{,}299 + 18 * 0{,}701}$$

$$\delta üst = \frac{517{,}59}{36{,}87} = 14{,}04\ (\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{cm}^3})^{1/2}$$

- δ_{alt} değeri,

0.05g OKMA-MA 5 ml THF çözündü. Hekzan ile titrasyon yapıldı. Sonra bulanıklık oluşunca titrasyon bitti.

$$V_{sarfiyat} = 22,8ml$$

	d	M_A	KEY
THF	0,889	72,11	9,1
Hekzan	0,661	86,16	7,27

$$d_{THF} = m/v \quad m_{THF} = 0,889\ g/ml * 5ml = 4,445g \quad n_{THF} = 0,0616$$

$$d_{Su} = m/v \quad m_{Su} = 0,661\ g/ml * 22,8ml = 15,071g \quad n_{Su} = 0,1749$$

$$n_{Toplam} = 0,2365 \quad x_{THF} = (n_{THF}/(n_{THF} + n_{Su})) = 0,2605 \quad x_{Su} = 1-0,2605 = 0,7395$$

$$V_{THF} = M_A/d = 72,11/0,889 = 81,11ml$$

$$V_{Su} = M_A/d = 86,18/0,661 = 130,38\ ml$$

$$\delta alt = \frac{VTHF * xTHF * \delta THF + VSu * xSu * \delta Su}{VTHF * xTHF + VSu * xSu}$$

$$\delta alt = \frac{81,11 * 0,2605 * 9,1 + 130,38 * 0,7395 * 7,27}{81,11 * 0,2605 + 130,38 * 0,7395}$$

$$\delta alt = \frac{893,22}{117,55} = 7,6\ (\frac{cal}{cm^3})^{1/2}$$

- $\delta_{polimer}$ değeri,

$$\delta polimer = (\frac{\delta alt + \delta üst}{2})$$

$$\delta polimer = \left(\frac{7,6 + 14,04}{2}\right) = 10,82\ (\frac{cal}{cm^3})^{1/2}$$

	BMA	BMA-MA	OKMA	OKMA-MA	DDMA	DDMA-MA
$\delta_{üst}$	13,23	14,16	13,22	14,04	13,07	13,89
δ_{alt}	8,05	8,03	7,42	7,6	7,12	7,18
$\delta_{polimer}$	10,64	11,09	10,32	10,82	10,095	10,535

Tablo 5.8. Polimerlerin Kohezif Enerji Yoğunluğu (KEY) değerleri

5.3.4. Kopolimerlerde Maleik Anhidrit (MA) Tayini

Sentezlenen BMA-MA, OKMA-MA ve DDMA-MA kopolimerlerinin içerdiği % Maleik Anhidrit (% MA); Asit sayısı tayini, FT-IR molar franksiyon ve NMR yöntemi kullanılarak, tespit edilmiş olup, reaksiyona konulan yüzdeye yakın değerler çıkmıştır.

		Reaksiyon (%)	FT-IR (%)	NMR (%)	Asit Sayısı (%)
BMA-MA	BMA	50	44,128	42,37	
	MA	50	55,873	57,63	55,37
OKMA-MA	OKMA	30	35,85	33,11	
	MA	70	64,15	66,89	67,85
DDMA-MA	DDMA	40	42,13		
	MA	60	57,87		56,09

Tablo 5.9. Sentezlenen kopolimerlerin farklı yöntemlerle belirlenen %MA miktarı

5.3.4.1. Asit Sayısı Tayini

Bu yöntemde kopolimerin yapısında bulunan maleik anhridin -COOH gibi analizi yapılabilecek son gruplar taşıyan içermesinden dolayı asit sayısı tayini yapılmıştır.

Asit sayısı, 1 g polimerle etkileşebilen potasyum hidroksitin mg cinsinden değeri olarak tanımlanmaktadır. Asit sayısının belirlenmesi için geri titrasyon yöntemi kullanılmıştır. 0,15 g polimer 20 ml dioxane çözülür ve üzerine 20ml $KOH_{(metanol)}$ eklenir ve 3saat 70-80ºC de ısıtılır. Reaksiyona girmemiş KOH miktarı geri titrasyon ile tespit edilir. Deneyde ayarlı 0,1025N HCl ve ayarlı 0,0949N KOH $_{(metanollü)}$ çözeltileri kullanılmıştır.

$$Asit\ Sayısı = \frac{56{,}1\ x\ (N_{KOH}\ x\ V_{KOH} - N_{HCl}\ x\ V_{HCl})}{m_{polimer}}$$

$$\%\ Maleik\ Anhidrit\ (\%MA) = \frac{Asit\ Sayısı\ x\ 98}{2\ x\ 561}$$

		Bileşimi	Polimer Miktarı (g)	Eklenen KOH (ml)	Harcanan HCl (g)	Asit Sayısı	% MA
BMA-MA	% BMA	50	0,144	30	11,9	633,95	55,37
	% MA	50					
OKMA-MA	% OKMA	30	0,156	30	6,7	776,86	67,85
	% MA	70					
DDMA-MA	% DDMA	40	0,152	30	10,8	642,20	56,09
	% MA	60					

5.3.4.2. FT-IR Molar Franksiyon Yöntemiyle

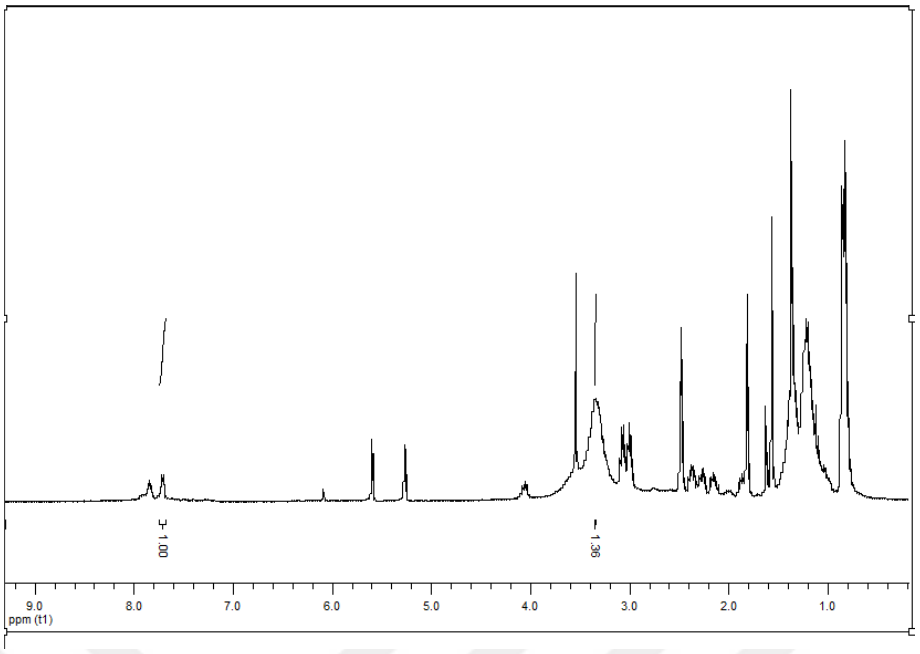
Yöntemde sentezlediğimiz kopolimerin yapısındaki monomerlerin %'sini belirleyerek reaksiyona giren Maleik Anhidrit miktarını tespit etmektir. Bu yüzden kopolimerlerin FT-IR alınıp kopolimeri oluşturan monomerlere ait birer pik seçilir ve bu piklerin absorbansları tespit edilir (Czechowska-Biskup, 2012). Aşağıdaki formül yardımıyla % MA hesaplanır.

$$\% F = \frac{(\frac{A_{F1}}{MA_{F1}})}{[(\frac{A_{F1}}{MA_{F1}}) + (\frac{A_{F2}}{MA_{F2}})]} x\ 100$$

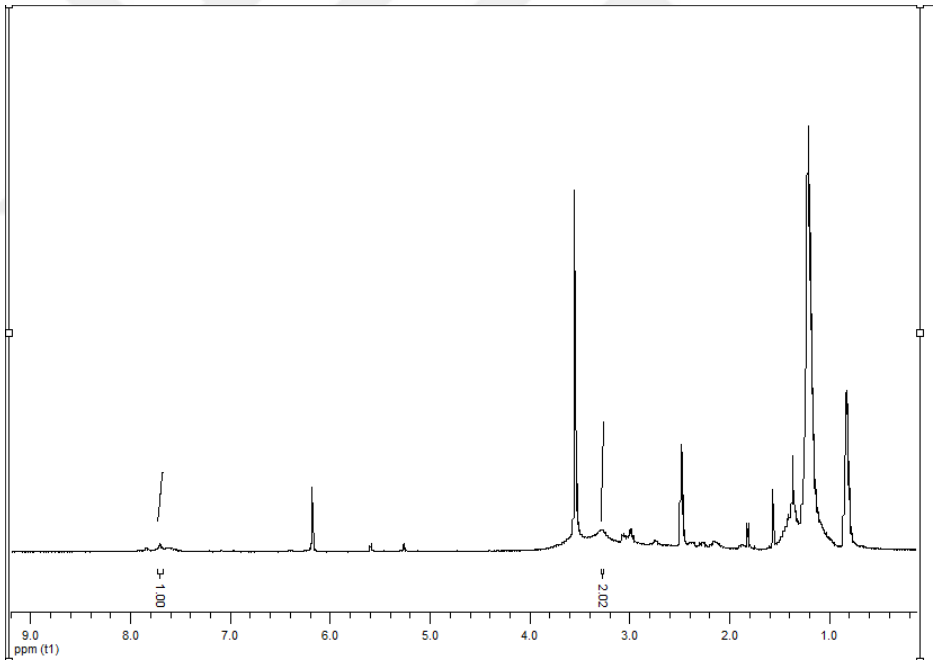
		Molekül Ağırlığı	Absorbans	% F
BMA-MA	BMA	141,218 g/mol	0,2359	44,128
	MA	98,057 g/mol	0,2074	55,873
OKMA-MA	OKMA	197,318 g/mol	0,2592	35,85
	MA	98,057 g/mol	0,2305	64,15
DDMA-MA	DDMA	253,42 g/mol	0,348	42,13
	MA	98,057 g/mol	0,185	57,87

5.3.4.3. NMR Yöntemiyle

BMA-MA için BMA ait olduğu bilinen bir pikin integrasyonu 1 olarak kabul edilip MA ait olan 3 ve 4 arasında çıkması gereken pikin integrasyonu hesaplanır.



OKMA-MA için OKMA ait olduğu bilinen bir pikin integrasyonu 1 olarak kabul edilip MA ait olan pikin integrasyonu hesaplanır.



$$\% \text{ H} = \frac{\text{HA}}{\text{HA} + \text{HB}} \text{ x } 100$$

	H	**%**		**H**	**%**
BMA	**1**	**42,37**	**OKMA**	**1**	**33,11**
MA	**1,36**	**57,63**	**MA**	**2,02**	**66,89**

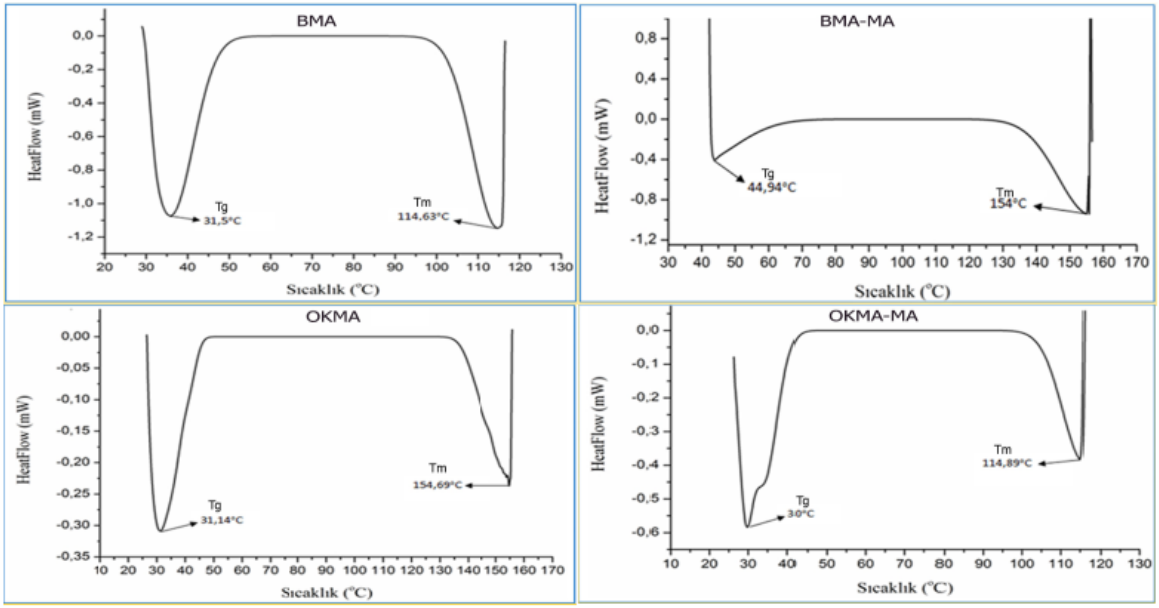
5.3.5. Polimerlerin DSC Analizi

Diferansiyel Scanning Kalorimetrede (DSC) de örnek ve referansın sıcaklıkları düzenli bir hızla artırılır, ancak her ikisinin sıcaklığının ayni olması için örnek veya referansa dışardan gereken miktarda ısı ilavesi yapılır. İlave edilen ısı (kaydedilir), örnekte oluşan endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucu kaybedilen veya kazanılan ısıyı karşılar. Diferansiyel scanning kalorimetrede ısıtıcılar örnek ve referans kaplarının çok yakınına yerleştirilmiştir. Termokuplar bir sıcaklık farkı algıladığında, örnek ve referansdan soğuk olanın sıcaklığı diğeri ile ayni seviyeye gelecek miktarda ısı verilir. Isıtma hızı örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir.

Polimer; Tg altındaki sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılgandır. Tg üzerinde ise esnek, bükülebilir ve zor kırılır bir yapıya geçer. Tanım olarak polimerlerde segmentel hareketlerin başladığı sıcaklıktır. Başka bir tanım, bir polimerde zincirlerin serbest olarak hareket edebileceği hacmin toplam hacme oranının 1/40 olduğu sıcaklıktır. Bu bir faz geçişi değildir. Sadece polimer zincirlerinin verilen ısıyı absorblayarak hareketlerini arttırmaya başladıkları bir geçiştir. Bu özellikten yararlanılarak, polimerin kristal yapısı hakkında bilgi edinilir.

Tm, kristalin yapıya ait endotermik bir faz geçişidir. Isı absorblanmasıyla, moleküller arasındaki Cohesive Kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbirlerinin üzerinden kaymaya başlar. Bu olay küçük moleküllü bileşiklerde sabit sıcaklıklarda gözlenirken, polimerlerde bir sıcaklık aralığında gözlenir. Bunun nedeni ise zincirler arasındaki etkileşimler, dolanmalar ve zincirlerin farklı uzunluklarda olmasıdır.

Sentezlenen BMA, BMA-MA, OKMA ve OKMA-MA polimerlerinin DSC ölçümü alınarak Tg ve Tm değerleri belirlenmiştir.

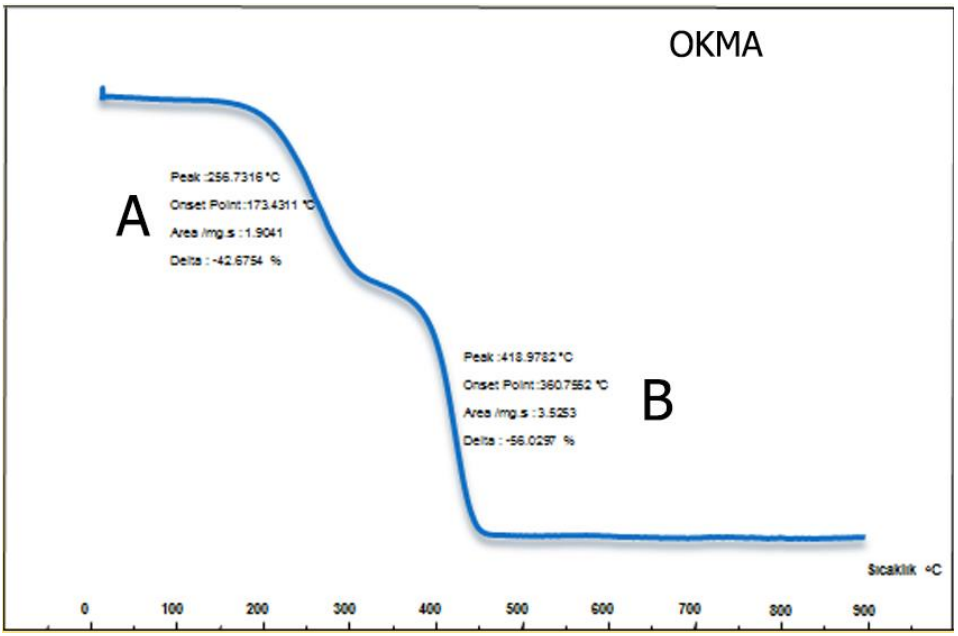


Tg; Camsı Geçiş Sıcaklığı Tm; Erime Sıcaklığı

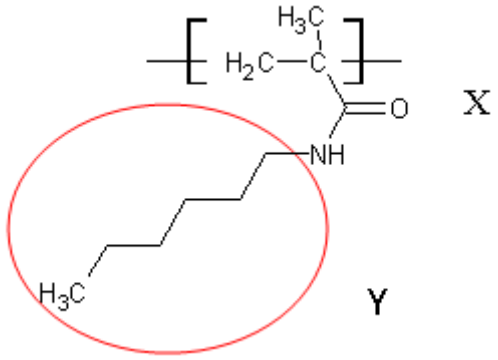
Yukarıdaki grafiklerde görüldüğü gibi BMA-MA kopolimerinin erime sıcaklığı moleküller arası etkileşimlerden dolayı BMA homopolimerinden yüksektir. OKMA homopolimerinin erime sıcaklığı yüksek olmasının nedeni ise OKMA-MA kopolimerine göre daha iyi istiflenmesidir.

5.3.6. Sentezlenen OKMA Polimerin TGA Analizi

Sentezlenen OKMA homopolimerinin TGA ölçümü alınmıştır (Sichina; Okudan, 1998).



	A			B		
	Tb (°C)	Tm (°C)	% Kütle Kaybı	Tb (°C)	Tm (°C)	% Kütle Kaybı
OKMA	173,43	256,73	42,67	360,75	418,98	56,03
Tb: Başlangıç Bozunma Sıcaklığı Tm: Maksimum Bozunma Sıcaklığı						

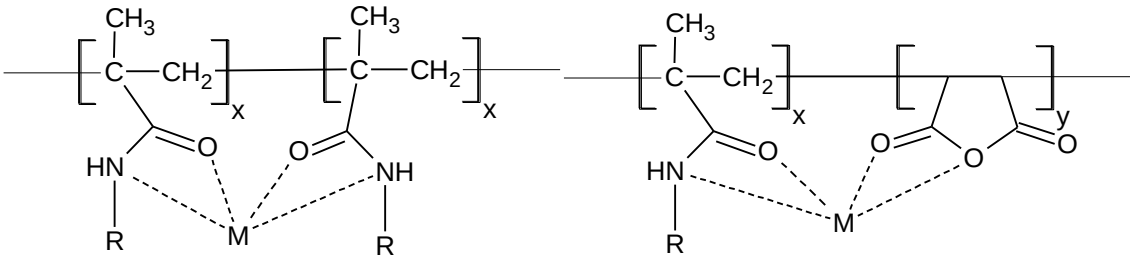


Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi polimerin bozunması yaklaşık % 100 gerçekleşmiştir. OKMA homopolimeri iki kısımda bozunma gerçekleşmiştir. A kısmında gerçekleşen bozunma formülde X ile gösterilen kısımda gerçekleşmiştir. B kısmında gerçekleşen bozunma ise formülde Y ile gösterilen kısımda gerçekleşmiştir. Böyle düşünmemizin sebebi formülün molekül ağırlığı 197 g/mol olup, X kısmı 84 g/mol; Y kısmı 113 g/mol'dür. Bunu aşağıdaki gibi oranlarsak X kısmı % 43, Y kısmı için % 57 olarak bulunmaktadır. Bu da tablodaki grafiklere yakındır. Ayrıca kopan düz karbon zincirlerin bozunması yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir.

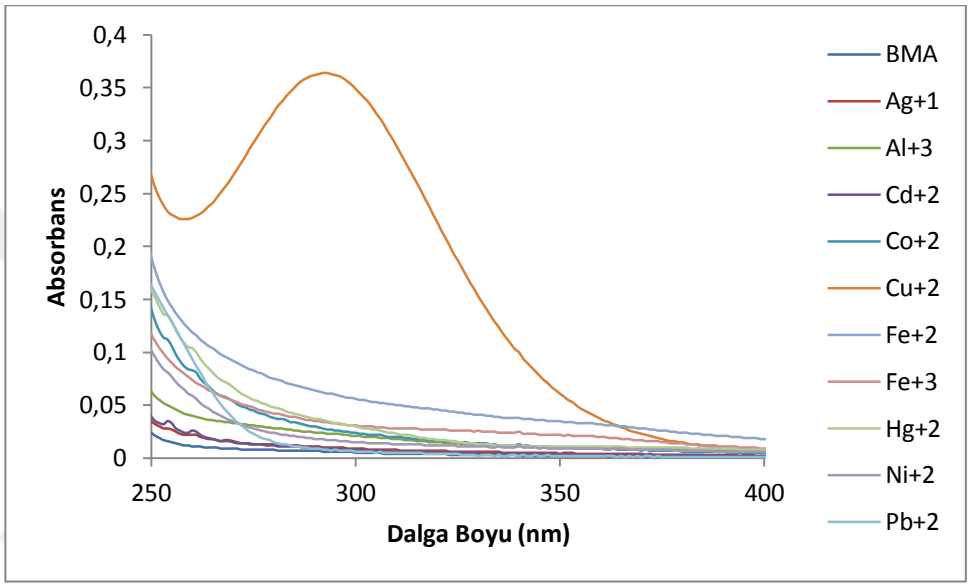
197 g/mol 84 g/mol
100 X
X = % 43

5.3.7. Polimerlerin UV Analizleri

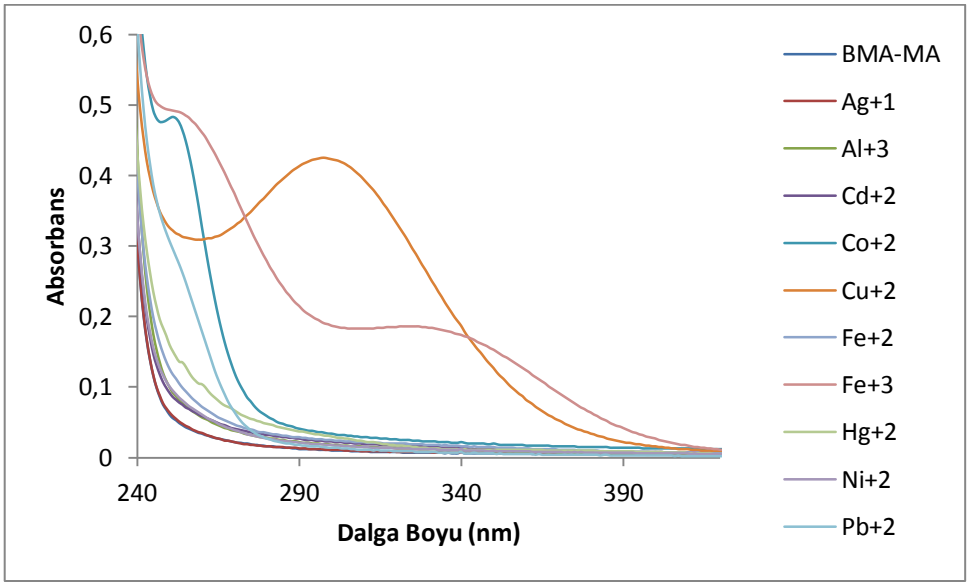
Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin UV özellikleri incelenmiştir (Gülpınar, 2010). Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi Cu^{+2} metali karbonil grubu ve azot üzerindeki ortaklaşmamış elektron tarafında tutunma gerçekleştirmiştir.



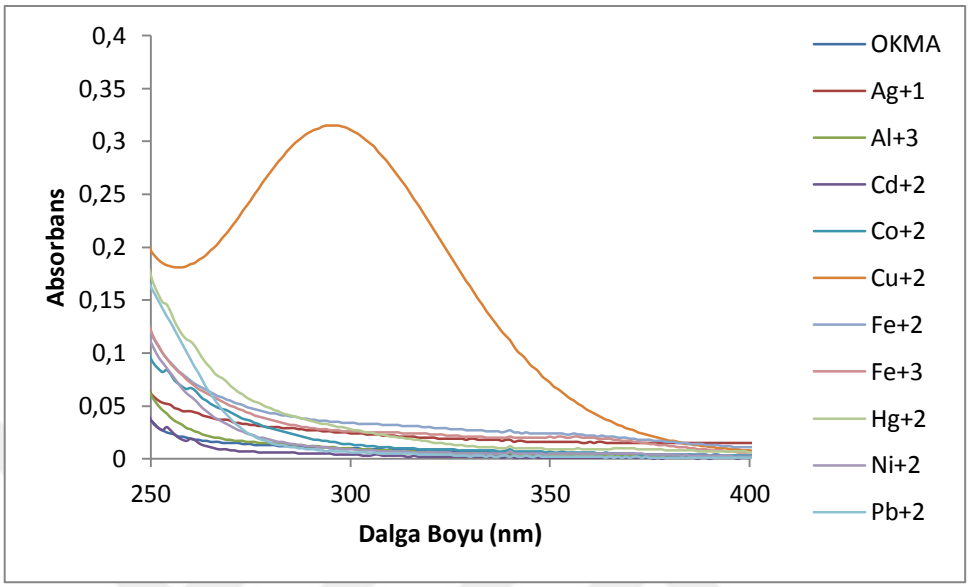
Sentezlenen BMA homopolimerinin UV ölçümü alınmıştır ve Cu^{+2} metaline karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir.



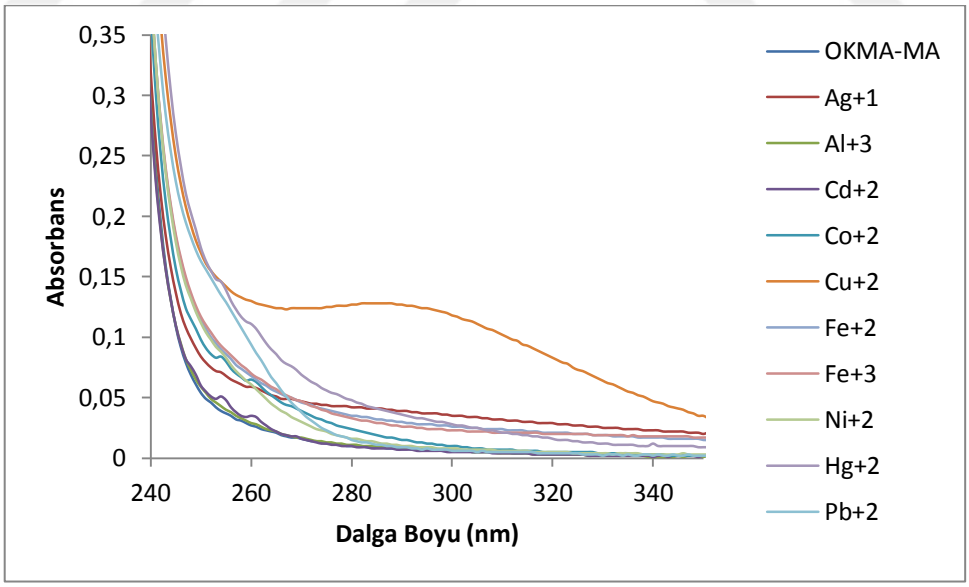
Sentezlenen BMA-MA kopolimerinin UV ölçümü alınmıştır ve Cu^{+2} ve Fe^{+3} metallerine karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir.



Sentezlenen OKMA homopolimerinin UV ölçümü alınmıştır ve Cu^{+2} metaline karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir.



Sentezlenen OKMA-MA kopolimerinin UV ölçümü alınmıştır ve Cu^{+2} metaline karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir.



5.3.8. Polimerlerin % Adezyon Kuvveti ve % Su Tutma Kapasitesi

Sentezlenen BMA, BMA-MA, OKMA ve OKMA-MA polimerlerinin ilk önce metal yüzeyine kaplanarak kalınlığının 120-150 µm olması sağlandı. Polimerle

kaplanan metaller ağırlığı tartıldı ve bir gün boyunca su içerisinde bekletildi. Sonra kurutularak ağırlığı tartıldı. Aşağıdaki formülle yüzde su tutması hesaplandı.

$$\% \text{ Su Tutma} = (M_{son} - M_{ilk}) \times 100$$

Kaplamanın Özellikleri						
	BMA	BMA-MA	OKMA	OKMA-MA	DDMA	DDMA-MA
% Su Tutma	0,14	0,25	0,12	0,54	0,08	0,56

Kopolimerlerin homopolimerlere göre % su tutma kapasitesinin yüksek olmasının nedeni maleik anhidritten gelen fazladan karbonil grubudur. OKMA-MA kopolimerinde maleik anhidrid miktarı %70 civarında olduğu için en yüksektir.

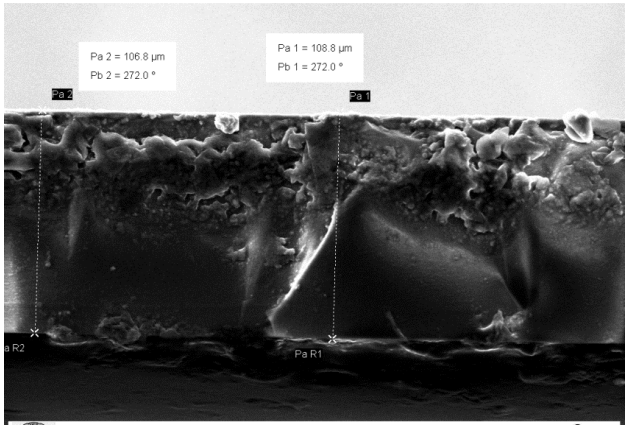
Polimerlerin % adezyon kuvvetinin incelenmesi için polimer kaplanan metallerin yüzeyine 1 mm kareler çizildi. Sonra metalin yüzeyine bant yapıştırılıp çekilerek yüzeydeki kareler sayıldı (Okudan, 1998; Sinan, 2013).

Kaplamanın Özellikleri						
	BMA	BMA-MA	OKMA	OKMA-MA	DDMA	DDMA-MA
% Adezyon Kuvveti	98	93	97	91	91	84

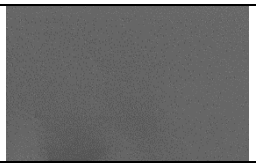
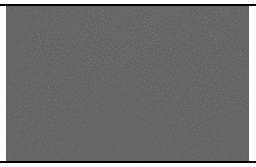
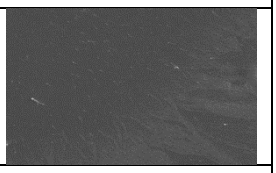
Yapılan ölçümlerde metalle kaplanan polimerlerin metal yüzeyine kuvvetli tutundukları tespit edilmiştir.

5.3.9. Korozyona Karşı Direncinin İncelenmesi

Sentezlenen polimerleri kloroformda çözüp, metal yüzeyine dökülür. Kloroformun uzaklaşmasıyla polimer metal yüzeyini kapladı. Metal yüzeyinin SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinde polimerin metal yüzeyine 100-150 μm kalınlığı arasında kaplandığı tespit edilmiştir (Öztürk, 2013).

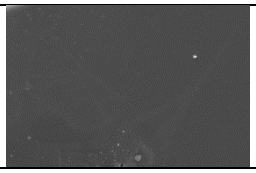
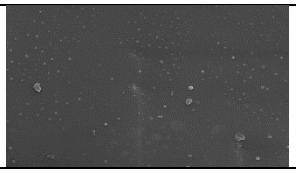
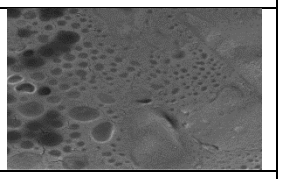


Polimerlerle kaplanan bu metaller 3 farklı ortama (%10'luk HCl, %10'luk NaOH ve %10'luk NaCl) daldırılıp sonuçları tabloda belirtilmiştir (Özkeçeci, 2006).

SEM	BMA	OKMA	DDMA
Kaplanmış Hali			
%10 NAOH	++++	+++	+++
%10 HCl	++++	++++	+++
%10 Tuzlu Su	++++	+++	+++

Çok Zayıf	Zayıf	Orta	İyi	Çok İyi
+	++	+++	++++	+++++

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi düşük karbonlu homopolimerlerin SEM görüntüsü daha pürüzsüzdür. Ayrıca bu üç farklı ortama dayanıklılıkları BMA'nın daha fazladır.

SEM	BMA-MA	OKMA-MA	DDMA-MA
Kaplanmış Hali			
%10 NAOH	+++	++++	++
%10 HCl	+++	++	++
%10 Tuzlu Su	+	+	+

Çok Zayıf	Zayıf	Orta	İyi	Çok İyi
+	++	+++	++++	+++++

Bu iki tabloda görüldüğü üzere kopolimerlerin homopolimerlere göre metal yüzeyinde daha pürüzlü bir yapıya sahip oldukları ve maleik anhidritten dolayı 3 farklı ortama dayanıklılıklarının azaldığı tespit edilmiştir.

6. SONUÇ VE YORUM

Sentezlenen N-alkilmetakrilamid monomerlerinin FT-IR sonucunda NH gerilme piki (3318-3324 cm^{-1}) üç monomerde gözlenmiştir. Bu pikin çıkması ve ayrıca çifte bağ pikinin (1610-1616 cm^{-1}) (C=C) gözlenmesi monomer sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen monomerlerin AIBN başlatıcısıyla reaksiyonu sonucunda oluşan ürünün FT-IR analiziyle (1610-1616 cm^{-1}) de gözlenen çifte bağ (C=C) pikinin kaybolmasıyla homopolimer olduğunu ve ürün içerisinde reaksiyona girmemiş monomerin kalmadığı tespit edilmiştir.

Ayrıca elde edilen monomerlerin maleik anhidritle reaksiyonu sonucunda oluşan ürünün FT-IR analiziyle maleik anhidrite ait iki adet C=O gerilme pikinin gözlenmesi ayrıca çifte bağ pikinin kaybolmasıyla kopolimerin gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Elde edilen kopolimerlerde, reaksiyona konulan monomer yüzdelerinin asit sayısı tayini, FT-IR Molar Franksiyon yöntemiyle ve NMR yöntemiyle elde edilen yüzdeyle tutarlılık gösterdiği gözlenmiştir. Bu yöntemler kopolimerlerin N-alkilmetakrilamid ve maleik anhiritin reaksiyona girme yüzdeleri hakkında bize bilgi vermiştir.

		Reaksiyon (%)	FT-IR (%)	NMR (%)	Asit Sayısı (%)
BMA-MA	BMA	50	44,128	42,37	
	MA	50	55,873	57,63	55,37
OKMA-MA	OKMA	30	35,85	33,11	
	MA	70	64,15	66,89	67,85
DDMA-MA	DDMA	40	42,13		
	MA	60	57,87		56,09

Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin vizkozimetrik yöntemle molekül ağırlığı tespit edilmiştir. Aşağıdaki tabloda görüldüğü gibi azota bağlı alkil grubunun uzaması homopolimer ve kopolimerlerin molekül ağırlığını düşürdüğü tespit edilmiştir. bunun nedeni uzun zincirli alkil grupları sterik engel yarattığı için homopolimer ve kopolimerin oluşması zorlaşıyor.

	BMA	BMA-MA	OKMA	OKMA-MA	DDMA	DDMA-MA
M_V	139219,48	19056,45	22855,99	5688,53	19075,35	2568,47

Homopolimerler ve kopolimerler kloroformda çözüp metal yüzeyine kaplanmıştır. Bu metallerin yüzeyleri SEM görüntüleriyle kalınlıklarının 100-150μm arasında değişmektedir. Kaplı olan metallerin adezyon ölçümlerinin sonucu polimerlerin metal yüzeyine iyi tutunduklarını göstermiştir. Ayrıca su tutma testi ile de kopolimerlerin daha fazla karbonil grubu içermeleri sebebiyle yüksek çıkmıştır. Bununla beraber kopolimer kaplamaların özellikle, homopolimer kaplamalara göre korozyona karşı gösterdikleri direnç daha azdır. Bunun sebebi kopolimerlerin yapısında bulunan maleik anhidrit grubunun asidik, bazik ve tuzlu su ortamında anhidrit grubunun kısmen hidroliz olması ile açıklanabilir.

Sentezlenen BMA ve OKMA homopolimerleri; BMA-MA ve OKMA-MA kopolimerleri Cu^{+2} karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Bu polimerlerin Cu^{+2} karşı duyarlılık göstermesi sensör özelliği gösterebileceğini ortaya çıkarmaktadır.

7. KAYNAKLAR

Basan, S., 2001, Polimer Kimyası, *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, p.

Czechowska-Biskup, R. J., D.; Rokita, B.; Ulański, P.; Rosiak, M. J., 2012, Determination Of Degree Of Deacetylation Of Chitosan - Comparision Of Methods, *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its ...* XVII, 5-20.

Çıtak, F., 2014, Gözenekli Poli(Stiren-Glisidil Metakrilat) Latekslerin Sentez, Karakterizasyon ve Uygulama Çalışmaları, Yüksek Lisans *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*.

Çoban, S., 2007, Polimer + NLO + ftalosiyanin yapıların lineer optiksel özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi.

Dutta, P., Dey, J., Ghosh, G. ve Nayak, R. R., 2009, Self-association and microenvironment of random amphiphilic copolymers of sodium N-acryloyl-l-valinate and N-dodecylacrylamide in aqueous solution, *Polymer*, 50 (6), 1516-1525.

Eker, A. A., 2009, Korozyon ve korozyon mekanizmaları. Yıldız Teknik Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü.

Erbil, M. T., T.; Yalçınkaya, S.; Yazıcı B.;, 2008, İletken Polimerler Yardımıyla Korozyonun Önlenmesi.

Gülpınar, A., 2010, Poli(Metil Vinil Eter-alt-Maleik Anhidrit) Kopolimerinin Geçiş Metali Komplekslerinin UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi Kullanılarak Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziantep Üniversitesi*.

Hashidzume, A., Matsuda, K., Sato, T. ve Morishima, Y., 2011, NMR and fluorescence studies of the self-association behavior of an amphiphilic polyanion bearing hydrocarbon and fluorocarbon hydrophobes, *Polymer*, 52 (7), 1546-1553.

Karaduman, A., 2014, Polimer İşleme Teknikleri, *PLASTİK VE YAPAY ELYAF TEKNOLOJİSİ*.

Kaya, M. S., 2011, Poli(Maleik Anhidrit-alt-Siklopenten)'in Sentezi ve Karakterizasyonu, *Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Kramer, M. C. S., J. R.; Hu, Y.; McCormick, C. L.;, 1996, Water-soluble copolymers: 66. Phase transfer studies of structural and environmental effects on domain organization in aqueous solutions of hydrophobically modified poly(sodium maleate-alt-ethyl vinyl ether)s, *Polymer*, 37 (20), 4539-4546.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Kara, H., , 1996, Polimer Kimyası-Deneyler ve Analizler, *S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayını*, p.

Li, T., Mitsuishi, M. ve Miyashita, T., 2004, Ultrathin polymer Langmuir–Blodgett films for microlithography, *Thin Solid Films*, 446 (1), 138-142.

Okudan, A., 1998, Blok polistirenin Katyonik Katalizörler Ortamında Maleik anhidritleKimyasal Modifikasyonu ve Kullanım Alanlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Okudan, A., Baktır, S., Sağdıç A. , 2012 Esterification Reaction of Polystyrene Modified with Maleic Anhydride in The Presence of Resin Catalyst, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 00 (No. 0), 1–11

Onder, I. L., Okudan, A., 2012, Functionalization of Polystyrene with Cyclic Anhydrides and their Spectroscopic, Adhesive and Corrosive Characterizations, *Internatıonal Polymer Processıng*, 27 (2), 270-276.

Özkeçeci, A., 2006, Yüksek Molekül Ağırlıklı Emülsiyon Polistirenin Açilasyon Reaksiyonu ve Fiziko-Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, *S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Öztürk, S., 2013, Korozyon İnhibitör Özelliği Gösterecek Amid Sınıfı Organik Bileşiklerin Sentezi, Doktora Tezi, *Uludağ Üniversitesi*, Bursa.

Ritter, H. B., S.S.; Stein, P., 2003, Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Two-Step Reaction to Aliphatic Poly(methacrylimide) Foams by Thermal Treatment of Copolymers Obtained from Cyclodextrin Complexes of tert Butyl Methacrylate and Various N-Alkyl Methacrylamides, *Macromolecules*, 36 (2), 318-322.

Saçak, M., 2012, Polimer Kimyası, *Gazi Kitapevi*, p.

Sichina, W. J., Characterization of Polymers Using TGA. Instruments, P.

Sinan, F., Okudan, A, 2013, Fractionation Effects of Polystyrene on Acylation Reaction and their Adhesive and Corrosive Properties, *Journal of Coatings Technology and Research*.

Sun, W., Bandmann, H. ve Schrader, T., 2007, A fluorescent polymeric heparin sensor, *Chemistry*, 13 (27), 7701-7707.

Xu, W. J., Li, T. S., Zeng, G. L., Zhang, S., Shang, W., Wu, Y. J. ve Miyashita, T., 2008, Studies on photolithography and photoreaction of copolymer containing naphthyl in ultrathin nanosheets induced by deep UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 194 (1), 97-104.

Yıldırım, A., 2009, Korozyon önleyici uzun zincir içerikli yeni organik bileşiklerin sentezi, Doktora Tezi, *U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hüseyin ÖZTÜRK
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Antalya – 08.08.1990
Telefon : 0555 837 56 71
Faks :
e-mail : huseyinozturk0742@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Çağlayan Lisesi, Kepez, ANTALYA	2007
Üniversite	:	Balıkesir Üniversitesi, BALIKESİR	2012
Yüksek Lisans	:		
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2012-….	**Akona Mustafa Akpınar Plastik**	**Üretim Müdürü**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

- Hüseyin Öztürk, İbrahim Karataş '*N-alkilmetakrilamit Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*' 2. Ulusak Organik Kimya Kongresi, 24-26 Eylül 2014, Bilkent Üniversitesi-Ankara, *P-129.*