

SS099

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ (ETİLEN TERAFTALAT) FİLMER  
ÜZERİNE AZOBİSİZOBÜTİRONİTRİL BAŞLATICI  
KULLANILARAK AKRİLAMİT İN AŞILANMASI**

Tezi Hazırlayan  
**Mehrad ROSTAMLOU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA – 1996**

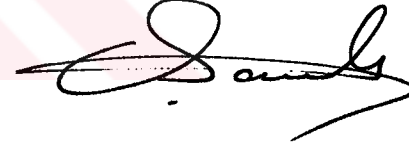
Bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onayla-  
rım.

H.İ. Ünal

Yard. Doç. Dr. Halil İbrahim ÜNAL  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda  
Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Oya ŞANLI



Üye : Yrd.Doç.Dr.H.İbrahim ÜNAL

H.İ. Ünal

Üye : Doç.Dr.Mehmet SAÇAK



Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım  
kurallarına uygundur.

Jüri Başkanı

**POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) FİLMLER  
ÜZERİNE AZOBİSİZOBÜTİRONİTRİL BAŞLATICI  
KULLANILARAK AKRİLAMİTİN AŞILANMASI**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Mehrad ROSTAMLOU**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÖZET**

Bu çalışmada akrilamit (AAm) monomeri, azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcı kullanılarak poli (etilen tereftalat), PET, filmlere aşılandı. Polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmeden önce filmler, 1, 1, 2, 2 tetra kloroetan (TCE) içerisinde 120 °C de 20 dakika süreyle şişirildi. Aşılama verimi üzerine yüzde şişmenin, sıcaklığın, polimerleşme süresinin, monomer ve başlatıcı derişimleri, film kalınlığının, monomer ve başlatıcı difüzyonlarının ve çeşitli metal tuzlarının etkileri araştırıldı. Aşılama veriminin, sıcaklık ve AIBN derişimleri artırıldığında önceleri arttığı, belirli bir değerden sonra azaldığı gözlemlendi, polimerleşme süresi artırıldıkça aşılama veriminin önce arttığı 60 dakikadan sonra hafif azalma gösterdiği gözlemlendi. Monomer derişimi, monomer ve başlatıcı difüzyon süreleri artırıldıkça aşılama veriminin önce arttığı doygunluk verimine eriştikten sonra sabit kaldığı görüldü. Film kalınlığı, yüzde şişme ve metal tuzların derişimi artırıldığında aşılama veriminin arttığı bulundu. Optimum aşılama koşullarının  $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3}$  M,  $[AAm] = 1.5$  M,  $T = 70$  °C ve  $t = 1$  saat olduğu belirlendi. Aşılama

hızının monomer derişimine 0.56, başlatıcı derişimine ise 0.34 dereceden bağı olduğu bulundu. Aşılama için toplam aktivasyon enerjisi 4.1 kcal/mol olarak hesaplandı. Aşılanmış filmlerin intrinsik viskozite değerleri ve su tutma kapasiteleri tayin edildi. Aşılanmış filmler FTIR spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi.



**GRAFTING OF ACRYLAMIDE ON  
Poly (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILMS USING  
AZOBISISOBUTYRONITRILE INITIATOR**

**(M. Sc. Thesis)**

**Mehrad ROSTAMLOU**

**GAZI UNIVERSITY**

**INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**ABSTRACT**

In this study, Poly (ethylene terephthalate) films were grafted with acrylamide (AAM) using azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator. Films were pretreated in 1, 1, 2, 2 tetra chloroethane (TCE) for 20 min, at 120 °C before the polymerization reaction was carried out. Variation of graft yield with percent swelling, time, temperature, initiator and monomer concentrations, film thicknesses, monomer and initiator diffusions and various metal salts were investigated. It was observed that graft yield was increased with increasing temperature and AIBN concentration then shown a decrease. Graft yield was found to increase with increasing polymerization time up to 60 min then shown a slight decrease.

Graft yield was observed to increase with monomer concentration and monomer and initiator diffusion up to a saturation graft yield and then leveled off. Increasing the film thickness, percent swelling and metal salt concentrations were found to enhance the graft yield.

Optimum conditions for grafting were found to be  $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[AAm] = 1.5 \text{ M}$ ,  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1 \text{ h}$

The rate of grafting was found to be proportional of the 0.56 and 0.34 powers of monomer and initiator concentrations respectively. The overall activation energy for grafting was calculated as 4.1 kcal/mol.

Further changes in properties of PET films such as water absorption capacity and intrinsic viscosity were determined. The grafted films were characterized with FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM).

**Key words** : Graft copolymerization, poly (ethylene terephthalate) film, Acrylamide swelling assisted polymerization.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Gazi Üniversitesi öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Oya ŞANLI'ya göstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne de çalışmalarım süresince göstermiş olduğu kolaylıklardan dolayı teşekkür ederim.

Mehrad ROSTAMLOU

## İÇİNDEKİLER

### SAYFA

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| ÖZET.....               | 1   |
| ABSTRACT .....          | iii |
| TEŞEKKÜR.....           | v   |
| İÇİNDEKİLER .....       | vi  |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ..... | ix  |
| TABLoların LİSTESİ..... | x   |
| GİRİŞ.....              | 1   |

### BÖLÜM 1

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| GENEL BİLGİLER .....                                     | 4  |
| 1.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....       | 4  |
| 1.1.1. Molekül Ağırlığına Göre                           |    |
| 1.1.2. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre .....           | 5  |
| 1.1.3. Yapılarına Göre.....                              | 6  |
| 1.1.4. Zincir Yapısına Göre .....                        | 6  |
| 1.1.5. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre ..... | 7  |
| 1.1.6. Sentezlenme Reaksiyonlarına Göre .....            | 8  |
| 1.1.7. Isıya Gösterdiği Davranışa Göre.....              | 8  |
| 1.2. . Polimerleşme Reaksiyonları .....                  | 8  |
| 1.2.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleşmesi .....     | 8  |
| 1.2.2. Katılma Polimerleşmesi.....                       | 9  |
| 1.2.2.a. Serbest Radikal Katılma Polimerleşmesi.....     | 10 |
| 1.2.2.b. İyonik Katılma Polimerleşmesi .....             | 12 |

## BÖLÜM 2

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| AŞI KOPOLİMERLER .....                         | 14 |
| 2.1. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemleri .....     | 15 |
| 2.1.1. Ana Polimere Radikal Etkisi.....        | 15 |
| 2.1.2. Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu ..... | 18 |
| 2.1.3. Redoks Tepkimeleri .....                | 20 |
| 2.1.4 Fotokimyasal Yöntemi .....               | 21 |
| 2.1.5. İyonlaştırıcı Işımlar.....              | 23 |
| 2.1.6. Diğer Yöntemler.....                    | 26 |

## BÖLÜM 3

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| POLİESTERLER.....                                          | 28 |
| 3.1. Poliestr Filmler .....                                | 28 |
| 3.2. Poli (etilen Tereftalat) PET'in Kimyasal Yapısı ..... | 29 |
| 3.3. PET'in Özellikleri .....                              | 30 |
| 3.4. PET'in Üretimi .....                                  | 31 |

## BÖLÜM 4

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| MATERYAL VE DENEYLERİN YAPILIŞI.....                                 | 34 |
| 4.1. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Düzenek .....                  | 34 |
| 4.2. Deneylerde Kullanılan Maddeler .....                            | 34 |
| 4.3. Deneysel Yöntem .....                                           | 35 |
| 4.3.1. PET Filmlerin Hazırlanması .....                              | 35 |
| 4.3.2. PET Filmlerin Şişirme İşlemi.....                             | 35 |
| 4.3.3. Aşı Kopolimerleşme İşlemi .....                               | 36 |
| 4.3.4. PET Filmlere AAm Difüzyonu ve Aşılması.....                   | 37 |
| 4.3.5. PET Filmlere AIBN Difüzyonu ve Aşılması .....                 | 38 |
| 4.3.6. Aşılmuş PET Filmlerin Su Tutma Kapasitelerinin<br>Tayini..... | 38 |

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3.7. Aşılannmış PET Filmlerin İntrinsik Viskozite Değerlerinin<br>Tayını ..... | 39 |
| 4.3.8. FTIR Spektroskopisi .....                                                 | 39 |
| 4.3.9. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) .....                                  | 40 |

## **BÖLÜM 5**

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....                                            | 41 |
| 5.1. Filmlerin Aşı Kopolimerizasyona Hazırlanması .....                      | 41 |
| 5.2. Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi .....                 | 45 |
| 5.3. Aşılama Verimi Üzerine Monomer Derişiminin Etkisi.....                  | 49 |
| 5.4. Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı Derişiminin Etkisi.....                | 51 |
| 5.5. Aşılama Verimi Üzerine Film Kalınlığının Etkisi.....                    | 53 |
| 5.6. Aşılama Verimi Üzerine Şişme Süresinin Etkisi .....                     | 54 |
| 5.7. Monomer Difüzyonunun Aşılama Verimi Üzerine Etkisi...55                 |    |
| 5.8. Başlatıcı Difüzyonunun Aşılama Verimi Üzerine Etkisi .....              | 57 |
| 5.9. Aşılama Kinetiğı .....                                                  | 59 |
| 5.9.1. Monomerin Bireysel Derecesi.....                                      | 59 |
| 5.9.2. Başlatıcının Bireysel Derecesi .....                                  | 61 |
| 5.9.3. Aşılama Toplam Aktivasyon Enerjisi .....                              | 63 |
| 5.10. Aşılama Verimine Çeşitli Metal Tuzlarının Etkisi .....                 | 66 |
| 5.11. PET Filmlerin İntrinsik Viskozitelerinin Aşılama ile<br>Değişimi ..... | 68 |
| 5.12. Aşılannmış Filmlerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayını.....              | 69 |
| 5.13. Aşılannmış PET Filmlerin FTIR Spektrumları .....                       | 71 |
| 5.14. Filmlerin Mikro Fotoğrafları .....                                     | 71 |
| SONUÇLAR.....                                                                | 75 |
| KAYNAKLAR .....                                                              | 76 |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| ŞEKİL             | SAYFA                                                                      |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Şekil 5.1.        | % Şişmenin Sıcaklık İle Değişimi.....42                                    |
| Şekil 5.2.        | % Şişmenin Şişme Süresi İle Değişimi .....44                               |
| Şekil 5.3.        | Aşılama Veriminin Polimerleşme Sıcaklığı ve<br>Süresi ile Değişimi .....46 |
| Şekil 5.4.        | Azobisisobütironitril Yarı Ömrünün Sıcaklığa<br>Karşı Grafiği.....47       |
| Şekil 5.5.        | Aşılama Veriminin Monomer Derişimi ile<br>Değişimi.....50                  |
| Şekil 5.6.        | Aşılama Veriminin Başlatıcı Derişimi ile<br>Değişimi.....52                |
| Şekil 5.7.        | Aşılama Veriminin Monomer Difüzyonuyla<br>Değişimi .....56                 |
| Şekil 5.8.        | Aşılama Veriminin Başlatıcı Difüzyonuyla<br>Değişimi.....58                |
| Şekil 5.9.        | Aşılama Hızının Monomer Derişimine<br>Bağılılığı.....60                    |
| Şekil 5.10.       | Aşılama Hızının Başlatıcı Derişimine Bağılılığı.....62                     |
| Şekil 5.11.       | Aşılama Hızının Sıcaklığa Bağılılığı.....65                                |
| Şekil 5.12.       | Su Tutma Kapasitelerinin Aşılama Verimi ile<br>Değişimi.....70             |
| Şekil 5.13.(a,b). | Orjinal ve Aşılanmış PET'in FTIR Spektrumu.....72                          |
| Şekil 5.14.(a,b). | Orjinal ve Aşılanmış PET'in SEM Fotoğrafları .....73                       |

## TABLOLARIN LİSTESİ

| TABLO      | SAYFA                                                                              |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Tablo 5.1. | Film Kalınlığı ile % Şişme ve % Aşının<br>Değişimi.....53                          |
| Tablo 5.2. | Şişme Süresi İle % Şişme ve % Aşının<br>Değişimi.....54                            |
| Tablo 5.3. | Aşılama Hızının AAm Derişimine Bağlılığı.....59                                    |
| Tablo 5.4. | Aşılama Hızının AIBN Derişimine Bağlılığı .....61                                  |
| Tablo 5.5. | Aşılama Hızının Sıcaklığa Bağlılığı.....63                                         |
| Tablo 5.6. | Aşı Verimi Üzerine Çeşitli Tuz Derişimlerinin<br>Etkisi.....67                     |
| Tablo 5.7. | Aşılama ve Homopoli (akrilamit) Oluşumu<br>Üzerine Çeşitli Tuzların Etkisi .....67 |
| Tablo 5.8. | AAm Aşılanmış PET Filmlerin İntrinsik<br>Viskozite Değerleri .....68               |

## GİRİŞ

Bugün yaşantımızda kullandığımız eşyaların çoğu plastik malzemelerdir ve polimerik maddelerin doğal ürünlerin yerine kullanılabilmesi, bu maddelerin değişik yapı ve özellik gösterebilmele-rindendir.

Yapay polimerik maddelerin dayanıklılık, hafiflik, elektrik-sel ve mekanik özelliklerin iyi olması, korozyona karşı dirençli olmaları, plastik, film, lif, kauçuk gibi çok çeşitli alanlarda kullanı-mını arttırmaktadır.

Poli (etilen teraftalat), (PET) iyi fiziksel ve kimyasal özellikle-re sahiptir. Kaynama sıcaklığında bile asitlere karşı dayanıklıdır, Isı etkisi ile degradasyona uğramaz. Bakteri ve güvelere karşı da-yanıklıdır, ayrıca kuru temizleme maddelerine, beyazlatıcı madde-lere ve deterjanlara karşı da dayanıklıdır.

Bu iyi özelliklerine rağmen nem tutuculuğunun düşük ol-ması, kabarmaya yatkınlığı, boyanabilirliğinin güç olması yün ve pamuk ipliğine göre dezavantaj teşkil eder. Nem tutuculuğunun düşük olması elektrikle yüklenme özelliğini artırır. Bundan dolayı da giyim eşyalarında kullanımı sınırlıdır. PET filmlerin sahip olduğu özellikleri iyileştirmek yada filme yeni özellikler kazandırmak amacıyla, poliester yapısına aşı kopolimerizasyon yöntem ile uygun gruplar taşıyan monomerlerin sokulmasına çalışılmaktadır.

PET üzerine yapılan aşılama çalışmalarında, temelde iki yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler kimyasal ve ışınlamadan iba-rettdir. Bu yöntemlerden hangisinin kullanılacağı aşılama sonun-da filminden istenen özelliklerin elde edilip edilmediğine bağlıdır.

Işınlama yöntemlerinde aşı kopolimerizasyon kolay denetlenir. Kimyasal yöntemlerde ise aşı kopolimerizasyonu denetlemek zor olmakla beraber ana polimerin degradasyonu oldukça düşük düzeyde kalır.

Işınlama yöntemlerinde doz hızı kontrol edilebildiği için, aşı kopolimerizasyon kolay denetlenir. Ancak radikal verimi düşüktür (CAMPBELL, MONTEITH, TURNER, 1970)

UV ışınları ile PET Filmi yüzeyine akrilamit aşılama çalışmaları, film üzerine aşılama poliakrilamit zincirlerin dağılımı XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, aşılamanın sadece yüzeyde değil iç katmanlarda da olduğunu göstermiştir (UCHIDA, UYAMA, IWATA, IKADA - 1990).

UV ışınlar ile yapılan bir başka çalışmada ise PET liflere metil metakrilat aşılama, aşılama veriminin, monomer derişiminin ve sıcaklığın artırılması ile arttığı gözlenmiştir (LENKA, NAYAK - 1983).

PET'in gama ışınları etkisi ile verdiği radikal türleri, 25°C de ESR spektroskopisi ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir (CAMPBELL, ARAKT, TURNER, 1966).

Gama ışınları ile monofilament PET lif üzerine vinil asetat aşılama, 2.5 M rad lık ışın kullanarak maksimum % 30 aşılama elde edilmiştir ( FATERPEKER, POTNIS, 1980).

Kimyasal yöntemler ile ise PET film ve lifler üzerine benzoilperoksit yardımı ile akrilik asitin aşılama çalışılmış, bu işlemde yüzde aşı ve yüzde homopolimer üzerine monomer, başlatıcı derişimlerinin ve çeşitli metal tuzlarının etkileri araştırılmıştır

(OSIPENKO ve MARTINOVICZ, 1990; SMIMANO ve MARTINOVICZ, 1990)

PET filmin üzerine  $BZ_2O_2$  yardımı ile akrilamit aşılantmıştır. Bu işlemde PET filmleri piridin, 1, 2-dikloroetan, 1, 2-dikloroetan/su (20/80 v/v) ve dimetil sülfoksit (DMSO) kullanarak şişirilmiş ve DMSO'nun en uygun şişirici olduğu, şişmenin artan süre ve sıcaklıkla arttığı fakat sıcaklıktaki artışın şişmeyi daha fazla etkilediğini belirtilmiştir (ŞANLI, PULAT-1993).

Diğer bir çalışmada PET lif üzerine  $BZ_2O_2$  yardım ile akrilamit aşılantmış, bu işlemde aşılama veriminin, intrinsik viskozite ve nem tutuculuk üzerine etkisi incelenmiştir (SAÇAK ve PULAT-1989).

Hidrofilik grup taşıyan monomerlerin PET, üzerine aşılantması literatürlerde pek çok çalışma bulunmaktadır. Örneğin; stiren (SAKURADA, IRADA ve KAWAHARA, 1973; MEMETA ve STANNETT, 1979); akrilo nitril (BONELİSAND ve PUIG, 1971); metilmetakrilat (ADWAİT, PRADHAN ve PAD, 1982; HEBEİSH, SAHALABY ve BAYAZEED, 1982; SAÇAK, BAŞTUĞ ve TALU, 1993); 4-Vinil piridin (ÜNAL ve ŞANLI, 1996).

Bu çalışmada, 1, 1, 2, 2 tetrakloroetan (TCE) içerisinde şişirilmiş PET filmlere akrilamit (AAM) monomeri, azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcı kullanılarak aşılantmış ve aşılama verimine etki eden çeşitli parametrelerin belirlenmesine çalışılmıştır. Ayrıca AAM aşılantmış filmlerin bazı özelliklerindeki değişmeler de incelenmiştir.

## BÖLÜM 1

### GENEL BİLGİLER

#### 1.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Polimerler, büyük moleküller oluşturabilecek uygun fonksiyonel gruplar taşıyan basit moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan üstün fiziksel özelliklere sahip yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Madde yapısında yer alan bu birimlere "mer" adı verilir.

Polimer maddelerin uzunlukları hep aynı olmayıp değişik sayıda mer ihtiva ederler. Polimer molekülü başına düşen ortalama mer sayısı polimerizasyon derecesi olarak tanımlanır. Her bir polimer molekülünde (zincirinde) farklı sayıda mer birimi yer alabileceğinden polimer zincirlerinin ağırlıkları farklı olur. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlığı ortalama molekül ağırlığı olarak verilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı; sayıca ortalama, ağırlıkça ortalama, z-ortalama ve viskozite ortalama molekül ağırlığı şeklinde verilir.

Polimerleri sınıflandırmak için değişik yöntemler kullanılabilir. Seçilecek özelliğe bağlı olarak polimerler değişik gruplar altında toplanabilir.(AKOVALI,1984)

##### 1.1.1. Molekül Ağırlığına Göre

**a) Oligomerler :** Molekül ağırlığı 1500 den düşük olan dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu guruba girer. Zincir uzunlukları 50 Å° den küçüktür, destillenebilirler, kristal halinde veya amorf yapıda olabilirler.

**b) Polimerler :** i) **Düşük molekül ağırlıklı polimerler:** Molekül ağırlıkları 1500-5000 arası olan polimerler bu guruba girer. Zincir uzunlukları 50-500 Å arasında olup destillenemezler. Lineer yapıdaysalar, şişmeden çözünürler ve çözeltilerinin viskoziteleri düşüktür.

ii) **Orta molekül ağırlıklı polimerler :** Molekül ağırlıkları 5000-10000 arasındadır. Zincir uzunlukları ise 500-2500 Å arasında olup, zincir uzunluğuna bağlı olarak doğrusal yapıda olanlar çözünürler ve şişme'de gösterebilirler.

iii) **Yüksek molekül ağırlıklı polimerler :** Molekül ağırlıkları 10000 in üzerinde ve zincir uzunlukları 2500 Å dan daha büyük olan polimerlerdir. Bu polimerler destillenemezler, doğrusal yapıda olanlar şişme göstererek çözünürler.

iv) **Ağ yapılı polimerler :** Polimer zincirlerinin birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak oluşturdıkları dev moleküller. Bu polimerlerin çözünmesi söz konusu değildir.

### 1.1.2. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre

**a) Doğal Polimerler :** Doğada bol miktarda bulunan polimerlerdir. Ağaçlardan elde edilen selüloz en önemli doğal polimerdir. Diğer doğal polimerler arasında proteinler, poliamitler (yün), kauçuk (cis-poliizopren) örnek olarak verilebilir.

**b) Sentetik (yapay) Polimerler :** Polietilen, poli (vinil klorür), poliesterler, poli (tetrafloroetilen) gibi kimyasal yöntemlerle sentezlenen polimerlerdir. Sentetik (yapay) polimerlerin sentezinde kullanılan temel girdilerin kaynağı petroldür.

### 1.1.3. Yapılarına Göre

**a) Organik Polimerler :** Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içeren polimerler.

**b) İnorganik Polimerler :** Ana zincirde karbon atomu yerine periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri olan Si, Ge, B, P gibi elementlerin yer aldığı polimerler.

### 1.1.4. Zincir Yapısına Göre

**a) Homopolimerler :** Tek bir monomer biriminin tekrarlanması sonucu oluşan polimerler.

**b) Kopolimerler :** Yapısında birden fazla monomer türü bulunduran polimerler kopolimer olarak tanımlanır. Kopolimeri meydana getiren monomerler A ve B ile gösterilirse, A ve B'nin yanyana gelişi rastgele ise

~~~ABBAABAABBBBAAAAB~~~ "rastgele (random) kopolimer"

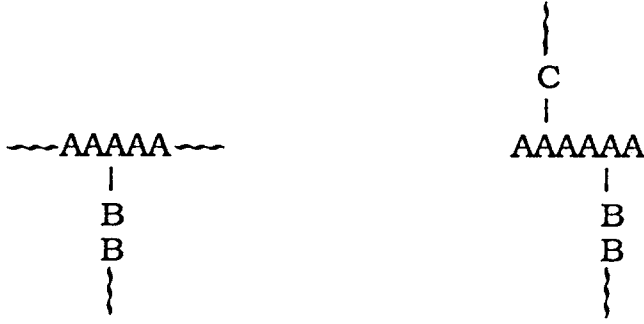
A ve B periyodik olarak tekrarlanarak belli bir düzene uyarak sıralama var ise

~~~ABABABABAB~~~ "Tekrarlanan (alternating) kopolimer"

Eğer An homopolimeri ile Bn homopolimerinin bir araya gelmesiyle oluştuysa "blok kopolimer" denir.

~~~AAAAABBBB~~~

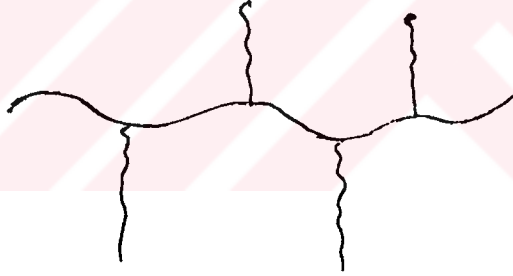
Bazı durumlarda farklı birimlerden oluşan bir polimer zinciri yine farklı bir birimden oluşan bir polimer zincirine zincir sonları dışında bir yerden bağlanmasıyla oluşan kopolimere "aşı kopolimer (graft)" denir.



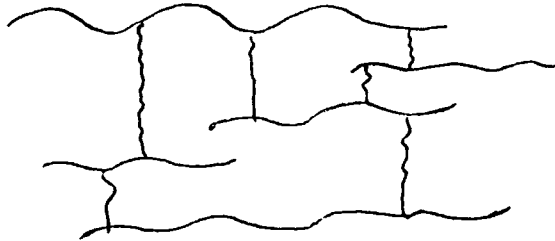
### 1.1.5. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına göre

a) **Lineer** : Polimer zincirleri doğrusal bir yapıda ise "Lineer Polimerler" olarak adlandırılır.

b) **Dallanmış** : Eğer polimer ana zinciri üzerinde yer alan bir karbon atomu bir başka polimer zincirine bağlanmış ise "dallanmış polimer" olarak adlandırılır ve şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilir.



c. **Çapraz Bağlı** : Dallanmış bir polimerde her yan zincir bir ana zincire aittir. Eğer yan zincir birden fazla ana zincire (genelde iki) ait ise "çapraz bağlı" polimerler, çapraz bağ sayısının artışı ise "ağ yapılı polimerleri" oluşturur.



### 1.1.6. Sentezlenme Reaksiyonlarına Göre

**a) Basamaklı (Kondensasyon) :** Kondensasyon reaksiyonları ile elde edilen polimerler. Örneğin polisterler.

**b) Zincir (Katılma) :** Sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincir halkaları gibi katılmasıyla oluşan polimerler.

### 1.1.7. Isıya gösterdiği davranışa göre

**a) Termoplastik :** Isı ve basınç altında yumuşayıp akan ve çeşitli formlarda şekillendirilebilen doğrusal polimerler.

**b) Termoset :** Bir kez şekillendirildikten sonra tekrar çözmek ve eritmekle şekillendirilemeyen çapraz bağlı polimerler.

## 1.2. Polimerleşme Reaksiyonları

Monomer reaksiyonlarından başlayarak polimer moleküllerin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerleşme reaksiyonları denir.

(CAROTHERS-1929), polimer maddeleri meydana geliş reaksiyonlarına göre iki temel guruba ayırmıştır. Bu ayırma göre polimerleşme reaksiyonları, kondensasyon polimerleşmesi ve katılma polimerleşmesidir.

### 1.2.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleşmesi

İki ya da daha fazla fonksiyonel gurupları bulunan monomer molekülleri polimer vermek üzere bir araya geldiğinde bu monomer moleküllerinden bir gurup veya küçük bir molekülün ayrıl-

ması yoluyla yürüyen polimerleşme reaksiyonlarına kondensasyon polimerleşmesi denir.

Kondensasyon reaksiyonu sonucu ayrılan grup veya molekül reaksiyona giren maddelerin yapısına göre amonyak, su, metanol, azot, hidrojen klorür gibi maddeler olabilir (BLOKLAND, 1968). Kondensasyon polimerleşmesinin genel stokiyometrisi şu şekilde gösterilebilir.



Monomerden  $n$  tane alınarak reaksiyon başlatılır. Kondensasyon sonucu  $(n-1)$  tane molekül yapıdan ayrılarak  $M_n$  polimeri oluşturur.

### 1.2.2. Katılma Polimerleşmesi

Katılma polimerleşmesi; vinil monomerleri ve dienler gibi doymamış monomerlerin zincir reaksiyonları sonucu oluşan polimerleşme reaksiyonlarıdır. Bu tip polimerleşmede zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikaller de olabilir. Bu serbest radikaller katalizör ya da başlatıcı denilen kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Serbest radikal bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Bir kaç saniye gibi kısa bir süre sonunda çok sayıda monomer büyümekte olan zincire katılır ve en sonunda iki serbest radikal birbirini ile reaksiyona girerek ölü polimer molekülü oluşur. Katılma polimerizasyonu genel olarak,



şeklinde gösterilebilir. Bu tip reaksiyonlara zincir reaksiyonları da denir.

Katılma polimerleşmesinde çift bağın homolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezler serbest radikal yapıda, heterolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezlerde iyonik yapıda olabileceğinden, katılma polimerleşmesi bu merkezlerin yapısına göre serbest radikal katılma polimerleşmesi ve iyonik katılma polimerleşmesi olarak sınıflandırılır.

### 1.2.2.a. Serbest Radikalik Katılma Polimerleşmesi

Serbest radikalik katılma polimerizasyonu, zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Bu serbest radikalleri oluşturan maddelere başlatıcı denir. Radikalik polimerizasyonda başlatıcı olarak, ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak serbest radikal veren maddelerden yararlanılır. Bu amaçla en çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

Serbest radikalik katılma polimerizasyonunun üç basamaktan oluştuğu ilk defa (FLORY,1953) tarafından açıklanmıştır. Bu basamaklar,

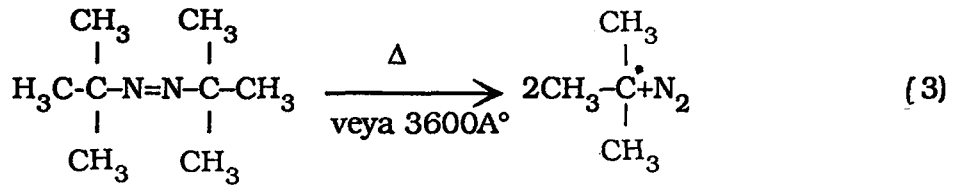
**1) Başlama Basamağı :** Başlama basamağında monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Böyle bir radikal ısısal, fotokimyasal yolla üretilebildiği gibi, monomer ile birleşecek özellikte radikaller veren "başlatıcı" maddelerin monomere katılması ile de oluşturulabilir. I bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere,

Başlama tepkimesi

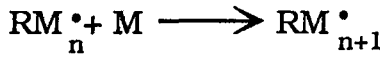


şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

Bu amaçla kullanılan başlatıcılar inorganik veya organik peroksitler ile azo bileşikleridir. Azo bileşiklerinden azobisisobütironitril, peroksit bileşiklerinden de benzoil peroksit oldukça fazla kullanılanıdır. Bu maddeler ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Örneğin azobisisobütironitril ısıyla parçalanarak aşağıdaki radikali verir.



**ii) Büyüme Basamağı :** Büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan monomer radikalinin çok sayıda monomer katmasıyla polimer zincirinin hızla büyüdüğü basamaktır.



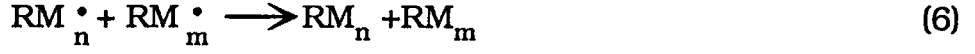
**iii) Sonlanma Basamağı :** Büyüyen polimer zincirlerinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma "kombinasyonla" veya "disproporsiyonla" olabilir.

Kombinasyonla sonlanma :



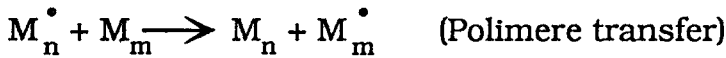
Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, diğesinde de

doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanma olayına "disproporsiyonla sonlanma" denir.



Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımaya karşın disproporsiyonla sonlanmada her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak radikal polimerizasyonunda her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir.

Katılma polimerizasyonunda bu temel reaksiyonlar yanında transfer reaksiyonları da görülür. Büyümekte olan polimerik radikal aktifliğini, reaksiyon ortamında kullanılan maddelere göre monomere, başlatıcıya, çözücüye ve aktifliğini yitirmiş bir polimer molekülüne aktarabilir (FLORY , 1937).



İleride açıklanacağı gibi polimere olan transfer reaksiyonları aşırı kopolimer oluşumunda önemli yer tutar.

#### 1.2.2.b. İyonik Katılma Polimerleşmesi

İyonik katılma polimerizasyonunda büyüyen zincirin monomer katan ucu iyonik karakterdedir. Bu iyonik uç anyonik karakterde ise olaya "anyonik" polimerizasyon" katyonik karakterde ise "katyonik polimerizasyon" dur. Ucun anyonik veya katyonik oluşu

başlatıcıya bağlıdır. Örneğin, anyonik polimerizasyonda alkali metalleri, potasyum amit, alkil lityum ve Grignard bileşikleri aktif ucu anyonik; katyonik polimerizasyonda ise  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  gibi Friedel-Craft tipindeki katalizörler aktif ucu katyonik yapan başlatıcılardır.



## BÖLÜM 2

### AŞI KOPOLİMERLER

Bir polimer ana zincirinin sonunda değil de zincir boyunca herhangi bir yerde bir aktif merkez elde edilebilirse, ikinci bir monomerin bu aktif merkeze katılması ile (aşı) kopolimerler elde edilir. Bunların elde edilmesi için değişik kimyasal tepkimeler kullanılır ve genellikle aşılacak monomerin özelliklerine göre bir reaksiyon şekli seçilir.

Ana zincirde veya yan zincirde yer alan monomer türlerinin sayısına bağlı olarak çok değişik yapılarda aş kopolimerler elde etmek mümkündür. Ana zincir tek tür monomerden, yan zincirlerin bir başka monomer türünden oluşması, ana zinciri ve yan dalları homopolimerik olan bir aş kopolimer verir. Ana zincirin bir tür monomerden oluşması durumunda ise ana zinciri homopolimerik, yan dalları kopolimerik olan bir aş kopolimer elde edilir.

Ana zincir birden fazla monomer çeşidi içerirken yan dallarda değişik türde monomerler içerebilir. Sonuçta hem ana zincir, hemde yan zincirleri kopolimerik olan bir aş kopolimer elde edilebilir.

Ana kopolimer zincirinde ve yan zincirlerde yer alan monomer çeşidi arttıkça, çok daha karmaşık yapıli aş kopolimer oluşur.

İki farklı monomerin kopolimerizasyonunda elde edilen bir rastgele kopolimer genellikle homopolimerlerin özellikleri arasında bir davranış gösterirken, bir aş kopolimer kendisini oluşturan polimerlerin üstün özelliklerini birleştirebilir. Bu nedenle aş kopolimerler polimer kimyasında son derece önemli bir yer oluşturlar.

## **2.1. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemleri**

Aşı kopolimerizasyon yöntemlerinin temeli bir makromolekül üzerinde aşılınmayı başlatabilecek aktif merkezler oluşturmaya dayanır. Bu merkezler bir serbest radikal, anyonik veya katyonik merkez veya kondenzasyon polimerizasyonunu başlatabilecek bir kimyasal grup da olabilir.

Ana polimer zincirinde aktif merkezlerin oluşturulmasında çeşitli yöntemler uygulanır, bu yöntemler şunlardır.

- Ana polimere radikal etkisi
- Ana polimerin hidroperoksidasyonu
- Redoks tepkimeleri.
- Fotokimyasal yöntem
- İyonlaştırıcı ışınlar
- Diğer yöntemler

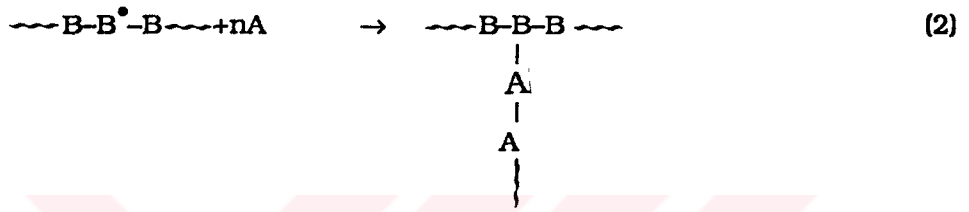
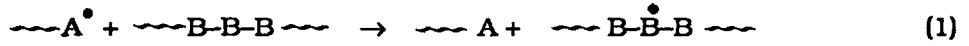
### **2.1.1. Ana Polimere Radikal Etkisi**

Ana polimere radikal etkisi ile aşı kopolimer etkisi zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak veya doymamış polimerlere radikallerin etkisinden yararlanılarak gerçekleştirilir.

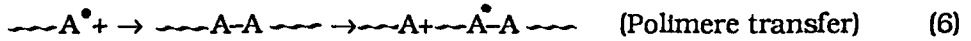
#### **a) Zincir Transfer Tepkimeleri:**

Zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak aşı kopolimer eldesinin temeli, bir serbest radikalın bir polimer zincirinden bir atom (hidrojen v.b) kopararak aşılama için uygun aktif merkez oluşturmaya dayanır. Serbest radikal büyüyen bir polimer zinciri olabileceği gibi bir başlatıcıdan meydana gelmiş radikaller de olabilir.

Bu tür bir zincir transferinin meydana gelebilmesi için polimerizasyon sisteminde polimerleşebilen bir monomerin, bir polimer zincirinin ve bir serbest radikal kaynağının bulunması gerekir. Böyle bir ortamda aşırı kopolimer oluşumu şu şekilde gösterilir:



Genelde etilenik yada vinilmonomerlerinin serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonunda gözlenen polimerik radikalın katıldığı transfer tepkimeleri monomer, başlatıcı, çözücü ve ölü polimer ile bu polimerik radikal arasında olur. Bu sözü edilen tepkimeler şu şekilde gösterilebilir:



Burada I, M ve S sırasıyla başlatıcı, monomer ve çözücü moleküllerini gösterir.

Bu tepkimelerin gerçekleştiği ortamda eğer başka bir tür polimer molekülü bulunuyorsa bu durumda,  $\sim B-B-B \sim$  polimeri arasında (1) nolu tepkimenin oluşması da beklenir. Aşırı kopolimerizasyonundan sorumlu olan tepkime bu tepkimedir. Aşılamanın etkinliği diğer faktörler yanında (monomer derişimi, başlatıcı

derişimi, sıcaklık vb.) bu tepkimenin hızına da bağıdır. Zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak yapılan bir aş kopolimerizasyon işleminden sonra ortamda şu polimerler oluşur;

i. Aşı kopolimer

ii. Aşlamada kullanılan monomerin homopolimeri (birden fazla monomerin aşlama işlemi için kullanılması durumunda her iki monomerin homopolimer ile birlikte kopolimeride oluşur)

iii. Aşlama tepkimesine katılmamış ana polimer.

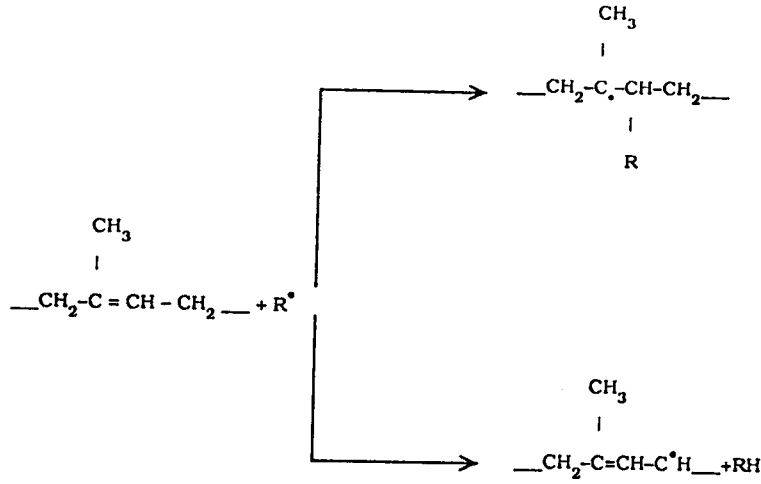
Bu yöntemde aşlama yapılan monomerin homopolimerinin oluşması kaçınılmaz bir durumdur. bu ise aş kopolimerizasyon çalışmalarında istenmez, ancak yöntemin uygulanabilirliğindeki kolaylık nedeniyle sıkça kullanılır.

**b) Doymamış Polimerlere Radikal Etkisi:**

Makromoleküller üzerine radikallerin etkisinden yararlanılarak aş kopolimer elde etmek yöntemlerinden bir diğeri de ana polimer olarak doymamış yapı içeren polimerleri kullanmaktır. Doymamışlık ana zincir üzerinde olabileceği gibi ana zincire bağlı yan gruplar üzerinde de olabilir. Doymamış yapı içeren bir polimerin aş kopolimerizasyonu iki ayrı aktif merkez üzerinden gerçekleşebilir.

Doymamışlık noktaları radikalik zincir polimerizasyonu için uygun yerlerdir. Ayrıca, serbest radikaller tarafından koparılabacak atomlara da sahiptirler.

Bu durum poli izopren üzerinde örneklenirse aktif merkezler;



şeklinde oluşur. İkinci bir aşılama merkezi söz konusu olduğu için bu yolla yapılan aşılama zincir transferler tepkimelerinden yararlanılarak yapılan aşılama göre daha kompleks bir özellik gösterir. Bu nedenle doğal ve sentetik kauçuk gibi ana zincir üzerinde çift bağ bulunduran polimerler aşılama kopolimerlerin eldesinde yaygın olarak kullanılmıştır (CRESA, 1973).

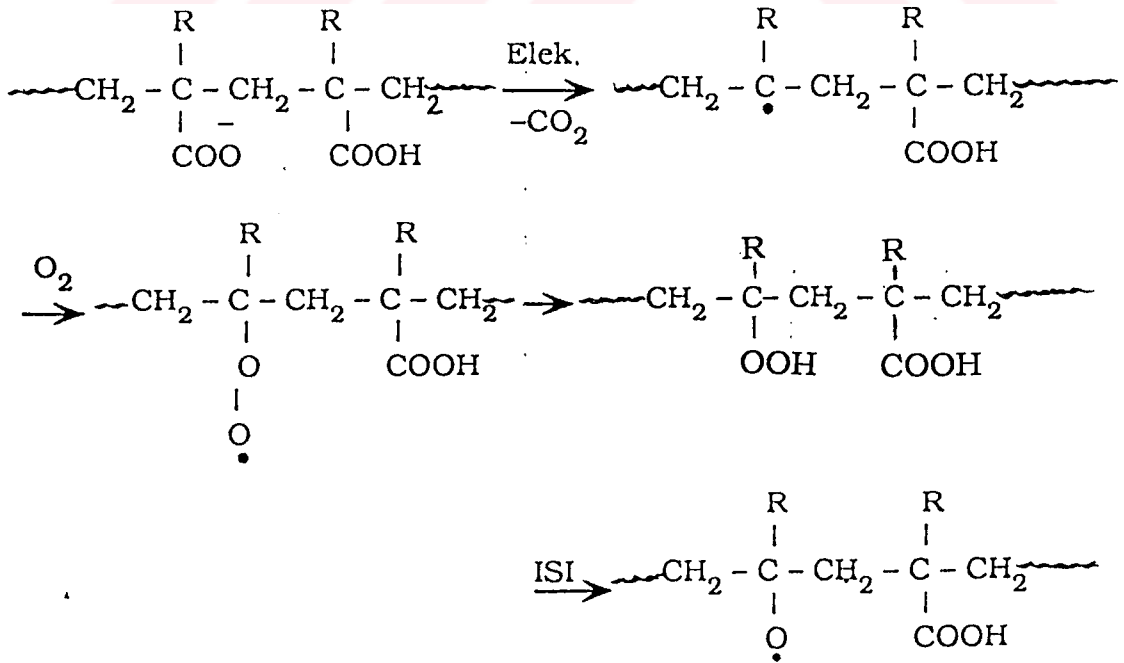
### 2.1.2. Anapolimerin Hidroperoksidasyonu

Aşılama kopolimer hazırlamanın diğer bir yolu da, polimer zinciri boyunca rastgele pozisyonlarda hidroperoksit gruplar oluşturmaktır. Aşılama kopolimerizasyon, hidroperoksit gruplarının ısı veya redoks yoluyla aktif hale gelmesi sonucu başlatılabilmektedir.

Polimer zinciri boyunca hidroperoksit grupları oluşturmaya çeşitli yolları vardır. En basit yöntemlerden birisi, uygun yan grupların doğrudan oksidasyonudur. Bir polimerin, kararlı makromoleküler peroksitler vermesi yapısıyla yakından ilgilidir. Polistirenin peroksidasyonu sonucu çok az hidroperoksit grubu oluşurken, Poli (p-izopropil stiren) de çok iyi bir verim elde edilmiştir (HAN ve LECVHTENBOHMER, 1955).

Polimerin ozon ile etkileştirilmesi ile de hidroperoksitler oluşturulabilir. Ozonlama işleminde polimer iskeletinde aktif bölgelerin oluşumu belli bir değere kadar artar. Bu değerin üstünde parçalanma olur. Bu yöntem doymamış yapı içeren polimerlere ve kararsız hidrojen atomları içeren polimerlere uygulanır. Bu amaçla stiren, metil metakrilat, akrilonitril ve viniliden klorür hidroperoksidasyona uğratılmış PET film ve liflere ısı yardımıyla aşılanmıştır (KORSAK, MOZGOVA ve SHKOLINA, 1959).

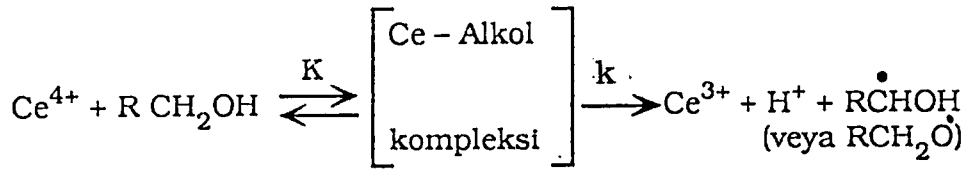
Hidroperoksit oluşturmada elektroliz de kullanılabilir. Polimerik asitler elektroliz edilirse ana zincir üzerinde radikaller oluşur. Serbest radikallerin oksijenle birleşerek daha sonra hidroperoksitler oluşturmaları ile yan hidroperoksit gurupları içeren polimer elde edilir. Bu polimerin monomer yanında ısıtılması ile aşı kopolimer elde edilir (SMETS, POOTA, MULLIER ve BEX, 1959).



### 2.1.3. Redoks Tepkimeleri

Mino ve Keizerman, nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), ve sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) gibi seryum (IV) ( $\text{Ce}^{4+}$ ) tuzlarının; alkoller, tiyoller, glikoller, aldehytler ve amitler gibi organik indirgenler yanında kuvvetli redoks sistemleri oluşturduğunu bulmuşlardır (MİNO, KEİZERMAN, 1958).

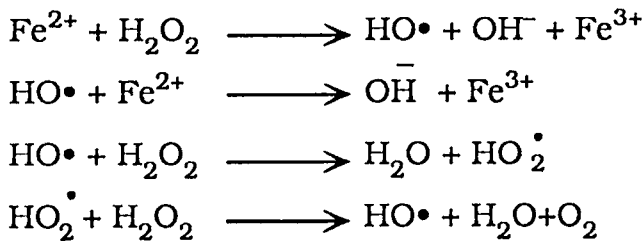
İndirgen olarak alkoller kullanıldığı zaman reaksiyon



Bu tepkimede  $\text{Ce}^{4+}$ , sulu çözeltideki seryum (IV) kompleksini,  $\text{RC}\cdot\text{HOH}$  serbest radikali gösterir.

Eğer indirgen olarak polivinilalkol gibi polimerik bir indirgen kullanılır ve tepkime bir vinil monomeri yanında gerçekleştirilirse aşı kopolimer elde edileceğini ileri süren araştırmacılar, seryum amonyum nitrat kullanılarak, düşük molekül ağırlıklı polivinilalkol üzerine; akrilamit, akrilonitril ve metilmetakrilat aşılmasını bu yolla gerçekleştirmişlerdir.

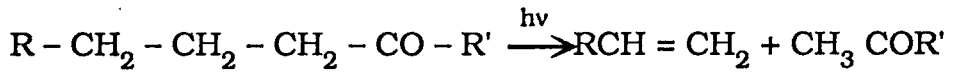
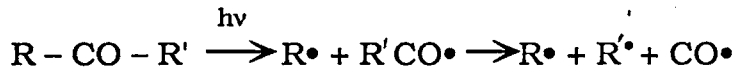
Demir (II)-hidrojen peroksit ve potasyum permanganat okzalik asit redoks sistemleri de aşılama çalışmalarında kullanılmıştır. Demir(II)-hidrojen peroksit sistemi için reaksiyon şöyledir.



Aşı kopolimerizasyonu başlatan radikaller  $\bullet\text{OH}$  ve  $\text{HO}_2^\bullet$  radikalleridir. Bu nedenle aşılama zincir transfer tepkimeleri üzerinden yürür (HEBEISH, SHALABY, WARLY ve BAYAZEED. 1983; PARAHAN, PATI ve NAYAK, 1982).

#### 2.1.4. Fotokimyasal Yöntem :

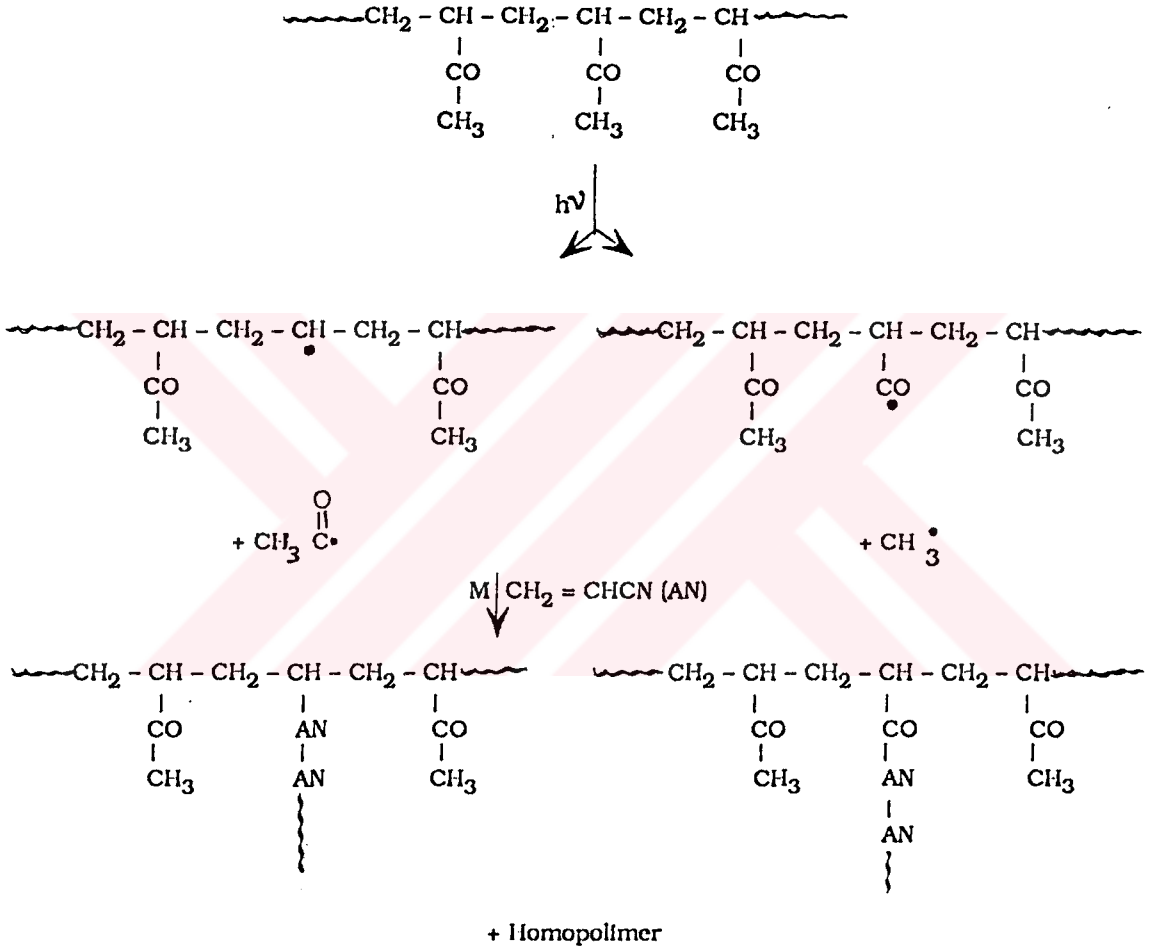
Görünür ya da ultraviyole bölgesinde ışın absorpsiyonu yapan bir molekülün enerjisi artar. Enerji bakımından zenginleşen böyle bir molekül ya serbest radikaller verecek şekilde ayrışır ya da enerjisini tekrar yayar. Polimer molekülleri sözkonusu olduğunda oluşan serbest radikaller aşı kopolimerizasyonun başlatılmasında kullanılabilir. Çoğu kez düşük enerjili ışınlarla polimerlerde bağ kopması, ortama ışığa duyarlı bir madde (photosensitizer) eklenmesiyle kolaylaştırılır. Alifatik ketonlar faydalı sensitizörlerdir. Gaz fazında ve çözeltide bunların fotolizleri, aynı zamanda olan şu iki reaksiyon ile gösterilmiştir.



Birinci reaksiyonda; serbest radikaller oluşturulur. İkinci reaksiyonda; moleküler bir olefin ve daha düşük karbonlu bir keton vermek üzere karbonil guruplarına göre  $\alpha$ - $\beta$  konumunda parçalanabilir. Bu da serbest radikallerin oluşması ile gerçekleşir.

(GULLIET ve NORRISH, 1954) karbonil gurubu içeren vinil monomerlerinin ışınlama ile moleküler serbest radikaller oluşturabileceğini, oluşan moleküler serbest radikallerin blok ya da aşı kopolimer-

mer eldesinde kullanılabileceğini belirtmiştir. UV ışınları yardımıyla poli (metil-vinil keton) üzerine akrilonitril aşılınması ile ilgili olarak aşağıdaki verilen tepkilemeleri önermişlerdir.



Karbon-halojen bağları gibi ışınlamaya karşı duyarlı bağlar bir polimer içerisinde oluşturulup, daha sonra bu polimerin bir monomer yanında ışınlanması da aşı kopolimer eldesi için kullanılabilir (JONES, MELVILLE ve ROBETSON, 1954).

### 2.1.5. İyonlaştırıcı Işınlarda :

Aşı kopolimer eldesinde, polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturmak üzere iyonlaştırıcı ışınlardan da yararlanılır. Yöntem değişik şekillerde uygulanabilir;

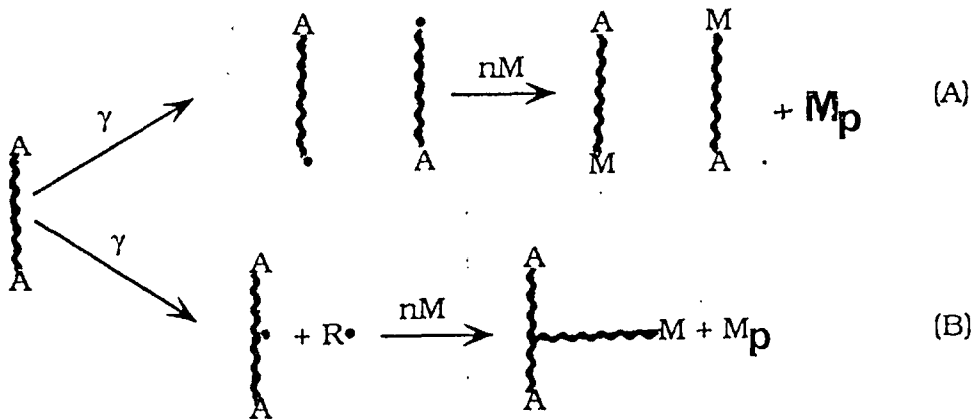
i) Bir polimerin bir monomer yanında vakumda doğrudan ışınlanması,

ii) Bir polimerin havada peroksî veya hidroperoksî gurupları oluşturmak üzere ışınlanması, daha sonra bu polimerin monomerle havasız ortamda etkileştirilmesi,

iii) Bir polimerin vakumda ışınlanması böylece oluşan radikallerin daha sonra bir monomerle etkileştirilmesi,

iv) İki farklı polimerin vakumda birlikte ışınlanması

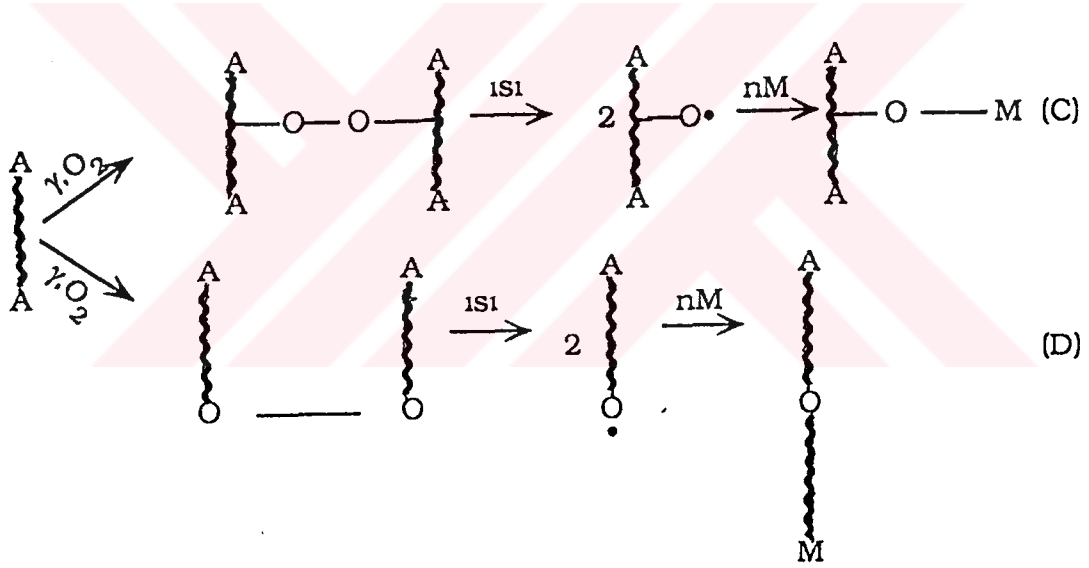
i) İyonlaştırıcı ışınlardan yararlanarak aşı kopolimer eldesinin en basit yolu; vakumda monomerle, polimerin birlikte ışınlanmasıdır. Bir polimerin (Ap), bir monomer yanında (M) ışınlanması sonucu oluşan polimer aşı (veya blok) kopolimerdir. Bu tepkimeler,



şeklinde gösterilir (CHAPIRO , 1962).

Aşılama yapılacak Ap polimeri ışın etkisi ile degradasyona girebilecek bir polimer ise tepkime (A) meydana gelir. Bu durumda ürün bir blok kopolimerdir. Ap polimeri çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer ise (B) tekimesi etkin olur ve sonuçta aşı kopolimer ile birlikte homopolimerde meydana gelir. Her iki durumda da ortamda bulunan M monomeri ışının etkisi altında kalacağından homopolimerleşme söz konusudur.

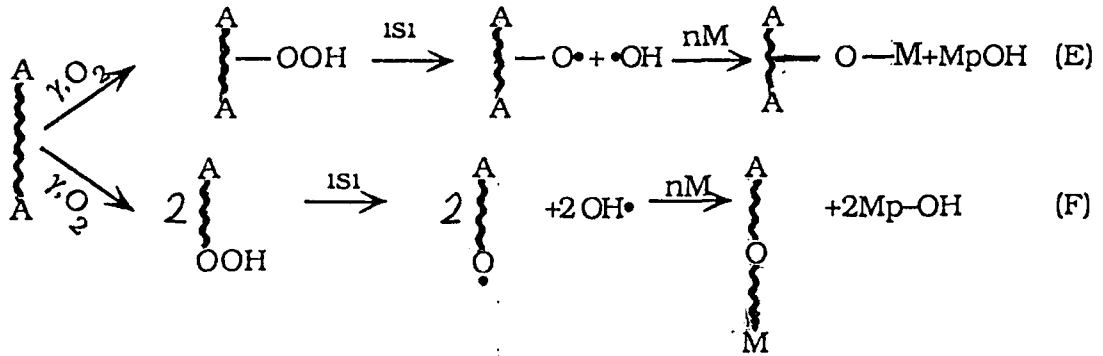
ii) Polimerin hava ya da oksijen bulunduran bir ortamda ışınlanması peroksit veya hidroperoksit oluşumuna bağlı olarak iki durum gösterir. Peroksit bağların oluşması söz konusu ise,



tepkimleri sonucu blok veya aşı kopolimer elde edilir.

Blok veya aşı kopolimer eldesi Ap polimerinin ışın etkisi ile degradasyona girebilir türde olması veya çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer olmasına bağlıdır. Oluşan peroksi gurupları soğukta aktivitelerini kaybetmeden korunabilir, sıcaklık etkisi ile serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar ve aşı kopolimerizasyon için uygun aktif yerler oluştururlar.

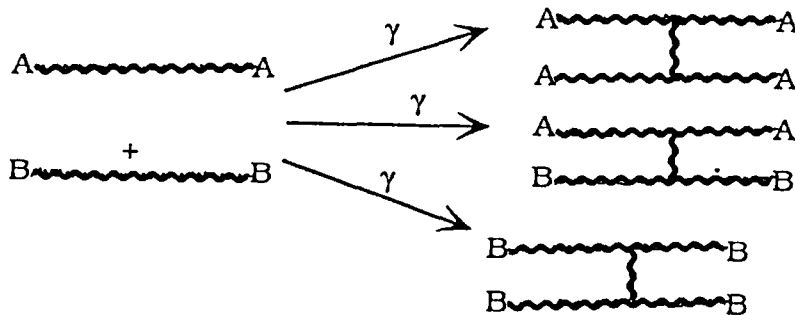
Ap polimerinin ışınlanması hidroperoksit oluşumuna yol açarsa aşağıdaki tepkimeler meydana gelir.



Tepkimelerden görüldüğü gibi hidroperoksitlerin ısısal bozunması sonucu oluşan hidroksil radikalleri de homopolimerizasyonu başlatıcı bir rol oynar.

iii) Oksijensiz bir ortamda polimerlerin ışınlanması sonucu oluşan radikaller, ortamın viskozitesinin yüksek olması halinde sonlanmamış olarak kalabilirler. Bu radikaller uzun süre aktifliklerini korurlar. Böyle bir ortama monomer katılırsa aşırı kopolimer elde edilebilir. Aşılama etkinliği doğrudan canlı radikallerin sayısına bağlıdır. Radikal hareketliliği sıcaklık ve sistemin fiziksel durumuna bağlı olduğu için, düşük sıcaklıkta, polimerin camsı durumunda veya kristalin durumunda daha bol bulunabileceği açıktır.

iv) İki ya da daha fazla türde polimerin fiziksel karışımının ışınlanması ile de aşırı kopolimer elde edilebilir. Çapraz bağ vermeye yatkın iki polimer karışımının ışınlanması sonucu,



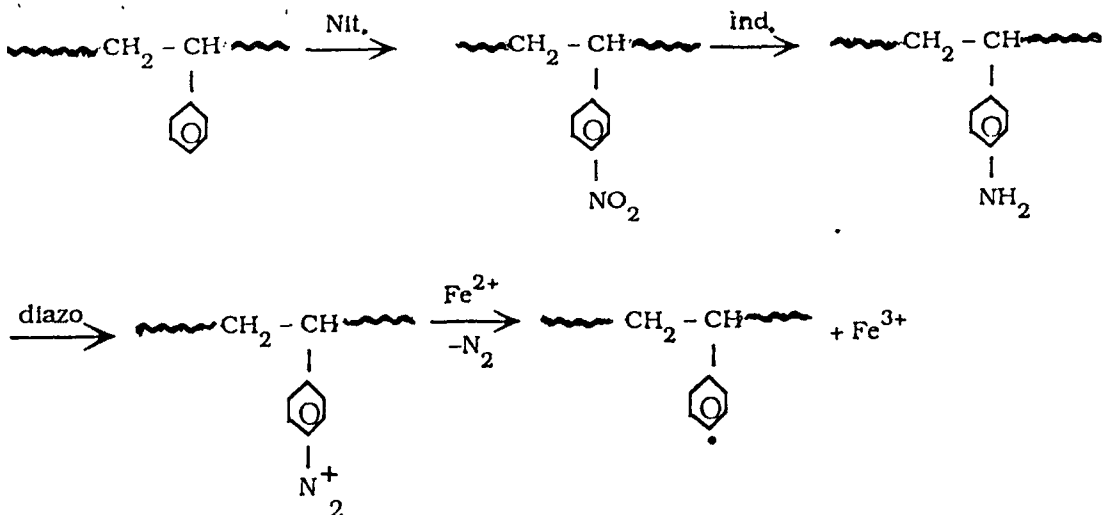


Aşı kopolimerizasyon anyonik mekanizma üzerinden de yürüyebilir. Polimerlerin mekaniksel degradasyonu ile de aşı kopolimer elde edilebilir. Mekaniksel işlemlerden (öğütme, çığneme vb.) geçirilen bir polimerde bağ kopmaları sonucu kopan zincirlerin sonunda serbest radikaller oluşur. Bu esnada ortamda monomer varsa, blok kopolimerizasyon başlamaktadır. İki değişik türde polimer karışımı mekanik işlemden geçirilirse, iki farklı türde radikalik polimer zincirleri oluşur. Böylece iki farklı polimer zincirinin birleşmesiyle blok kopolimer elde edilir.

Polimer-monomer ve polimer-polimer karışımlarının mekaniksel işlemlerden geçirilmesi blok kopolimer yanında, zincir transfer tepkimeleri nedeniyle aşı kopolimer oluşuna yol açar. Ürün blok ve aşı kopolimerin karışımıdır. Ancak blok kopolimer miktarı aşı kopolimere göre çoğu kez daha fazla olduğu için, bu yöntem blok kopolimer eldesi için uygundur.

Aşı kopolimer eldesinde yararlanılan bir diğer yöntem de kondensasyon tepkimeleridir. Karboksil, amin, hidroksil, tiyol ve ester gurupları içeren polimer molekülleri kondensasyon reaksiyonu ile blok ve aşı kopolimer oluşturabilirler. Fonksiyonel guruplar zincir sonlarında yer alırsa blok kopolimer, fonksiyonel guruplar zincir boyunca yer alırsa aşı kopolimer verir.

Aşı kopolimer eldesinde aromatik amino gurubu içeren polimerlerden de faydalanılır. Böyle bir makromolekülün diazolanmasıyla polimerik bir diazonyum tuzu elde edilir. Bu tuzun, demir (III) ile tepkimesi sonucu aşı kopolimerizasyonu başlatabilecek polimerik radikaller oluşur. Polistirenin nitrolanıp daha sonra indirgenmesi ile aromatik amin gurubu içeren bir polimer elde edilebilir. (FETTES-1964)



## BÖLÜM 3

### POLİESTERLER

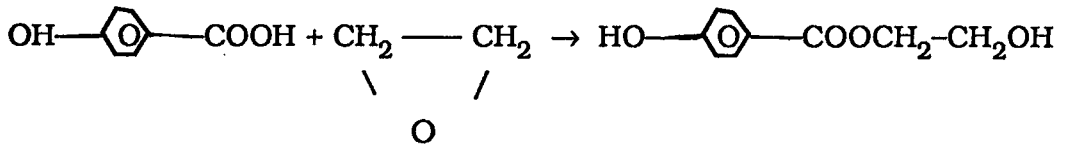
#### 3.1. Poliester Filmler:

Yapısında ağırlıkça en az % 85 oranında bir hidroksi alkol ile tereftalik asitin esterini bulunduran poimerlerden elde edilen film veya lifler olarak tanımlanır. Poliesterlerin dokuma için uygun bir ürün olarak üretimine ikinci dünya savaşından sonra başlanmıştır.

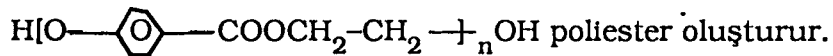
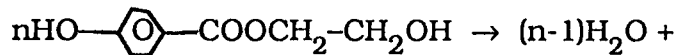
Poliester film yapımında kullanılan en önemli polimer PET dir. PET teraftalik asit yada dimetil teraftalatın etilen glikol ile polimerizasyonundan elde edilir. PET zincirlerinde yinelenen birim (mer).



1971 yılında Japonya'da üretilen 'A-Tell' adı verilen bir başka poliester, Poliester-polieter yapısında bir polimerdir. A-Tell yapılması için P-hidroksi benzoik asit ile etilen oksit etkileştirilir.



meydana gelen ester molekülleri kondenzasyon reaksiyonuna girerek:



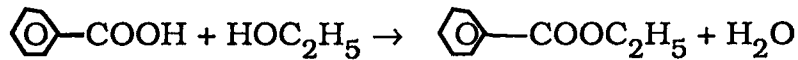
A-Tell

Poliesterlerden yapılan giysiler buruşmaya karşı dirençlidir. Sürekli yıkanan giysiler ütülenmeksizin kullanılırlar. Poliester film ve lifler nadiren yalnız başlarına kullanılırlar. Örn: Yazlık ve orta kalınlıktaki kumaşların yapımında pamuk ve yün ile karşılaştırılarak kullanılırlar. Plastik sanayinde bir çok kullanım alanı bulunan poli(etilen tereftalat) filmlerinin gerilme direnci, telefon veya selüloz asetat filmlerinin gerilme dirençlerinin iki veya üç katıdır. Alüminyumun ise yaklaşık iki katıdır ve hemen hemen yumuşak çeliğin gerilme direncine eşittir. PET filminin vurma direnci diğer plastiklerin üç veya dört katıdır. Dayanıklılığından dolayı manyetik teyp bandı gibi değişik alanlarda kullanılmaktadır. PET son bir kaç yıl içinde yeni plastiklerin örneğin alkolsüz içeceklerin saklandığı, üfleyerek oluşturulmuş şişelerin yapımında kullanılmaktadır. Günümüzde poliester üretiminde kullanılan hemen hemen tek polimer PET'dir.

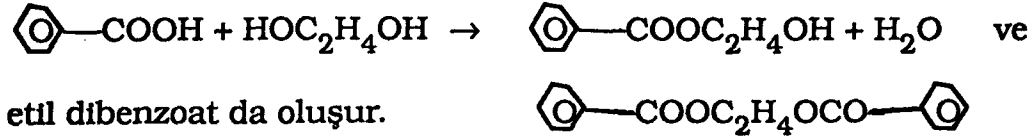
### 3.2. Poli(etilen Tereftalat) (PET)'in Kimyasal Yapısı.

PET, Polimerik bir ester olup tereftalik asit ile etilen glükolün tepkimesinden oluşmuştur.

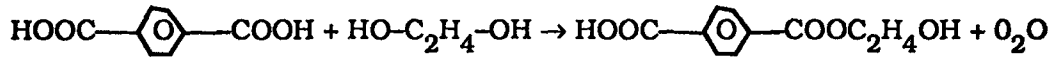
PET'in polimerleşmesinde kullanılan asit ve alkol bir fonksiyonel grup taşırsa reaksiyon monomerik basamakta durur. Örn: benzoik asit ile etilalkol arasındaki reaksiyonda etil benzoat yeterli reaktif bir son gruba sahip olmadığından etil benzoat aşamasında kalır.



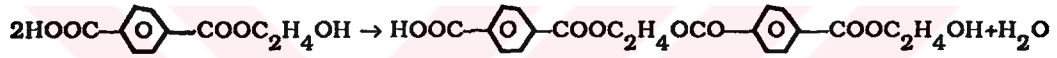
Tepkimeye giren maddelerden sadece bir tanesi aşağıdaki örnekte olduğu gibi iki fonksiyonel grup taşıyorsa yine polimer elde edilemez. Benzoik asit ile etilen glükol arasındaki reaksiyonda:



Fakat hem asit hemde alkol iki fonksiyonel grup taşıdığından reaksiyon ilerler ve bir polimer oluşur. Örn: Teraftalik asit ile etilen glükol arasındaki reaksiyon da önce dimer oluşur, oluşan dimer reaktif gruplar içerdiğinden reaksiyon ilerleyebilir ve polimer oluşur.



(Teraftalik asit) (etilen glükol) (hidroksietil teraftalat)



Hidroksi etilteraftalat dimeri.

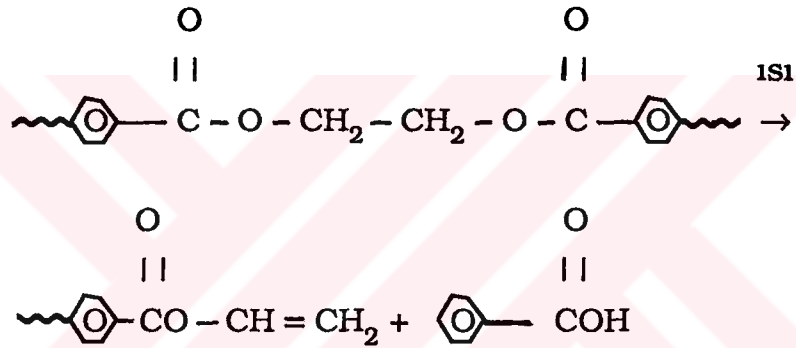
### 3.3. PET'in Özellikleri:

Yüksek elastik modülü, düşük nem tutma yeteneği (%100 bağıl nemli ortamda nem tutuculuğu % 0.6-0.8 arasında % 65 bağıl nemli ortamda 20°C de yalnız % 0.4 oranında nem tutar. Aşınmaya dayanımı ile elyaf yapımında önemli bir avantaja sahip olan PET'ler 4-6 çekme oranı ile %45-70 kristallliğe ulaşır.

Kristal oluşumu titandioksit, magnezyum oksit, antimon (III) oksit gibi çekirdeklendirme maddeleri kullanılarak hızlandırılabilir. Erime (225-265°C) ve camsı geçiş sıcaklıkları (80°C) yüksektir (AKOVALI, 1984).

Naylondan daha yüksek bir yoğunluğa sahip olup, lif halinde naylona göre daha dayanıklıdır. Işıktan etkilenmez. Kırışmaya karşı da dayanıklıdır. PET üzerine asitlerin oda sıcaklığında etkisi

zayıftır 70-80°C dolayında etki hızlanmaktadır. Bazlar karşısında PET'in mukavemeti zayıftır. Hidrolizi ise sıcaklığa oldukça bağlıdır. 70°C su içerisinde bir kaç hafta sonra bile mukavemetinde bir azalma gözlenmezken 100°C de bir hafta sonra mukavemeti % 20 dolaylarında azalır. PET'in boyanmasında genelde dispers boyalar kullanılır. Bu tür boyalar lif veya film yapısına fiziksel olarak yerleşirler. PET erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda degrade olur. Isısal degradasyonun, ester bağlarından rastgele zincir kopması şeklinde meydana geldiği ve ısısal degradasyonda temel tepkimenin,

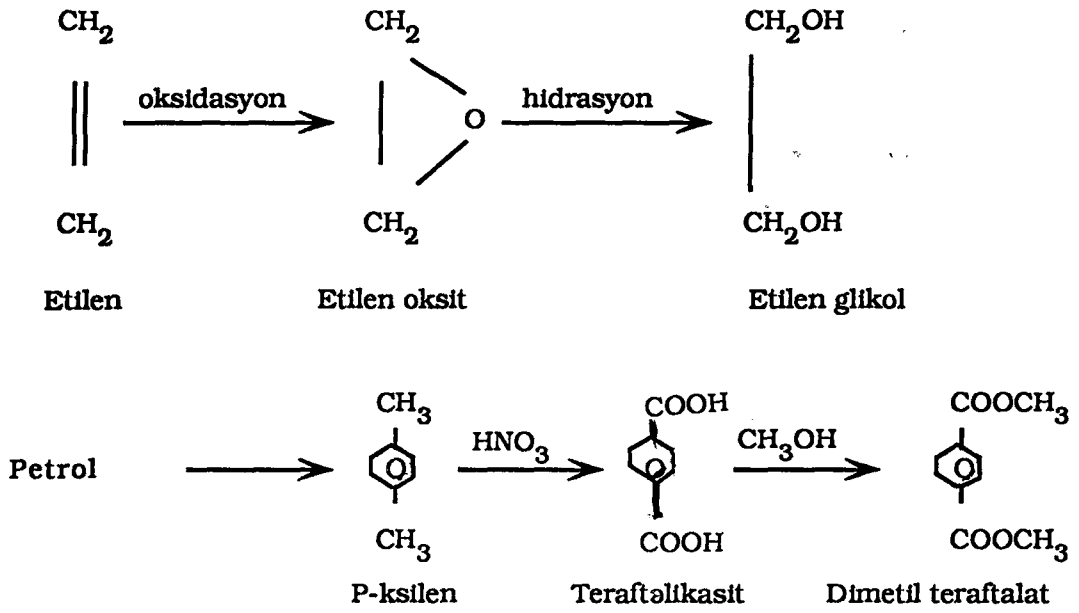


şeklinde olduğu belirtilmiştir. (FETTES-1969)

Ayrıca 300°C üzerindeki sıcaklıklarda degradasyonun daha hızlı yürüdüğü de gözlenmiştir. PET kesitinin dairesel, boylamasına görünüşü ise düzgün ve eşit dağılımlıdır. Zayıf alkalilerden etkilenebilir, kuvvetli alkalilere ise direnci azdır. Beyazlatıcı maddelere, deterjanlara, kuru temizleme maddelerine, sabunlara, keton ve alkollere dayanıklıdır.

### 3.4. PET'in Üretimi:

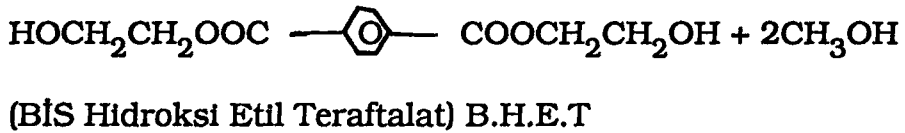
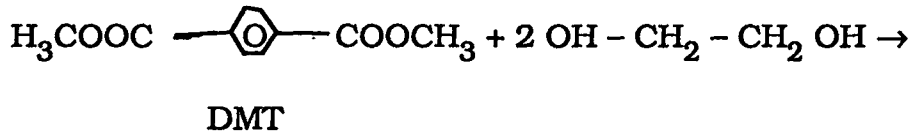
PET'in hammaddesi olan etilen glikol ve teraftalik asit petrolden çıkılarak elde edilir.



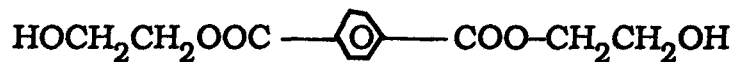
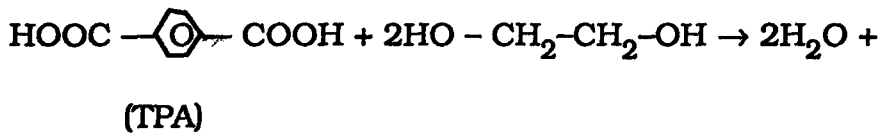
PET üretimi için geliştirilmiş iki ayrı yöntem vardır.

i) Birinci yöntemde dimetil teraftalat ve etilen glükol kullanılır.

Tepkime transesterleşme tepkimesidir.



ii) İkinci yöntemde ise teraftalik asit ile etilen glükol kullanılır. Tepkime direk esterleşmedir.



Bu proseslerde aynı monomerler oluşmasına rağmen, TPA yerine DMT'nin kullanılması daha uygun bulunmuştur. Bunun en önemli nedeni TPA'nın toz halinde bir asit olması ve saflaştırılmasıdaki güçlölüdür. Oysa DMT'nin erime noktası düşük olup, saflaştırılması bir sorun yaratmaz. Bununla beraber DMT ile yapılan tepkimenin sonucu su yerine parlayıcı bir alkol olan metanolün açığa çıkması bir kullanılma dezavantajı yaratır.

Ester değışim reaksiyonlarında, destillenme veya kristallendirme ile kolayca saflaştırılabilen teraftalık asitin dimetil esteri kullanılır. Kondenzasyon tepkimesinin devamı ikinci bir reaktörde yapılır. Tepkime Sıcaklığı 280°C ye kadar çıkarılır.

Ayrıca tepkime düşük basınçta ester değışmesi şeklinde istenilen molekül ağırlığında polimer elde edilinceye kadar sürdürölür. Tepkime birkaç saat içinde tamamlanır. Yan ürün olarak açığa çıkan etilen glikol sistemden uzaklaştırılır. Bu adımda kullanılan katalizörler antimon bileşikleridir. Polimerizasyon sonunda, polimer uzun çubuklar halinde reaktörden alınır, soğutulur, taneler (chips) halinde kesilerek taşıma kolaylığı sağlanır.

## BÖLÜM 4

### MATERYAL VE DENEYLERİN YAPILIŞI

#### 4.1. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Düzenek:

- A - Termostat (Sirkulasyonlu yağ ve subanyosu, CS-Lauda)
- B - Aşı Kopolimer düzeneği (100 mL azot gazı girişli pyrekstüp, geri soğutucu, yıkama şişesi, termometre)
- C - Vakum pompası (Vac Ubrand RD )
- D - Vakum etüvü (Heraeus VT 5042 Ek)
- E - Ubbelohde viskozimetresi
- F - Analitik terazi ( $\pm 0.0001$  hassasiyetli, Gec-Avery)
- C - Taramalı Elektron Mikroskopu, SEM (Jeol Model JEM 100 CXII)
- H - FTIR Spektrofotometresi (Mattson model-1000)

#### 4.2. Deneylerde Kullanılan Maddeler:

- PET** : Aşı kopolimerleşme işleminde Hoksp firmasına ait değişik kalınlıklarda PET filmler kullanıldı.
- Monomer** : BDH, firmasına ait akrilamit (Aam) temin edildiği şekilde kullanıldı.
- Başlatıcı** : Merck firmasına ait azobisisobüti-ronitril (AIBN) metanol içerisinde

kristallendirilip vakum etüvde kurutulduktan sonra kullanıldı.

**Diğer Kimyasal Maddeler** : Metanol, aseton, 1, 1, 2, 2- tetrakloroetan (TCE), fenol Merck firmasına ait olup temin edildikleri şekilde kullanıldı.

### 4.3. Deneysel Yöntem

#### 4.3.1. PET Filmlerin Hazırlanması:

Aşılama amacıyla ozalit filmler kullanıldı. Bu filmler metanolde üç tabaka halinde ayrıldı. Bu üç tabakanın FTIR spektrumu çekildiğinde, kalın olan tabakanın PET olduğu anlaşıldı. Bundan sonraki deneylerde bu PET filmi kullanıldı.

#### 4.3.2. PET Filmlerin Şişirme İşlemi

Şişirilme işlemi boyunca sirkülasyonlu yağ banyosu kullanıldı. PET Filmlerin şişirilmesi 100 mL lık pyreks tüplerde 50°C - 130°C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi.

2 cm x 3 cm ebatlarında kesilen PET filmler tartılıp tepkime tüpüne konduktan sonra, üzerine 30 mL (1,1,2,2, TCE) ilave edilerek sirkülasyonlu yağ banyosuna yerleştirildi. Deney süresi tamamlandıktan sonra tüpten alınan filmler, süzgeç kağıdın arasında kurularak TCE'nin fazlası alındı ve tartıldı. Şişme yüzdesi kütle artışından, aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Şişme} = \frac{W_{\text{ş}} - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada,

$W_{\text{Ş}}$  : Şişirilmiş filmin ağırlığı

$W_0$  : Orijinal filmin ağırlığı

#### 4.3.3. Aşı Kopolimerleşme İşlemi:

PET filmler üzerine AAm aşılama işlemi azot gazı girişi olan 100 mL'lik polimerizasyon tüpleri kullanıldı. TCE içerisinde şişirilen 2 cm x 3 cm ebatındaki filmler, içerisinde AAm + Su (8 mL) çözeltisi bulunan polimerizasyon tüplerine konuldu. Polimerizasyon tüplerinden 45 dak azot gazı geçirildikten sonra, sabit sıcaklıktaki su banyosuna daldırılıp termal dengeye gelmesi için 5 dak. beklendi. Daha sonra AIBN'nin aseton içerisindeki çözeltisinden uygun derişimde (2 mL) ilave edildi ve geri soğutucu altında azot atmosferinde belirli sürelerde aşılama işlemi yapıldı.

Belirlenen aşılama süresi sonunda filmler polimerizasyon tüplerinden alınarak filmlerin yüzeyinde kalan çözücü, monomer ve hemopoliakrilamit sıcak su ile 5 saat yıkanarak uzaklaştırıldı. Daha sonra filmler vakum etüvünde 50 °C de 48 saat süreyle kurutulup tartıldı.

Aşılama verimi, orjinal ve aşılama film tartımları arasındaki farktan gravimetrik olarak tayin edildi. Aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Aşılama Verimi} = \frac{W_g - W_i}{W_i} \times 100$$

Burada,

$W_g$  : Aşıl原因mış filmin kuru ağırlığı (g)

$W_i$  : Orijinal filmin kuru ağırlığı (g)

Ayrıca aşıl原因 hızı ( $R_g$ ) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$R_g = \frac{w_g - w_o}{M_w \times t \times v} \times 1000$$

Burada,

$M_w$  : AAm'ın molekül ağırlığı (g/mol)

$t$  : aşıl原因 süresi (s)

$v$  : toplam hacim (mL)

#### 4.3.4. PET Filmlere AAm Difüzyonu ve Aşıl原因ması:

TCE içerisinde şişirilmiş çeşitli kalınlıklardaki PET filmler daha önceden optimize edilmiş olan AAm derişimdeki çözeltiler içerisinde 20 °C de 1-6 gün süreyle difüzyona uğratıldı. Yukarıda belirlenen günlerin herbirinin sonunda difüzyon ortamından filmler alındı, aşıl原因 ortamına konuldu, üzerine tespit edilen derişimde (AIBN + Aseton) çözeltilisi ilave edilerek kopolimerizasyon sıcaklığında ve süresinde aşıl原因 yapıldı.

#### 4.3.5. PET Filmlere AIBN Difüzyonu ve Aşılması

TCE içerisinde şişirilmiş çeşitli kalınlıklardaki PET filmler daha önceden optimize edilmiş olan AIBN derişimindeki çözeltiler içerisinde 20 °C'de 1-5 gün süreyle bekletildi. Yukarıda belirlenen günlerin sonunda difüzyon ortamından filmler alındı, aşılama ortamına konuldu, üzerine belirli derişimde (AAM + Su) çözeltisi ilave edilerek kopolimerizasyon sıcaklığında ve süresinde aşılama yapıldı.

#### 4.3.6. Aşılanmış PET Filmlerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini:

Filmlerin su tutma kapasitelerinin tayini saf su ortamında yapıldı. Bu ortamda çeşitli oranlardaki aşılanmış filmler  $20.0 \pm 0.1$  °C de 48 saat süre ile bekletildi. Ortamdan alınan filmler süzgeç kağıdı ile kurulandı ve tartıldı. Daha sonra bu filmler vakum etüvde 96 saat süreyle kurutulup tekrar tartıldı. Aradaki ağırlık farkından filmlerin su tutma kapasiteleri % olarak aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Su Tutma Kapasitesi} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

Burada,

W : Nemli filmin ağırlığı

W<sub>0</sub> : Kuru filmin ağırlığı

#### 4.3.7. Aşılanmış PET Filmlerin İntrinsik Viskozite Değerlerinin Belirlenmesi:

Intrinsik (limit) viskozite değerinin belirlenmesinde Ubbelohde viskozimetresinden yararlanıldı. Çözücü olarak fenol/TCE (1:1) karışımı kullanıldı. Viskozimetre  $25.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$  deki su banyosu içersine yerleştirilerek sıcaklık dengesi kurulduktan sonra çözücünün akış süresi belirlendi. Belirli yüzde derişimde aşılanmış PET filmlerin çözeltileri hazırlanarak her bir çözeltilinin akış süreleri belirlenip spesifik viskoziteleri hesaplandı.

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Burada,

$t$  : polimer çözeltilisinin akış süresi

$t_0$  : çözücünün akış süresi

$\eta_{sp}$  : spesifik viskozite

Daha sonra  $\eta_{sp}/c$ ,  $c$  ye karşı grafiğı alındı, sıfır derişimine ekstrapole edilerek intrinsik viskozite değeri ordinatdan okundu. Çözücü ve polimer çözeltilisinin akış süreleri tayin edilirken en az üç ölçümün ortalaması alındı.

#### 4.3.8. FTIR Spektroskopisi:

Orjinal ve aşılanmış PET filmler fenol/TCE (1:1) sisteminde çözüldü, bu çözeltilerden 1-2 damla NaCl disk üzerine damlatılarak FTIR spektrumları kaydedildi.

#### **4.3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Bakır levha üzerine tutturularak altın kaplanmış orjinal ve aşılınmış PET filmlerin mikro yapı analizleri Jeol model JEM-100 CXII taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı .



## BÖLÜM 5

### DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, PET film üzerine akrilamit monomerinin aşılama verimi üzerine % şişme sıcaklık, polimerizasyon süresi, başlatıcı ve monomer derişimi, film kalınlığı, monomer diffüzyonu, başlatıcı difüzyonu ve çeşitli metal katyonların etkisi araştırıldı.

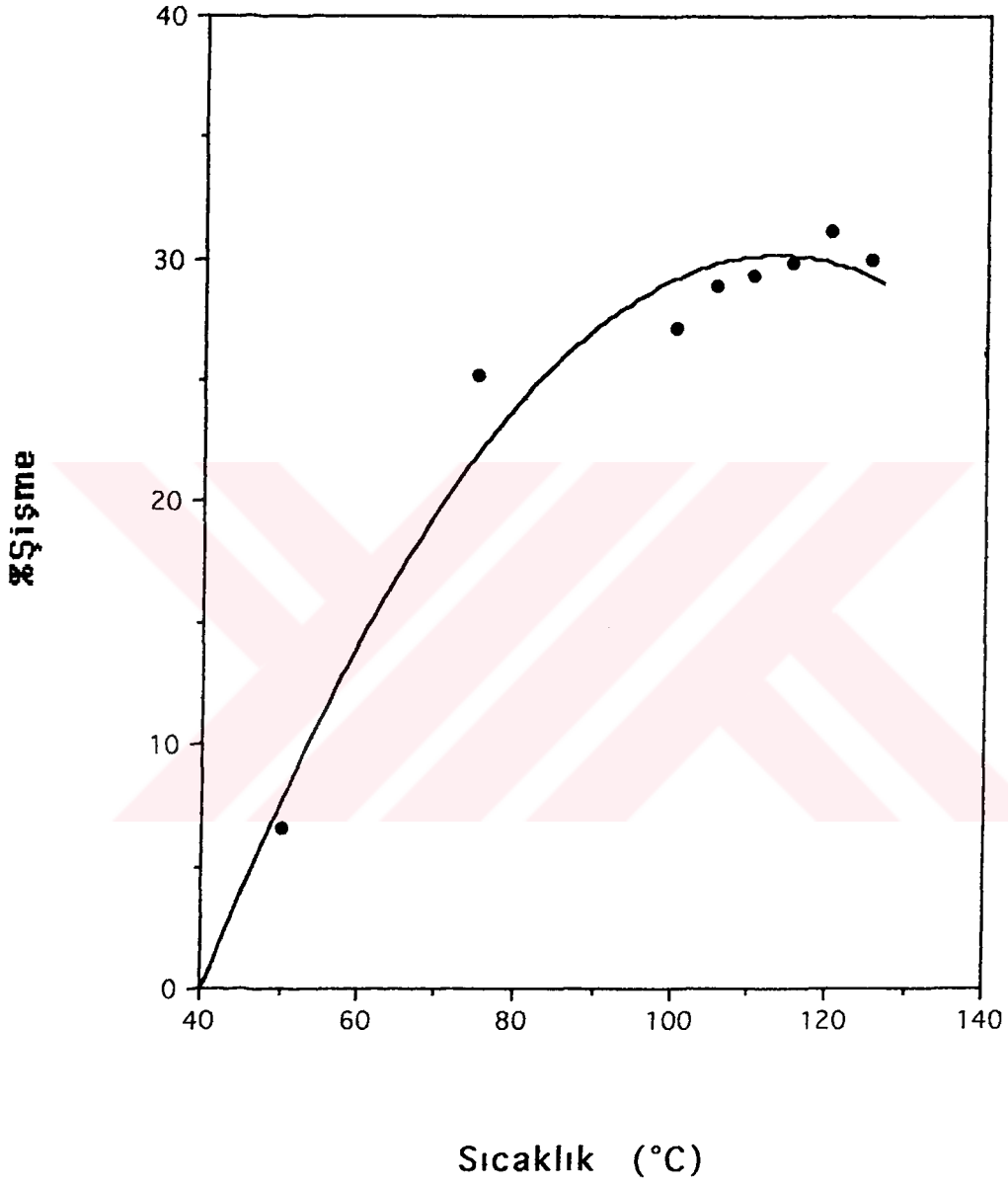
Akrilamit aşılama PET filmlerin viskozite, nem tutuculuk gibi bazı özellikleri incelendi. Ayrıca FTIR ve SEM çalışmalar ile aşılamanın gerçekleştirildiği desteklendi.

Aşılama yöntemleri aktif merkez oluşturmaya dayanmaktadır. Aktif merkezler radyasyon yardımıyla veya kimyasal olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada kimyasal aşılama yöntemi tercih edilmiştir.

#### 5.1. Filmlerin Aşı Kopolimerizasyona Hazırlanması:

PET filmler, aşı kopolimerizasyon işleminden önce TCE içerisinde şişirme işlemine tabi tutuldu. % Şişmenin sıcaklık ve süre ile değişimi (Şekil 5.1, 5.2)'de gösterilmiştir.

Şişirme işlemi 50°C - 125°C aralığında 15 dakika sürdürülmüştür. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile PET filmlerin yüzde şişme değerleri artmaktadır. 120°C de % 31 şişme görülmektedir. Ancak 125°C de PET film TCE içerisinde büzülerek deformasyona uğradığından yüzde şişme azalmış bu nedenle bundan sonraki deneylerde şişirme sıcaklığı olarak 120°C seçilmiştir.

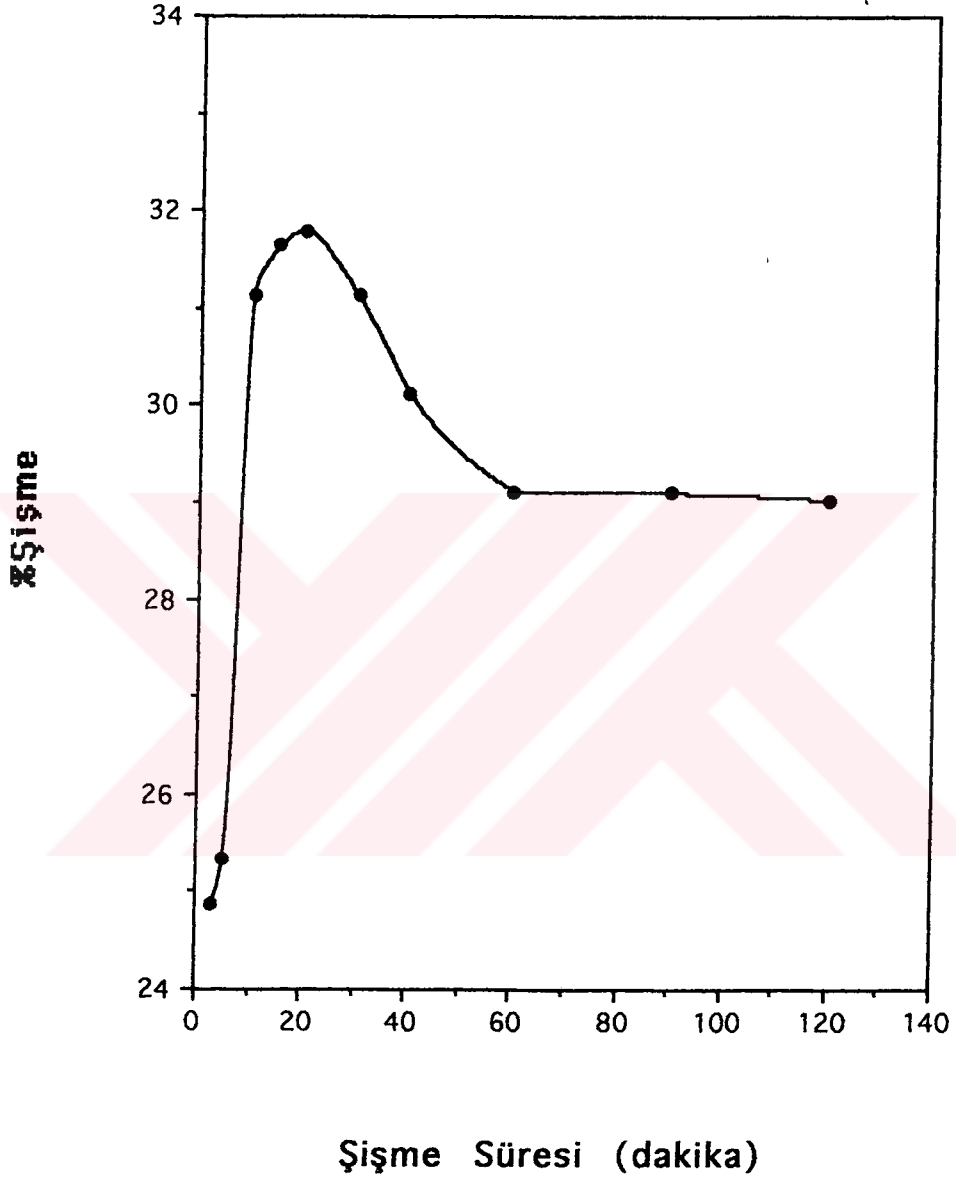


Şekil 5.1. % Şişmenin sıcaklık ile değişimi.  
t = 15 dak.

Şekil 5.2'de görüldüğü gibi 120 °C de yapılan deneyde şişirme süresinin artırılması ile yaklaşık 20 dakika sonra % şişme doygunluğa ulaşmıştır. 20 dakikadan daha uzun süre PET film TCE ile muamele edildiğinde filmde meydana gelen büzülme şeklindeki deformasyon gittikçe artmış, filmin yüzey alanı azalmış ve buna bağlı olarak şişme değerinde önce azalma gözlenmiş ardından da kalmıştır. Benzen sonuçlar TCE kullanılarak PET filme metil metakrilik asit aşılmasında da rapor edilmiştir. (XUE ve WILKIE, 1995).

Ayrıca PET film üzerine benzoyl peroksit yardımı ile akrilamid aşılmasında da piridin, DCE, (% 20 DCE + % 80 H<sub>2</sub>O) ve DMSO şişirici olarak kullanıldığında şişirme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak % şişmenin arttığı rapor edilmiştir (ŞANLI, PULAT , 1993).

PET film ve lifler üzerine benzoyl peroksit yardımı ile akrilik asitin aşılmasında, PET film ya da liflerinin 1, 2-dikloreten ile bir ön şişirme işleminden geçirilmesinin difüzyonu kolaylaştırdığı ve aşılama verimini arttırdığı (OSIPENKO, MARTINOVICZ, 1990), tarafından belirlenmiştir.



Şekil 5.2. % Şişmenin şişme süresi ile değişimi.  
T = 120 °C.

## 5.2. Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi:

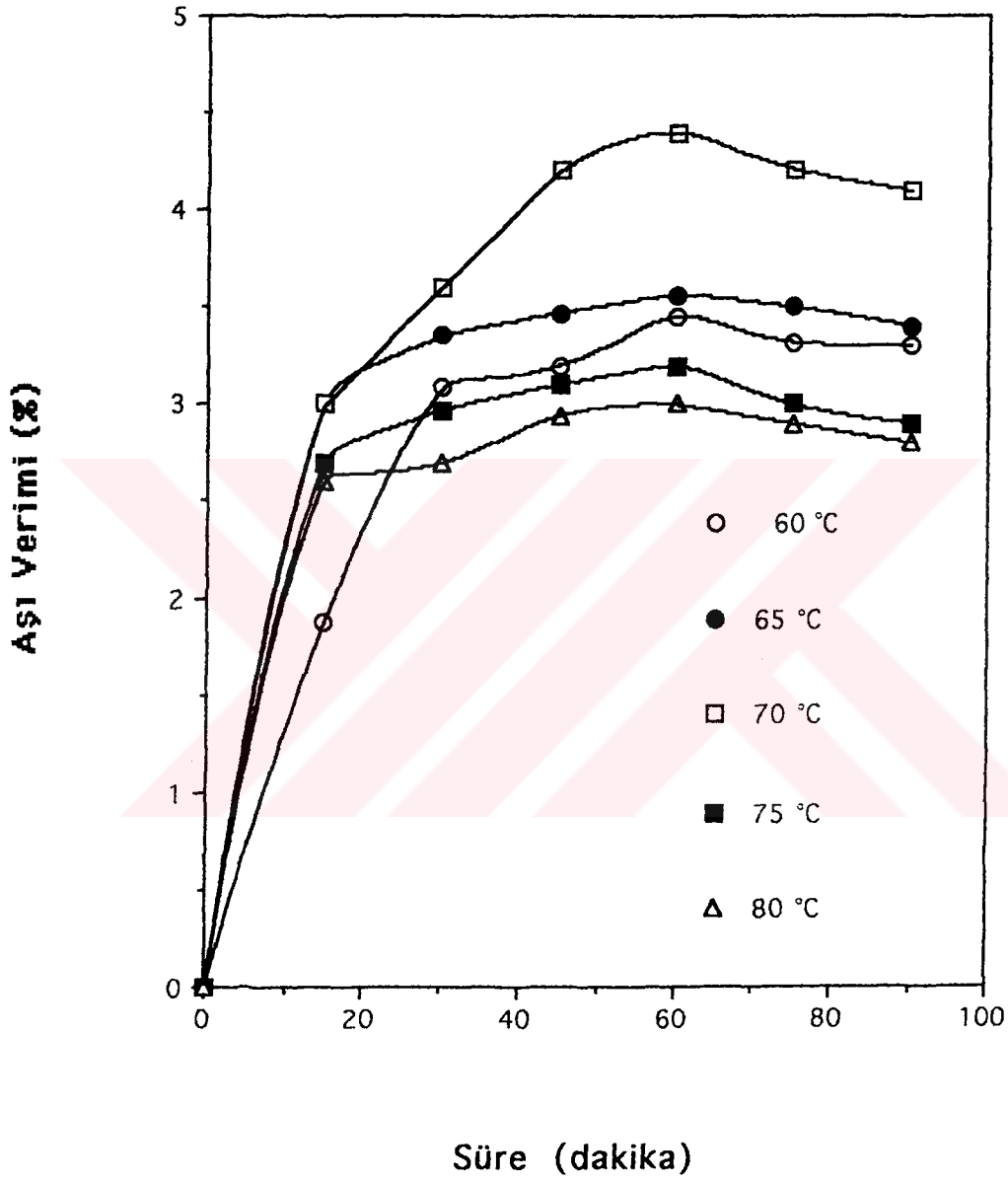
Sıcaklık ve süre, polimerleşme reaksiyonlarında önemlidir. Bu yüzden aşılama veriminin süre ve sıcaklıkla değişiminde araştırılmıştır. Aşı kopolimerizasyon işlemi 60°C - 80°C sıcaklıklarda ve farklı sürelerde yapılmıştır Şekil (5.3).

Şekil 5.3'den görüldüğü gibi maksimum aşılama verimi 70°C de elde edildiği için bundan sonra yapılan deneylerde bu sıcaklık kullanılmıştır.

Sıcaklığın aşılama verimi üzerine etkileri şu şekilde sıralanabilir;

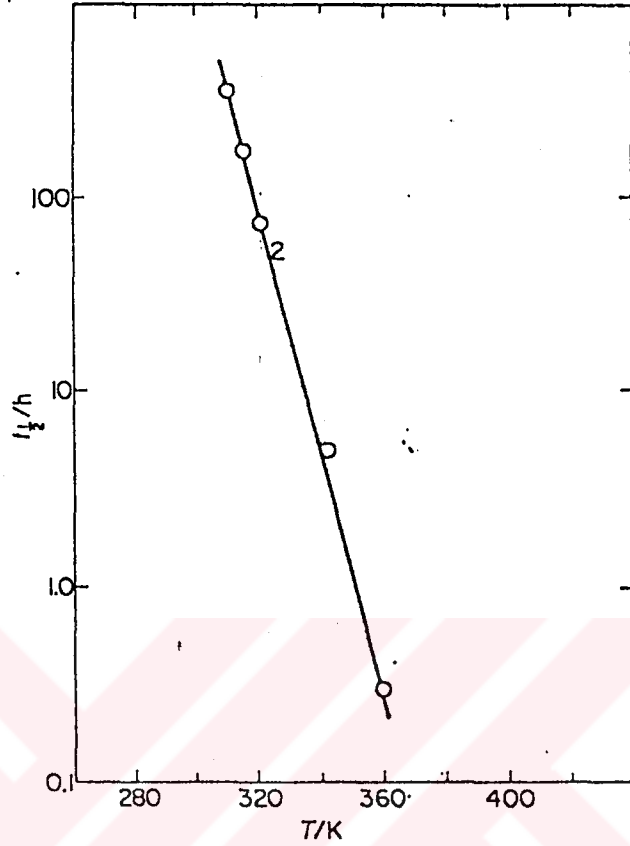
- (i) Polimerizasyon ortamında PET filmlere monomer ve başlatıcı difüzyon hızının artması,
- (ii) Aşılamanın başlama ve büyüme hızının artması,
- (iii) PET veya PET makroradikalleri ile büyüyen homopolimer zincir radikalleri arasındaki olası zincir transferi reaksiyonlar,
- (iv) PET filmin şişmesinin artması.
- (v) Sonlama tepkimesini hızlandırır.

Genel olarak sıcaklığın yükselmesi başlatıcının (AIBN) parçalanma hızını arttırarak ortamdaki serbest radikal sayısını çoğaltır. Bu artış Şekil 5.3'de 70 °C'ye kadar olan sıcaklıkta gözlenmektedir. Aşılama veriminin 70 °C'de yüksek çıkmasının nedeni bu sıcaklığın PET'in camsı geçiş (Tg) sıcaklığı (65 °C) civarında olmasıdır. Tg etrafında aktiviteleri artan polimer zincirleri daha kolay radikalite reaksiyonlar vermekte 70 °C'nin üzerine çıktığında AIBN radikallerinin yarı ömürleri çok azalmaktadır (Şekil 5.4). Oluşan AIBN radikallerinin PET makro moleküllerinden proton kopararak radikal oluşturma şansı azalmaktadır. Bu da aşı veriminde azalma şeklinde açığa çıkmaktadır.



Şekil 5.3. Aşılama veriminin polimerleşme sıcaklığı ve süresi ile değişimi

[AAm] = 1.5 M; [AIBN] =  $6.0 \times 10^{-3}$  M;



Şekil 5.4. Azobisisobütironitrilin yarı ömrünün sıcaklığa karşı grafiği (COWIE, 1991).

Benzer sonuçlar yapılan diğer çalışmalarda da rapor edilmiştir. (ŞANLI, PULAT , 1993; ÜNAL, ŞANLI, 1996)

Aşı kopolimerizasyon tepkimesi tesbit edilmiş sıcaklıkta yeterince uzun sürdürülürse belli bir süre sonra aşılama verimi en yüksek değerine ulaşır (Şekil 5.3). Şekilden görüldüğü gibi 60 dakikada aşılama verimi en yüksek değerine ulaşmıştır. Polimerleşme daha uzun sürelerde yürütüldüğünde aşılama veriminin çok az azaldığı gözlenmiştir.

Sürenin etkisini şöyle açıklayabiliriz;

Belli bir miktar aşılamanın oluşması, eğer aşılama film yüzeyinden başlıyorsa bir difüzyon engeli yaratarak aşılama reaksiyonunun ilerlemesini zorlaştırır. Zamanla homopolimer derişimi artarak polimerik radikallerin PET filmlere difüzlenmesi, aşırı artan ortam viskozitesi nedeniyle zorlaşır.

Şekil 5.3'de görülen 60 dakikadan uzun sürelerde aşılama verimindeki azalma üstte bahsedilen nedenlere atfedilebilir.

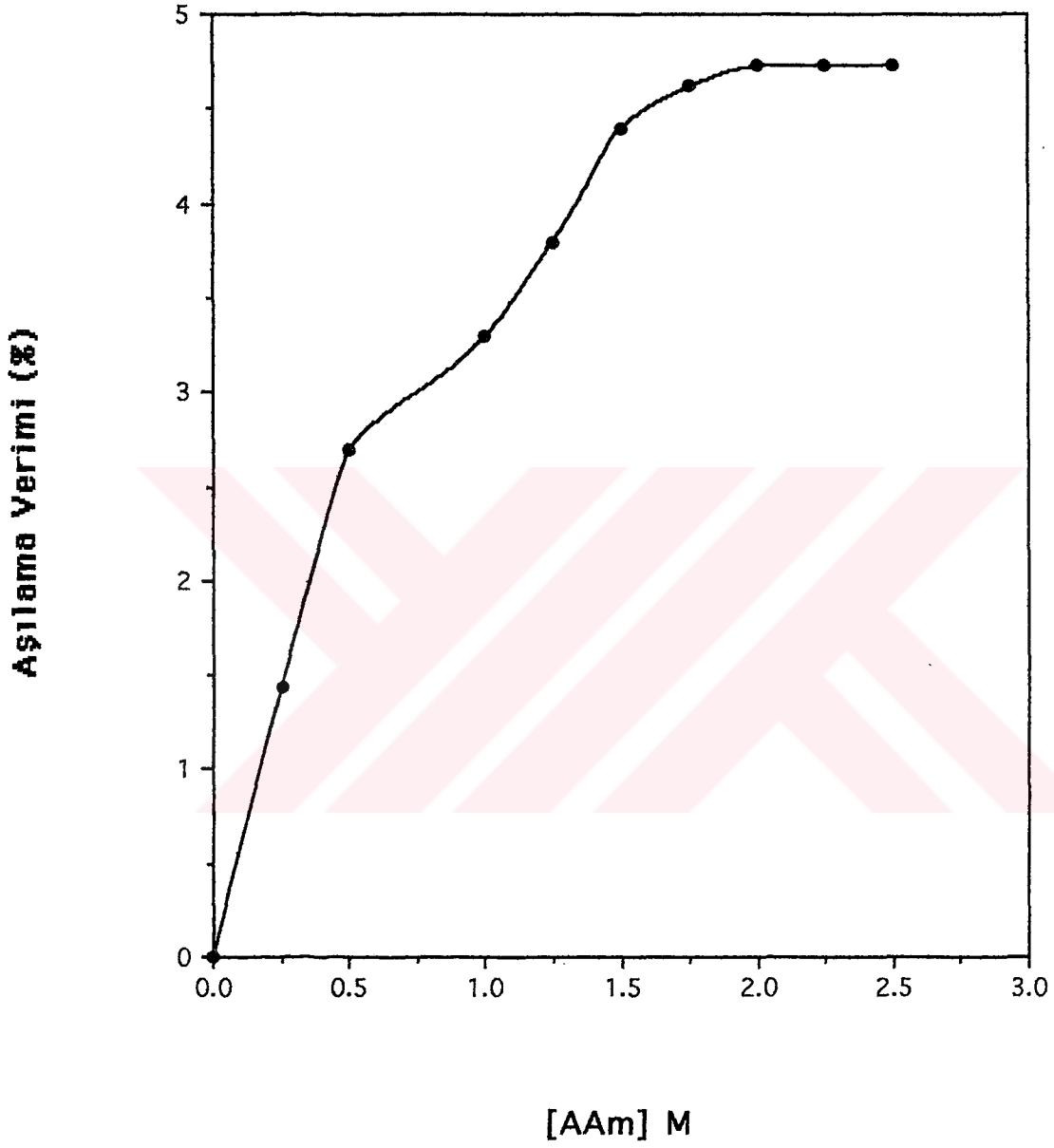
Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmaktadır (SAÇAK,PULAT , 1989; SAÇAK, BAŞTUĞ, TALU,1993 ).

### 5.3. Aşılama Verimi Üzerine Monomer Derişiminin Etkisi:

AAm derişiminin aşılama verimi üzerine etkisi Şekil 5.5'de gösterilmiştir. AAm derişiminin 1.5 M'a kadar artırılmasının aşılama verimini artırdığı ve bu derişimde doygunluk aşılama verimi olan % 4.4 değerine ulaştığı gözlenmiştir. AAm derişiminin daha fazla artırılmasının ise aşılama verimini artırmadığı ve aşılamanın sabit kaldığı görülmüştür.

Bu durum artan AAm konsantrasyonu ile aynı anda artan homopoliakrilamit oluşumu yüzünden ortamdaki monomerin tüketilmesine atfedilebilir. Buna ilave olarak ortamda biriken homopoliakrilamit film yüzeyinde bariyer oluşturarak ve ortam viskozitesini artırarak monomerin PET'in yapısı içerisine difüzlenmesini güçleştirir.

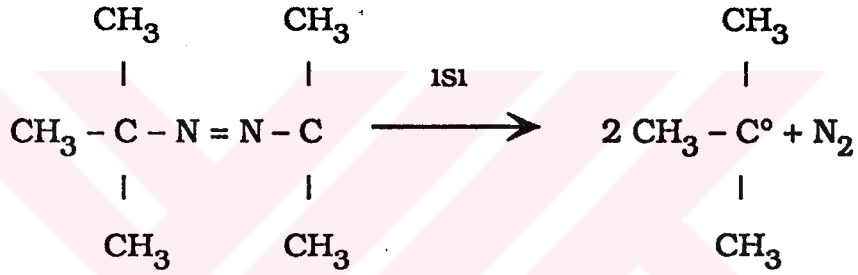
Benzer sonuçlar aşağıdaki araştırmaların yaptığı çalışmalarda da gözlenmiştir (MISRA, NAVAK ve SAHU, 1982; SAÇAK ve PULAT, 1989; SAÇAK, SERTKAYA ve TALU, 1992; ŞANLI ve PULAT, 1993; ÜNAL ve ŞANLI, 1996 ).



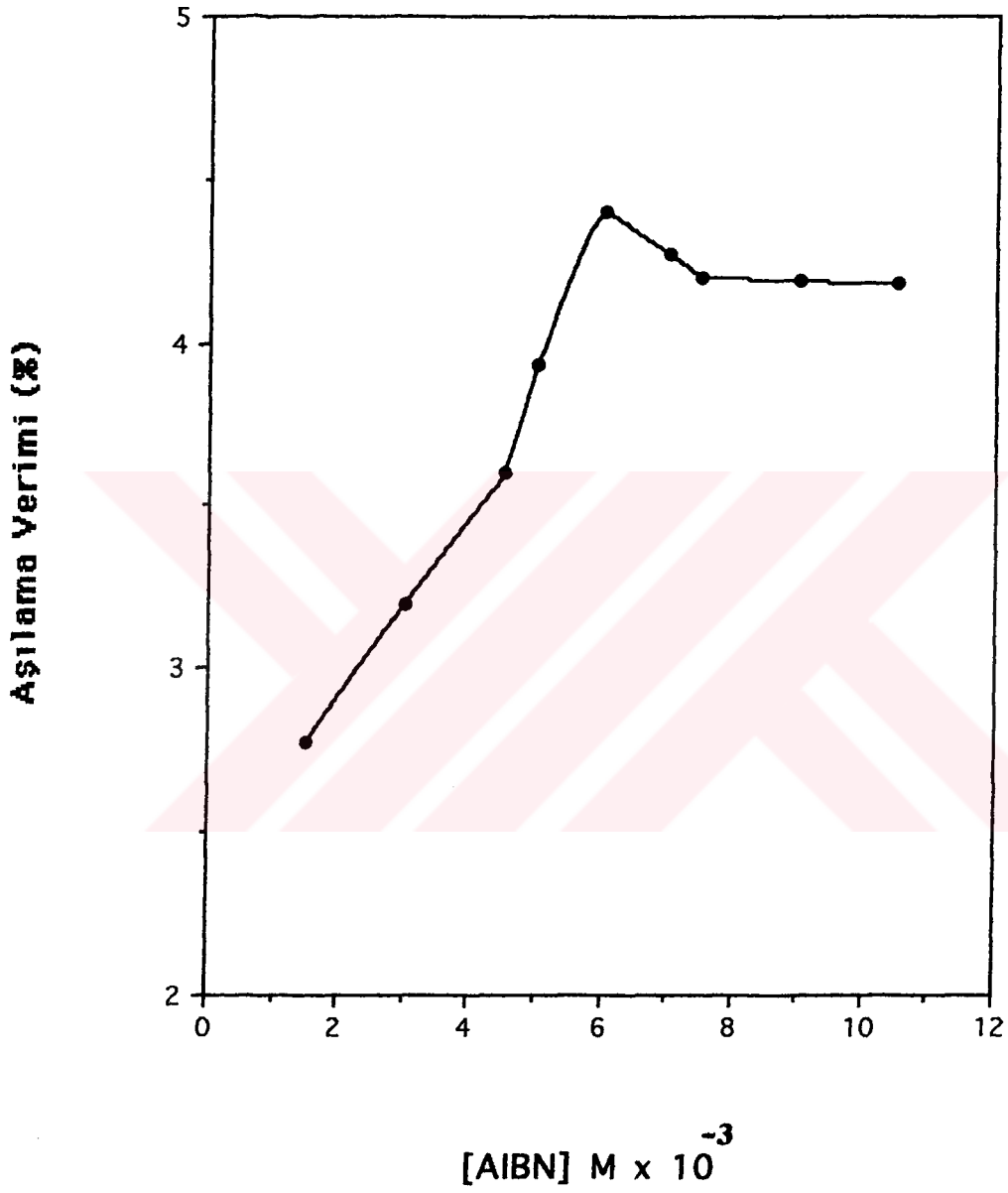
Şekil 5.5. Aşılama veriminin monomer derişimi ile değişimi.  
 $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 1 \text{ saat}$

#### 5.4. Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı Derişiminin Etkisi:

Monomer derişimi, süre ve sıcaklık sırası ile 1.5 M, 1 saat ve 70°C'de sabit tutularak başlatıcı derişiminin aşılama verimine etkisi  $1.5 \times 10^{-3} \text{ M} - 10.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  AIBN derişimi aralığında çalışıldı. Aşılama veriminin AIBN derişimi  $6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'a kadar artarak bir maksimum değere ulaştığı (% 4.4 aşılama verimi) ve sonra çok az bir azalma gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 5.6). Azobisisobütrionitril sıcaklığın etkisi ile;



tepkimesine göre izobütironitril radikalleri verecek şekilde parçalanır. Oluşan bu serbest radikaller aktif homopoliakrilamit zincirlerinin sayısını artırır. Bu aktif zincirler PET makromolekülleri ile zincir transfer reaksiyonu vererek PET makroradikalleri oluşturur. Diğer taraftan başlatıcı radikalleri de PET makromolekülünden hidrojen koparıp radikal oluşturarak aşılama için uygun aktif merkezler meydana getirir. Bu etkilerde aşılama verimini artırır. Başlatıcı derişimi daha fazla artırıldığında başlatıcı radikalleri arasındaki sonlanma reaksiyonları, büyüme reaksiyonlarına baskın çıkar ve aşılama veriminde bir azalmaya neden olur. Benzer deney sonuçları başka araştırmacıların çalışmalarında da rapor edilmiştir (SAÇAK ve PULAT, 1989; SAÇAK, SERTKAYA ve TALU, 1992; ŞANLI ve PULAT, 1993 ).



Şekil 5.6. Aşılama veriminin başlatıcı derişimi ile değişimi.  
[AAm] = 1.5 M; T = 70 °C; t = 1 saat.

### 5.5. Aşılama Verimi Üzerine Film Kalınlığının Etkisi:

PET film üzerine akrilamit aşılamaasında daha önceden optimize edilmiş şartlarda ( $[AAm] = 1.5 \text{ M}$ ,  $[AIBN] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $t = 1$  saat,  $T = 70^\circ\text{C}$ ) değişik kalınlıklardaki PET filmler (  $50 \mu\text{m}$ ,  $75 \mu\text{m}$ ,  $100 \mu\text{m}$ ,  $125 \mu\text{m}$ ) alınıp aşılama yapıldı.

Tablo 5.1'de görüldüğü gibi film kalınlığının arttırılması ile aşı verimi de artmaktadır.  $125 \mu\text{m}$  kalınlığındaki filmde yüzde aşılama verimi 7.34 olarak tesbit edilmiştir.

Film kalınlığının etkisini şöyle açıklayabiliriz; Tablo'da görüldüğü gibi film kalınlığı arttıkça TCE içerisinde % şişme artmaktadır. Şişme fazla olursa, PET filmin üzerindeki gözenekler daha fazla açılır, başlatıcı ve monomer radikallerinin difüzlenebilmesi kolaylaşır. Bu da % aşılama veriminde artışa neden olur.

**Tablo 5.1.** Film Kalınlığı ile % Şişme ve % Aşının değişimi

$[AAm] = 1.5 \text{ M}$ ,  $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$   $t = 1$  saat,  $T = 70^\circ\text{C}$

| Film kalınlığı<br>( $\mu\text{m}$ ) | %Şişme | %Aşı |
|-------------------------------------|--------|------|
| 50                                  | 31.8   | 4.4  |
| 75                                  | 32.6   | 5.0  |
| 100                                 | 33.2   | 6.5  |
| 125                                 | 35.0   | 7.3  |

### 5.6. Aşılama Verimi Üzerine Şişme Süresinin Etkisi:

TCE içerisinde farklı sürelerde şişirilmiş PET filmler, daha önceden optimize edilmiş şartlarda ( $[AAm] = 1.5 \text{ M}$ ,  $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$   $t = 1 \text{ saat}$ ,  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) kopolimerizasyon işlemine tabi tutuldu (Tablo 5.2).

Tablo'dan görüldüğü gibi, şişme süresi 20 dakıkaya kadar artırıldığında % şişme artmakta, bu da başlatıcı ve monomer difüzyonunu kolaylaştırdığından % aşılama verimi de artış göstermektedir.

20 dakikadan sonraki sürelerde % şişmenin fazla değişmediği gözlemlendi. Daha uzun sürelerde ise filmin deformasyona uğradığı görüldü.

**Tablo 5.2.** Şişme Süresi ile % Şişme ve % Aşının Değişimi

$[AAm] = 1.5 \text{ M}$ ,  $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$   $t = 1 \text{ saat}$ ,  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$

| Şişme zamanı<br>(dak) | %Şişme | %Aşı |
|-----------------------|--------|------|
| 5                     | 25.33  | 1.8  |
| 10                    | 31.14  | 3.1  |
| 15                    | 31.64  | 3.7  |
| 20                    | 31.80  | 4.4  |
| 30                    | 31.12  | 3.0  |

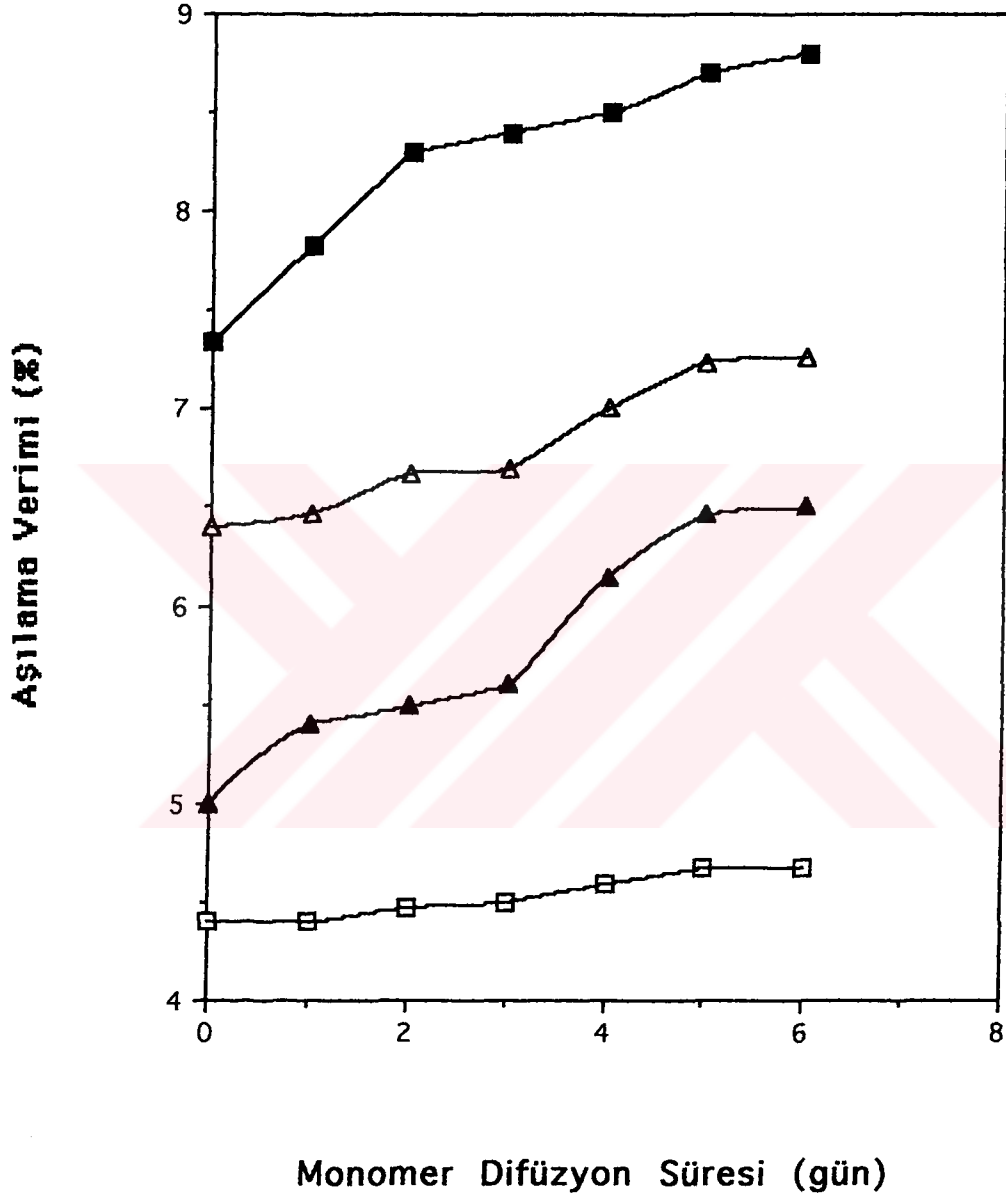
### 5.7. Monomer Difüzyonun Aşılama Verimi Üzerine Etkisi:

TCE içerisinde şişirmiş çeşitli kalınlıklardaki (50-125  $\mu\text{m}$ ) PET filmler 1.5 M AAm çözeltisi içerisinde 1-6 gün boyunca 20°C'de bekletildi (Şekil 5.7).

Şekilde görüldüğü gibi monomer difüzyonu yüksek aşılama verimine neden olmaktadır. Bütün kalınlıklardaki filmlerde 5. gün sonunda doygunluk aşılama verimine ulaşılmıştır. En yüksek aşılama verimi 125  $\mu\text{m}$ 'luk filmde 6 gün sonunda % 8.8 olarak gerçekleşmiştir.

Bu durum, PET içerisine monomer difüzyonunun aşı kopolimerleşmesinde hız sınırlayıcı bir proses olduğunu göstermektedir.

Benzer sonuçlar AAm ve 4-VP'nin  $\text{BZ}_2\text{O}_2$  başlatıcı kullanılarak PET filmlere aşılmasında da rapor edilmiştir (ŞANLI ve PULAT. 1993; ÜNAL ve ŞANLI , 1996).



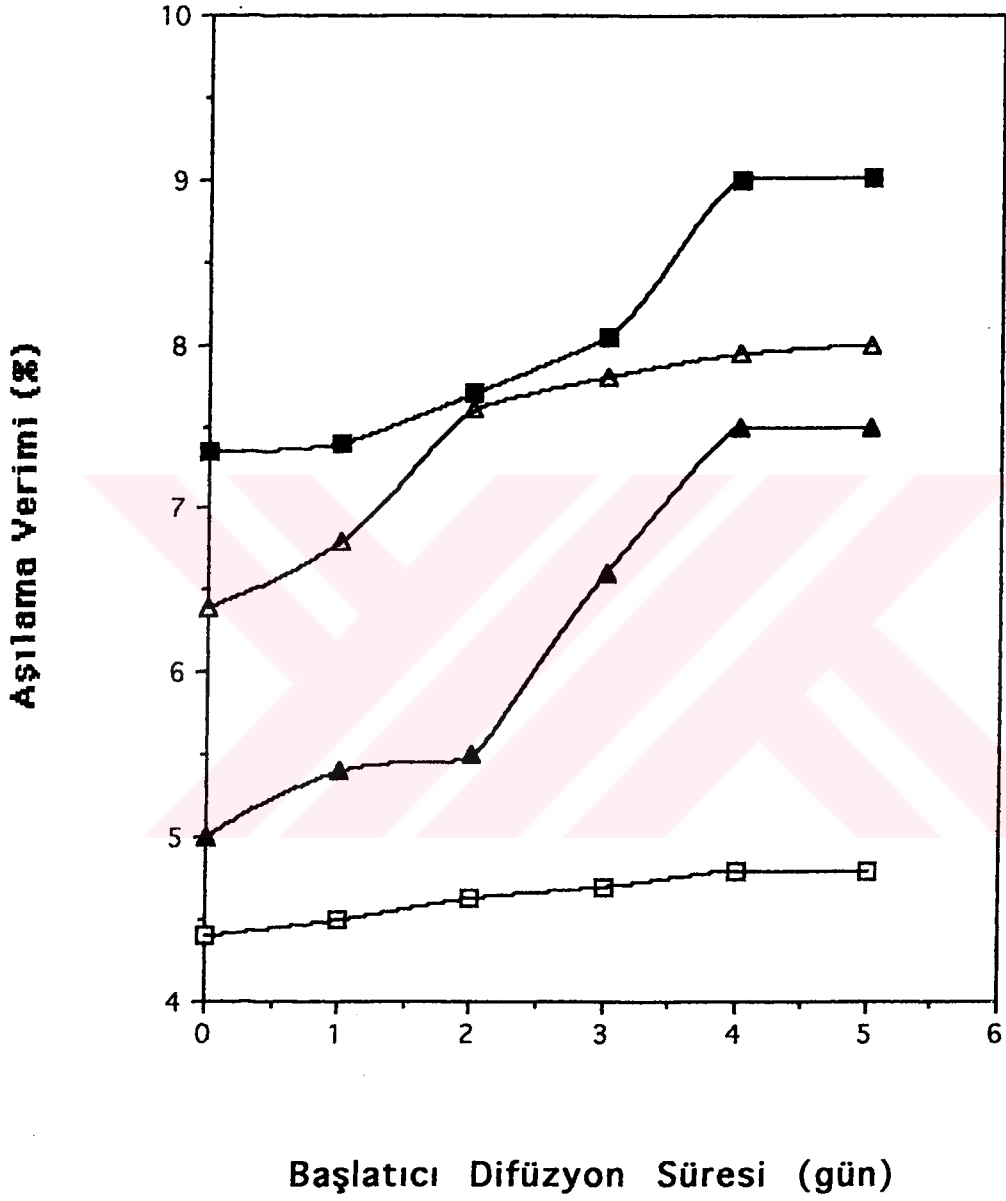
Şekil 5.7. Aşılama veriminin monomer difüzyonu ile değişimi.  
 $[AAm] = 1.5 \text{ M}$ ;  $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 1$  saat.  
 PET filmın kalınlığı: (□) 50 µm, (▲) 75 µm, (△) 100 µm, (■) 125 µm.

### 5.8. Başlatıcı Difüzyonun Aşılama Verimi Üzerine Etkisi:

Çeşitli kalınlıklardaki PET filmleri TCE içerisinde şişirilip  $6.0 \times 10^{-3}$  M AIBN içerisinde 1-5 gün süreyle 20°C de bekletildi. Şekil 5.8'da görüldüğü gibi difüzyon süresi arttıkça, % aşılama veriminin önceleri arttığı, difüzyonun 4. ve 5. günlerinden sonra ise sabit kaldığı gözlemlendi.

Başlatıcının difüzlendiği PET filmler üzerine AAm aşılandığında difüzyona tabi tutulmamış PET filmlere kıyasla daha yüksek aşılama veriminin elde edildiği ve bu değerin 125 µm'lık PET filmde 5. gün difüzyon sonunda % 9'luk bir aşılama verimine neden olduğu gözlemlenmiştir.

Benzer sonuç AAm'in  $BZ_2O_2$  başlatıcı kullanılarak PET filme aşılama veriminde de rapor edilmiştir (ŞANLI ve PULAT, 1993).



Şekil 5.8. Aşılama veriminin başlatıcı difüzyonu ile değişimi.  
 $[AAm] = 1.5 \text{ M}$ ;  $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 1$  saat.  
 PET filmin kalınlığı: (□) 50  $\mu\text{m}$ , (▲) 75  $\mu\text{m}$ , (△) 100  $\mu\text{m}$ , (■) 125  $\mu\text{m}$ .

### 5.9. Aşılama Kinetiği:

AAm'ın PET filmlere aşılmasında aşılama hızı (Rg) ile monomer ve başlatıcı derişimleri arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$R_g = k [\text{monomer}]^m \times [\text{Başlatıcı}]^n$$

Bu bağıntıdaki "m" ve "n" monomer ve başlatıcının bireysel dereceleri olup deneysel olarak belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın aşılama hızı üzerine etkisinden yararlanarak da aşılama toplam aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

#### 5.9.1. Monomerin Bireysel Derecesi

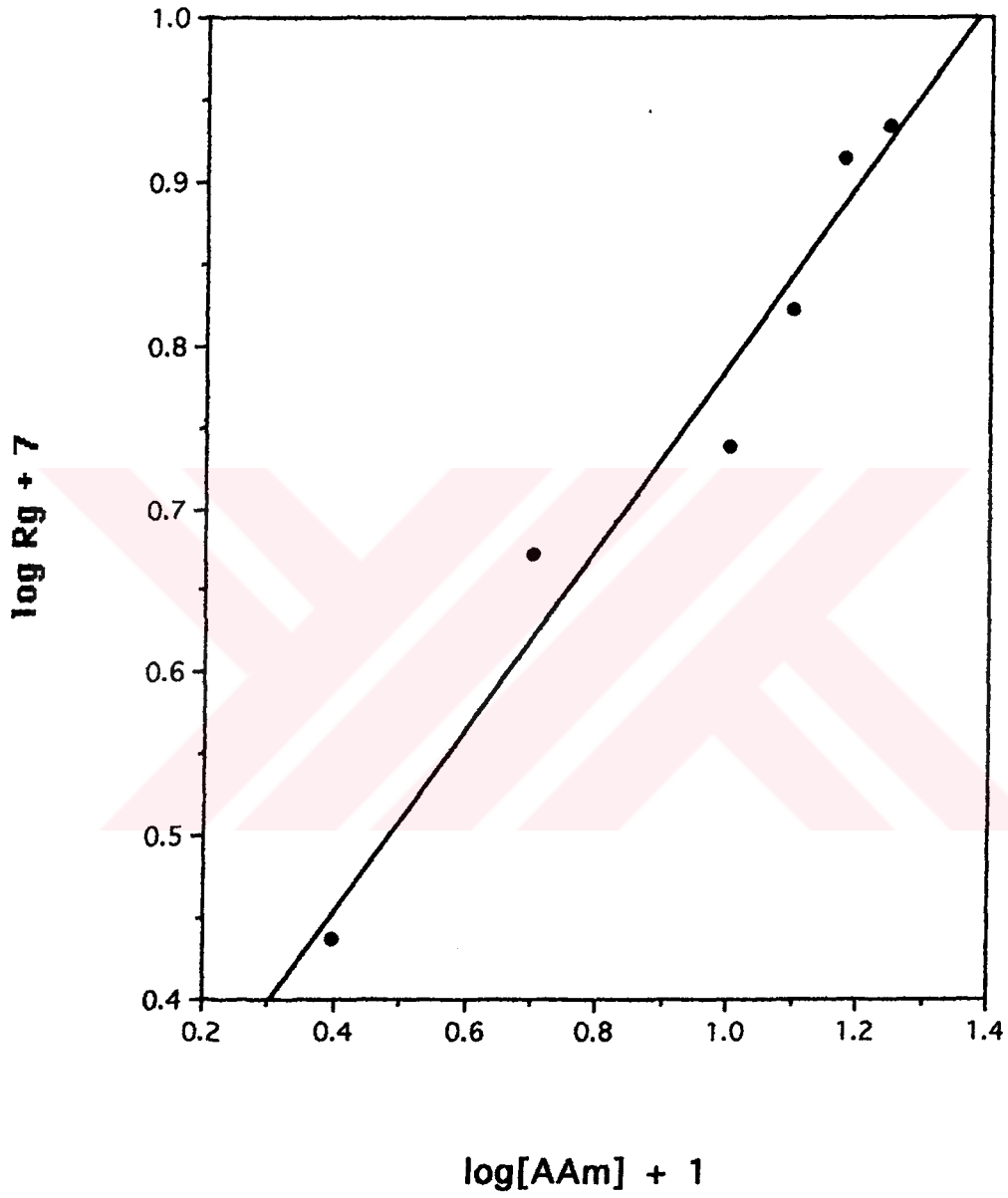
Aşılama hızının, başlatıcı (AIBN) derişimi ve sıcaklık sabit tutularak AAm derişimi ile değişimini gösteren deneysel sonuçlar Tablo 5.3'de verilmiştir. Tablo 5.3'deki verileri kullanarak log Rg'ye karşı log [AAm] grafiğe alınmıştır (Şekil 5.9).

Grafiğin eğimi aşılama hızının monomer derişimine kaçınıcı dereceden bağılı olduğunu verir ve bu değer 0.56 olarak bulunmuştur.

**Tablo 5.3.** Aşılama Hızının AAm Derişimine Bağılılığı

| [AAm]<br>(mol/L) | Aşılama<br>Verimi% | log[AAm]+1 | RgX10 <sup>7</sup> | log Rg +7 |
|------------------|--------------------|------------|--------------------|-----------|
| 0.25             | 1.44               | 0.398      | 2.74               | 0.437     |
| 0.50             | 2.7                | 0.698      | 4.69               | 0.671     |
| 1.00             | 3.3                | 1.000      | 5.47               | 0.738     |
| 1.25             | 3.8                | 1.097      | 6.64               | 0.822     |
| 1.50             | 4.4                | 1.176      | 8.20               | 0.914     |
| 1.75             | 4.44               | 1.243      | 8.59               | 0.934     |

[AIBN]=6.0 X 10<sup>-3</sup> M, T= 70°C, t= 1 saat



Şekil 5.9. Aşılama hızının monomer derişimine bağılığı.  
 $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 1 \text{ saat}$ .

### 5.9.2. Başlatıcının Bireysel Derecesi:

Aşılama hızının, AAm derişimi ve sıcaklık sabit tutularak başlatıcı (AIBN) derişimi ile değişimini gösteren deneysel sonuçlar Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4'deki verilerden  $\log R_g$ 'ye karşı  $\log [AIBN]$  grafiğe alınmıştır (Şekil 5.10). Grafiğin eğimi aşılama hızının AIBN derişimine kaçınıcı dereceden bağlı olduğu verir ve bu değer 0.34 olarak bulunmuştur.

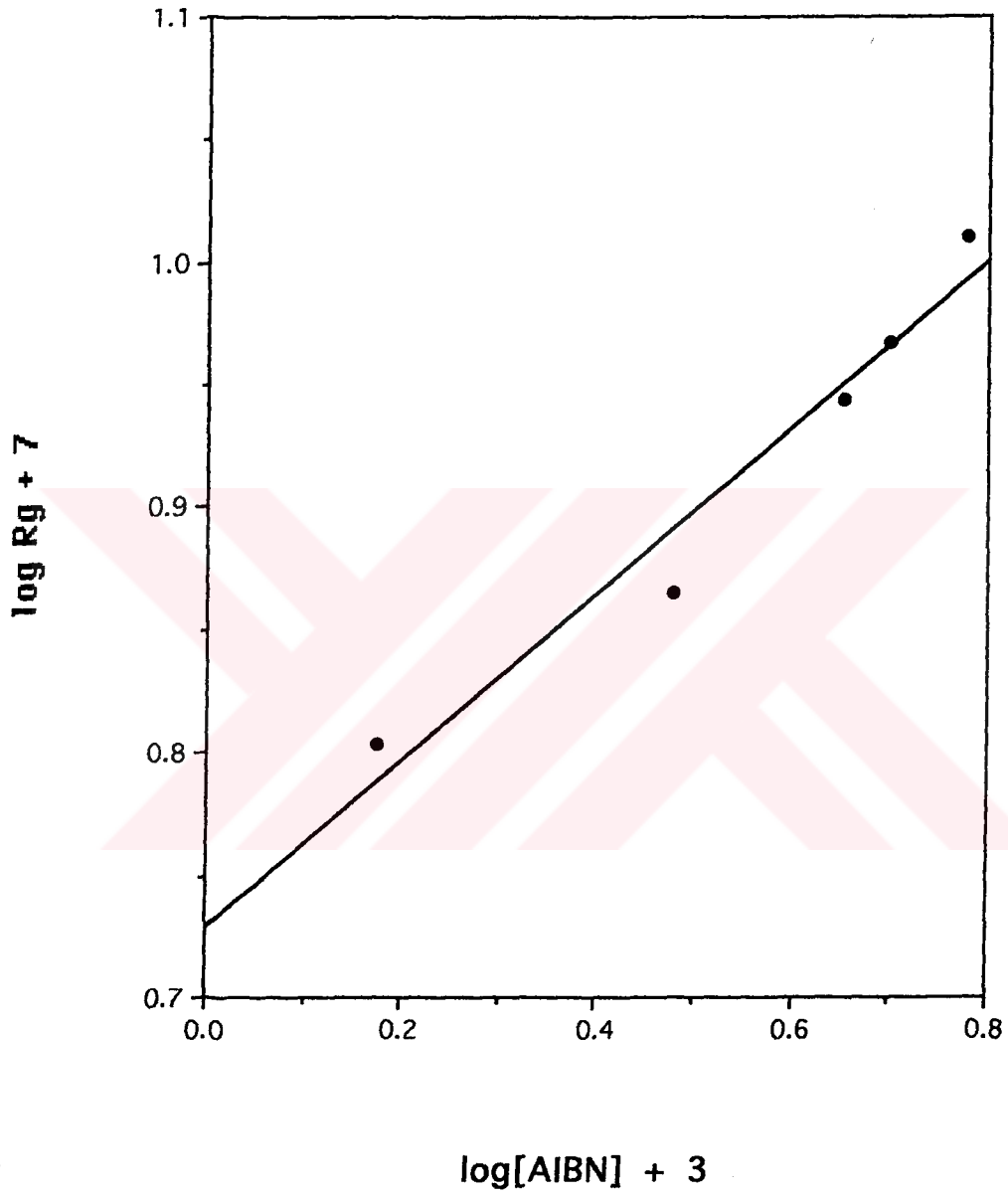
**Tablo 5.4.** Aşılama Hızının AIBN Derişimine Bağlılığı

| $[AIBN] \times 10^3$<br>(mol/L) | Aşılama<br>Verimi% | $\log[AIBN]+3$ | $R_g \times 10^7$ | $\log R_g+7$ |
|---------------------------------|--------------------|----------------|-------------------|--------------|
| 1.5                             | 2.78               | 0.176          | 6.35              | 0.803        |
| 3.0                             | 3.2                | 0.477          | 7.33              | 0.865        |
| 4.5                             | 3.6                | 0.653          | 8.79              | 0.944        |
| 5.0                             | 3.9                | 0.699          | 9.28              | 0.967        |
| 6.0                             | 4.4                | 0.778          | 10.26             | 1.011        |

$$[A_{Am}] = 1.5 \text{ M}, T = 70^\circ\text{C}, t = 1 \text{ saat}$$

Şekil 5.9 ve 5.10'da elde edilen deneysel sonuçlardan yararlanarak, AAm'ın AIBN başlatıcısı kullanılarak PET filmler üzerine aşı kopolimerizasyonunun hız bağıntısını

$$R_g = k [A_{Am}]^{0.56} \times [AIBN]^{0.34} \text{ şeklinde yazabiliriz.}$$



Şekil 5.10. Aşılama hızının başlatıcı derişimine bağılılığı.

$[A_{Am}] = 1.5 \text{ M}$ ;  $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $t = 1 \text{ saat}$ .

### 5.9.3. Aşılama Toplam Aktivasyon Enerjisi

Aşılama hızının, AAm ve AIBN derişimleri ve aşı kopolimerizasyon süresi sabit tutularak sıcaklıkla değişimini gösteren deneysel sonuçlar Tablo 5.5'de verilmiştir.

**Tablo 5.5.** Aşılama Hızının Sıcaklığa Bağlılığı

| T (K) | Aşılama Verimi(%) | $\frac{1}{T} \times 10^3$ | $R_g \times 10^7$ | $\log R_g + 7$ |
|-------|-------------------|---------------------------|-------------------|----------------|
| 333   | 3.46              | 3.00                      | 6.64              | 0.822          |
| 338   | 3.58              | 2.96                      | 7.03              | 0.847          |
| 343   | 4.4               | 2.92                      | 7.82              | 0.893          |

[AAm] = 1.5 M, T=70°C, t= 1 saat

Tablo 5.5'deki verilerden  $\log R_g$ 'ye karşı  $\frac{1}{T}$  grafiğe alınmıştır. (Şekil 5.11). Şekil 5.11'den yararlanarak aşılama toplam aktivasyon enerjisi (Ea) Arrhenius bağıntısından 4.1 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

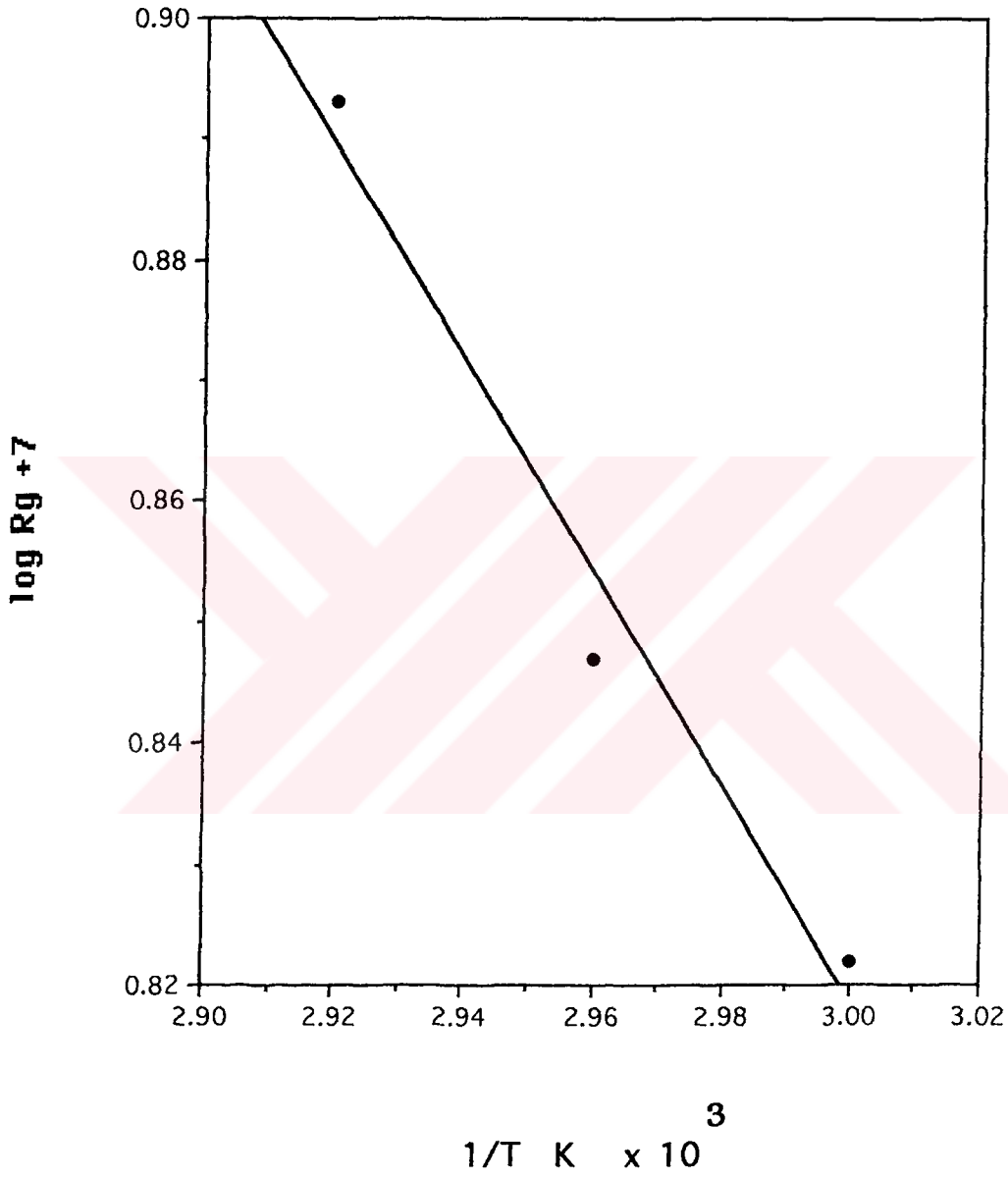
Literatürde AIBN kullanarak AAm'in PET filmlere aşılması ile ilgili kinetik bir veri bulunmamaktadır. Bununla birlikte, pek çok araştırmacı çeşitli başlatıcılar kullanarak değişik vinil monomerlerini PET liflere aşlamışlardır.

Örneğin, PET liflere  $Bz_2O_2$  yardımıyla 2-metil-5-vinil pridin aşılmasında aşılama hızının monomer ve başlatıcı derişimine sırasıyla 1.1 ve 1.02'ci dereceden bağlı olduğunu belirtmişlerdir. (SAHALABY, BAYAZEED, HEBEISH-1978).

Aynı monomerin hidrojen peroksit ile aşılmasında ise yukarıdaki değerler 0.59 ve 0.97 olarak rapor edilmiştir (HEBEISH, SHALABY ve SHAHIO, 1978).

Yapılan bir başka çalışmada, PET liflere  $BZ_2O_2$  başlatıcı kullanılarak metakrilik asit aşılınmış ve aşılama hızının monomer derişimine 0.167, başlatıcı derişimine ise 0.545.ci dereceden bağlı olduğu bulunmuştur.(SOMANATHAN, BALASUBRAMANIAM ve SUBRAMANIAM,1995). Saçak ve arkadaşları tarafından yapılan iki ayrı çalışmada ise PET liflere AIBN ile metil metakrilat aşılmasında aşılama hızının monomer ve başlatıcıya sırasıyla 1.30 ve 0.92 ci dereceden;  $BZ_2O_2$  ile akrilik asit aşılmasında ise aşılama hızının akrilik asit derişimine 2.33.cü,  $BZ_2O_2$  derişimine ise 0.92.ci dereceden bağlı olduğu belirtilmiştir (SAÇAK ve OFLAZ, 1993; SAÇAK, BAŞTUĞ ve TALU, 1993).

Literatürde verilen çalışmalardan da görüldüğü gibi, aşılama hızının başlatıcı ve monomer derişimlerine bağılılığı, PET ana zincirine aşılana monomer ve kullanılan başlatıcının türüne göre değişmektedir.



Şekil 5.11. Aşılama hızının sıcaklığa bağılılığı.

[AAm] = 1.5 M; [AIBN] =  $6.0 \times 10^{-3}$  M; t = 1 saat.

### 5.10. Aşılama Verimine Çeşitli Metal Tuzlarının Etkisi

Aşılama verimi üzerine metal tuzlarının etkisi aşılama ortamına  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  tuzları ilave edilerek incelenmiş ve elde edilen değerler Tablo 5.6 da verilmiştir. Tablo 5.6.'da görüldüğü gibi artan metal tuz derişimleri ile aşılama verimi de artmaktadır.

Kullanılan metal iyonları arasında aşılarmaya en yüksek katkıyı  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları sağlamıştır. Tuzların aşılama ortamındaki homopoliakrilamid oluşumuna etkisi de incelenmiş ve optimum tuz derişimlerinde elde edilen % aşılama ve % homopolimer değerleri Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7'den görüldüğü gibi ortamda her hangi bir tuz yok iken % 4.4'lük aşı verimena karşılık % 83.9 homopoliakrilamit oluşmuş iken bu değerin örneğin bakır tuzları ortama ilave edildiğinde yaklaşık on kat azaldığı ve % aşılama veriminin de % 4.4 den % 6.1'e arttığı gözlenmiştir. Homopolimer oluşumunun ortamda engellenmiş olması aşılama veriminide doğrudan etkilemekte ve artırmaktadır.

Reaksiyon ortamına katılan bu tuzların etkisi ile aşılama verimindeki artma büyüme basamağında homopolimer oluşumunun engellenmesi veya bu tuzların katalizör gibi davranması ile açıklamaktadır. Benzer sonuçlar  $\text{BZ}_2\text{O}_2$  kullanılarak akrilik asit'in PET film ve liflere aşılamasında çeşitli mahr tuzları kullanılarak da elde edilmiştir (OSIPENKO, MARTINOVICZ, 1990).

Table 5.6. Aşılama verimi üzerine çeşitli tuz derişimlerinin etkisi  
[AAm] = 1.5 M, [AIBN] = 6.0 X 10<sup>-3</sup> M, T= 70 °C, t = 1 saat.

| [Tuz derişimi]<br>(mmol/L) | %Aşı                                 |                                      |                                      |                                      |
|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                            | CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O | CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O | CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O |
| 5.00                       | 4.60                                 | 4.58                                 | 4.60                                 | 4.53                                 |
| 10.0                       | 4.96                                 | 4.77                                 | 4.78                                 | 4.75                                 |
| 15.0                       | 5.52                                 | 5.09                                 | 5.20                                 | 4.86                                 |
| 20.0                       | 6.10                                 | 5.59                                 | 5.74                                 | 5.47                                 |

Table 5.7. Aşılama ve homopoliakrilamid oluşumu üzerine çeşitli tuzların etkisi  
[AAm] = 1.5 M, [AIBN] = 6.0 X 10<sup>-3</sup> M, T= 70 °C, t = 1 saat.

| Tuz                                  | Tuz Derişimi<br>(mmol/L) | Aşı verimi<br>(%) | homopoliakrilamid<br>(%) |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| ---                                  | --                       | 4.4               | 83.9                     |
| NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 20                       | 5.5               | 80.0                     |
| CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O | 20                       | 5.6               | 79.6                     |
| CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 20                       | 5.7               | 77.5                     |
| CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O | 20                       | 6.1               | çöktürülemedi            |

### 5.11. PET Filmlerin İntrinsik Viskozitelerinin Aşılama İle Değişimi

PET filmlerin (50  $\mu\text{m}$ ) intrinsik viskoziteleri fenol/TCE (1:1) çözücü sistemin içerisinde  $25^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$ 'de ölçülmüştür.

Değişik yüzdelerde AAm aşılانmış PET filmlerin intrinsik viskozite değerleri Tablo (5.8)'de verilmiştir.

Tablo 5.8'den görüldüğü gibi intrinsik viskozite değerleri aşılama verimi ile artmaktadır. Orijinal filmin İntrinsik Viskozitesi 0.150 dL/g iken % 4.70 aşılانmış filmde bu değer 0.482 ye ulaşmıştır. Bu durum aşılamanın bir ispatı olarak değerlendirilmiştir.

Benzer sonuçlar yapılan diğer çalışmalarda da rapor edilmiştir (SAÇAK, PULAT-1989; MUKMERJEE, SACHOV, GUPTA-1983; ÜNAL, ŞANLI-1996).

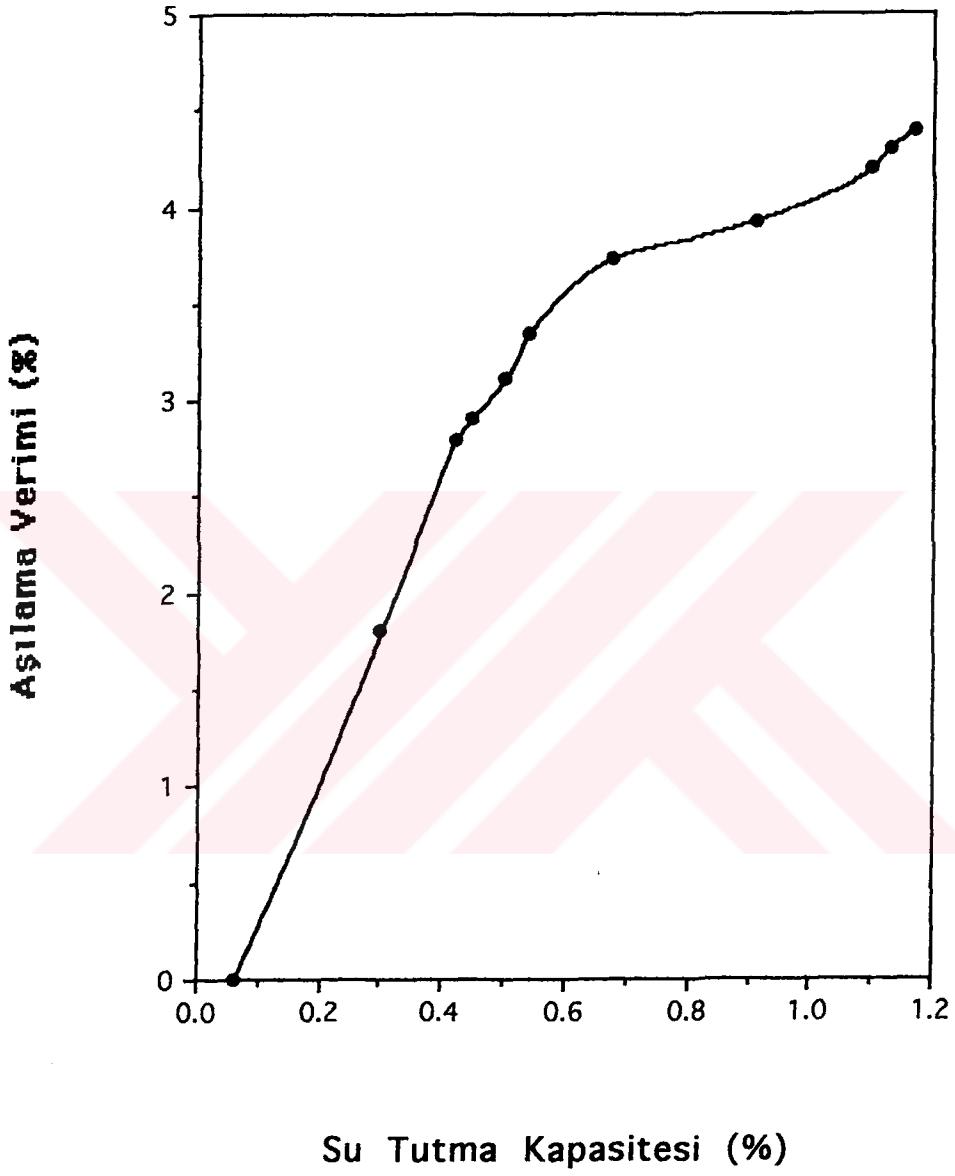
**Tablo 5.8:** AAm Aşılانmış PET Filmlerin İntrinsik Viskozite Değerleri

| % Aşılama Verimi | İntrinsik Viskozi te (dL/g) |
|------------------|-----------------------------|
| 0.00             | 0.150                       |
| 1.60             | 0.330                       |
| 2.80             | 0.428                       |
| 3.20             | 0.436                       |
| 4.40             | 0.441                       |
| 4.70             | 0.482                       |

### 5.12. Aşılanmış Filmlerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini:

Orjinal ve aşılanmış PET filmlerin su tutma kapasitelerini tayin etmek amacıyla  $20^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}\text{C}$  de saf su içerisinde 48 saat süreyle bekletilip filtre kağıdı arasında kurulandıktan sonra tartılmış ve vakum etüvünde  $50^{\circ}\text{C}$  de 96 saat süreyle kurutulup tekrar tartılmıştır. Su tutma kapasiteleri ağırlık değişiminden yüzde olarak hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 5.12'de gösterilmiştir. % 4.4 aşılana kadar su tutma kapasitesi %1.17 değerine ulaşmaktadır. Su tutma kapasitesi daha çok filmin hidrofilik yapısı ile ilgilidir. Ayrıca, aşılama ile yapıda oluşabilecek genişlemede su tutma kapasitesinin artmasına yardım edebilmektedir (KALE, LOKHMANDE ve RAO, 1975).

Yapılan bu çalışmada, aşılama ile PET filmin yapısına AAm'den gelen hidrofilik gruplar sokulmuştur. Bu da PET filmlerin su tutma kapasitesinin artmasına neden olmuştur.



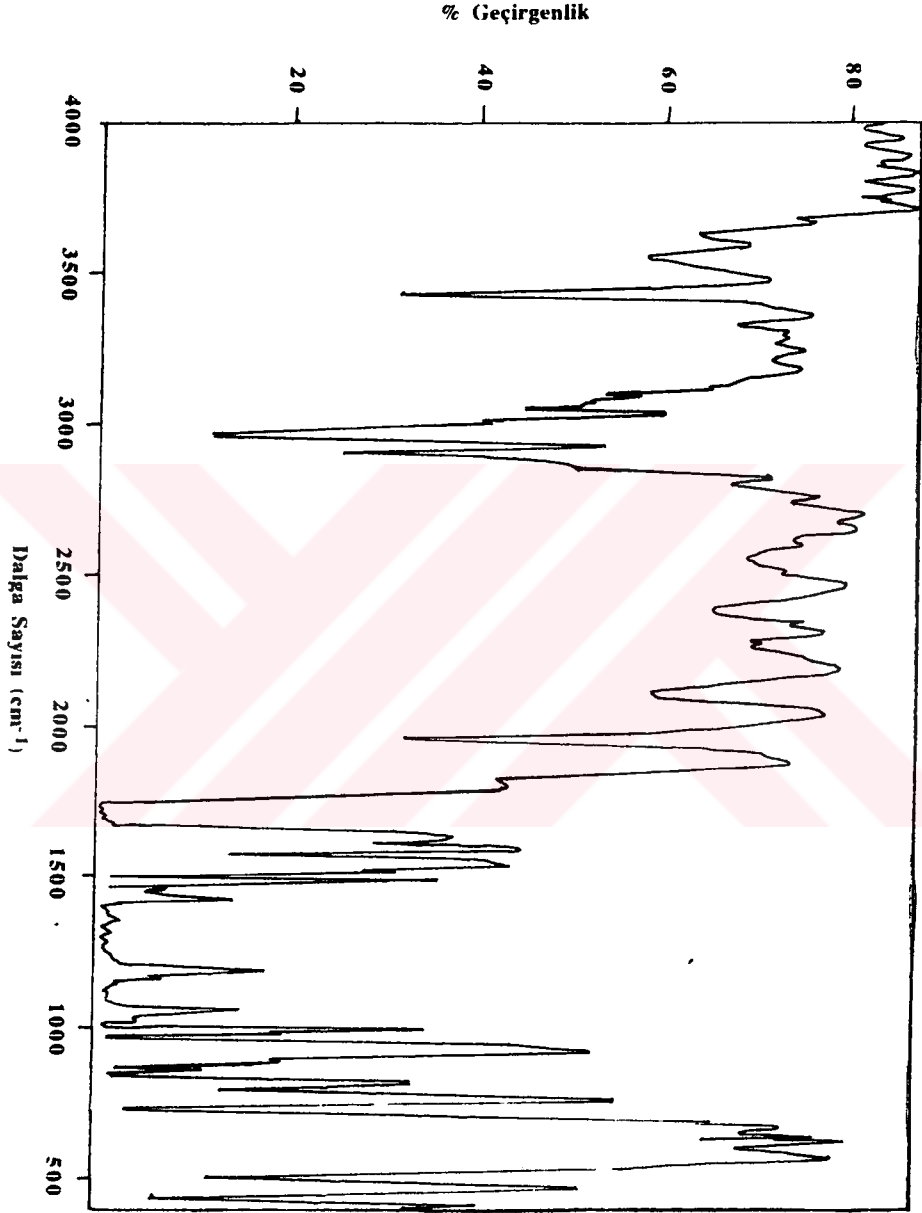
Şekil 5.12. Su tutma kapasitelerinin aşılama verimi ile değişimi.

### 5.13. Aşılanmış PET Filmlerin FTIR Spektrumları

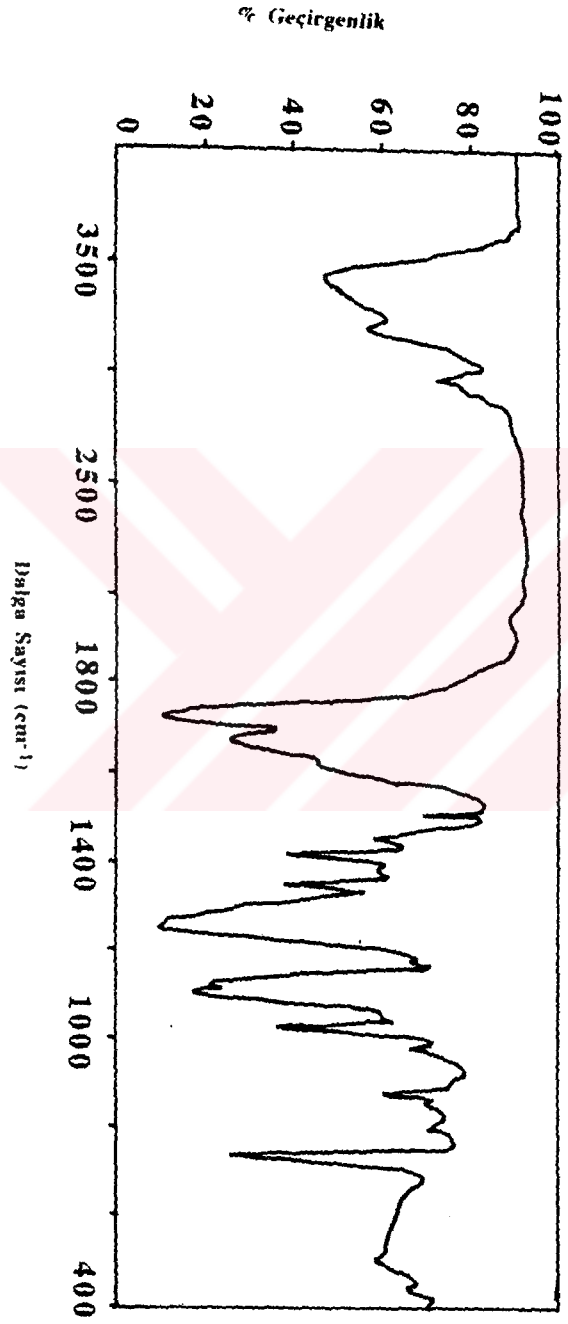
Orjinal ve AAm ile aşılana PET filmin FTIR spektrumu Şekil 5.13 (a,b)'de gösterilmiştir. Şekil 5.13.b'de görüldüğü gibi 3200-3330  $\text{cm}^{-1}$ 'de yayvan absorbsiyon bandı AAm'den gelen N-H gerilemelerine, 1660-1670  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik  $-\text{C}=\text{O}$  (amit) gerilemelerine ve 1625  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise  $-\text{C}=\text{N}$  - rezonans gerilemelerine karşılık gelmektedir.

### 5.14. Filmlerin Mikro Fotoğrafları

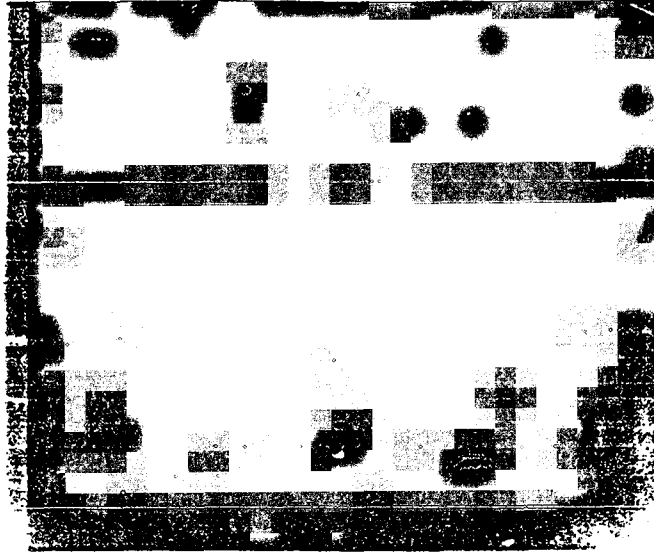
Orjinal ve AAm'aşılanmış (% 4.4) PET filmlerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları sırasıyla Şekil 5.14 (a,b)'de gösterilmiştir. Şekil 5.14 a'da görüldüğü gibi orjinal PET filmin yüzeyi honojen ve pürüzsüz iken AAm'ın yan zincir olarak girdiği PET filmlerin yapısında ise mikrofazlar oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 5.4 b). Bu durum aşılamanın olduğunu bir desteği olarak değerlendirilmiştir.



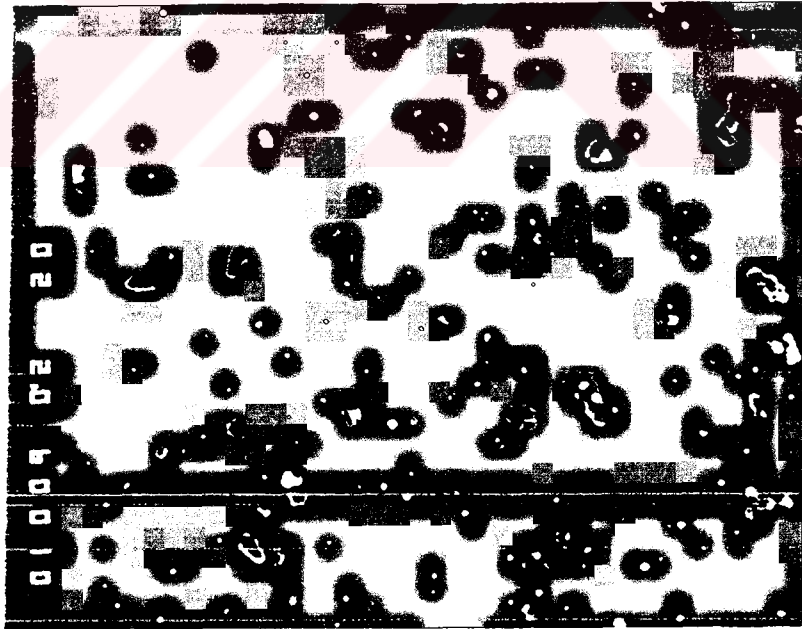
Şekil 5.13a. Orjinal PET in FTIR spektrumu.



Şekil 5.13b. Aşılانmış PET in FTIR spektrumu.



Şekil 5.14a. Orjinal PET in SEM fotoğrafı



Şekil 5.14b. Aşılarmış PET in SEM fotoğrafı

## SONUÇLAR

1. PET filmler üzerine AIBN ile AAm aşılama sırasında en yüksek aşılama verimine  $[AIBN] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[AAm] = 1.5 \text{ M}$ ,  $t = 1 \text{ saat}$  ve  $T = 70^\circ\text{C}$  şartlarında ulaşılmıştır.
2. Monomer ve başlatıcı difüzyonunun, aşılama verimini artırdığı gözlenmiştir.
3. Aşılama hızı ( $R_g$ ), monomer ve başlatıcı derişimine sırasıyla 0.56 ve 0.34'ci dereceden bağlı olduğu bulunmuştur.
4. Toplam aktivasyon enerjisi 4.1 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.
5. İntrinsik viskozite değerlerinin aşı verimine bağlı olarak arttığı gözlenmiştir.
6. Artan metal tuz derişimleri ile aşılama veriminin arttığı ve homopololimer azaldığı gözlenmiştir.
7. Filmlerin su tutma kapasitelerinin, aşılama verimine bağlı olarak arttığı gözlenmiştir.

### KAYNAKLAR

- (AKOVALI) "Giriş ve Genel Tanıtım, Temel ve Uygulamalı Poli-  
mer", TUMKA., Ankara, 2, 1984.
- (BLOKLAND), "Elasticity and Structure of Polyurethane Net  
Works" Rotterdam Univ. Press, Rotterdam, New York, 1968.
- (BONNEFİS ve RUIG) J. Appl. Polym. Sci 15, 553, 1971.
- (CAMPBELL, ARAK ve TURNER) "ESR Study of Free Radicals  
Formed  $\gamma$ -Irradiation of poly (ethylene terephthalate)" J. Appl.  
polym. Sci. Part A-1, 4, 2597, 1966.
- (CAMPBELL, MONTEITH ve TURNER) "Post-Irradiation Free Ra-  
dical Reactions in Poly (ethylene terephthalate)" J. Appl. Polym.  
Sci. part A-1, 8, 2703, 1970.
- (CERESA) "Block and Graft Copolymerization", John Wiley and  
Sons. Inc. 485, 1973.
- (CHAPIRO) "Radiation Chemistry of Polymeric Systems" High  
Polymer sers. Interscience John Wiley and Sons, Inc., vol, 15,  
1962, New York.
- (CAROTHERS) J. Am. Chem. Soc., 511, 1929.
- (COWIE) "Polymers, Chamistry and Physics of Modern Materi-  
als", p. 56, 1991.
- (FATERPEKER ve POTNIS) "Radiation Grafting on Poly (ethylene  
terephthalate) Fiber-I", Angew Macromal. Chem. 90, 69, 1980.
- (FETTES) "Chemical Reactions of Polymers, High polymer ser",  
Interscience, John wiley and Sons Inc. New York Vol. 19, 609,  
1964.

- (FLORY) "Principles of Polymer Chemistry" Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
- (FLORY), J. Am. chem. soc., 59, 241, 1937
- (GEORGE, RADHAKRISHNAN ve THOMAS) Graft Copolymerization of Ethyl Acrylate Onto Gelatin Using Hydrogen Peroxide and Ascorbic Acid in Aqueous Medium, J. Appl. polym. Sci. 23, 2865, 1985.
- GULLIET ve NORRISH) "Photolysis of Poly Methyl Vinyl Ketone Formation of Block Polymers", Nature, 173, 625, 1954.
- (HEBEISH, SHALABY ve SHAHID). Die Angew. Makromol. Chem., 66, 139, 1978.
- (HEBEISH, SHALABY, WARLY ve BAYAZEED) "Polymerization of Glycidyl Methacrylate with Poly(ethylene terephthalate) Fiber Using  $\text{Fe}^{+2}$ -  $\text{H}_2\text{O}_2$  Redox System", J. Appl. Polym. Sci., 28, 3030, 1983.
- (HEBEISH, SHALABY ve BAYAZED) "Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Poly (ethylene Terephthalate) Fiber Using  $\text{H}_2\text{O}_2$  Initiator". J. Appl. Polym. Sci. 26, 3253, 1981.
- (HAN and LECVHTENBOHHER) "Die Peroxydation on Polystyrol and Poly-P-Isopropystrol", Makromol. Chem., 16, 50, 1955.
- (JONES, MELVILLE ve ROBETSON), "Synthesis of Branched Polymers", 174, 78, 1954.
- (KALE, LOKHANDE ve RAO) "Grafting On Polyester Fibers", J. Appl. Polym. Sci. 19, 461, 1975.

- (KORSAK, MOZGOVA ve SHKOLINA) "Preparation of Graft Copolymers. V. Grafting of Vinyl Monomers On Poly (ethylene terephthalate)", Vyskomol Soedin., 1, 1064, 1959.
- (KOGKELBEG ve SMEETS)"Ionic Grafting", J. Polym. Sci., 32, 227, 1958
- (LENKA ve NAYAK) Photoinduced "Graft Copolymerization, VIII. Graft Copolymerization of Methy Methacrylate Onto PET Using Peroxdiphosphate as Photo Initiator", J. Polym. Sci. Chem. Ed. 21(6), 1871, 1983.
- (LENKA, NAYAK, MISRA ve TRIPATHY) "Grafting Vinyl Monomers Onto Polyester Fibers. II Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate Poly (ethylene terephthalate) Fiber Using a Penta-valent Vanadium Ion, J. Appl. Polym. Sci. 26, 2773, 1981.
- MISRA, NAYAKve SAHU) "Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate Onto Poly (ethylene terephthalate) Fibers Using Thallium (III) Ions as Initiator", J. Appl. Polym. Sci. 27, 2367, 1982.
- (MUKHERJEE, SACHOV ve GUPTA) "Photo Induced Graft Copolymerization of Nylon 6 Fibers with Acrylamid II. Characterization and Evaluation of Properties", J.Appl. Polym. Sci. 28, 2217, 1983.
- (MİNO ve KEİZERMAN), J. Polym., Sci., 31, 242, 1958.
- (MEMETEA ve STANNETT) Polymer 20, 465, 1979.
- (OSIPENKO ve MARTINOVICZ) Grafting of Acrylic Acid on Poly (ethylene terephthalate), J. Appl. Polym. Sci. 39, 935, 1990.

- (PRADHAN, PATI ve NAYAK) "Grafting Vinyl monomers onto polyester Fibers. III. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate Onto Poly (ethylene terephthalate) Using Potassium Permanganat Oxalic Acid Redoxs System", J.Appl. Polym. Sci. 27, 2131, 1982.
- (SOMANATHAN, BALASUBRAMANIAM ve SUBRAMANIAM), J. Macromol. Sci. Pure and Appl. Chem., A 32(5)), 1025,1995.
- (SMETS, POOTA, MULLIER ve BEX) "Synthesis of Graft Copolymers", J. Polym. Sci., 34, 287, 1959.
- (SAÇAK ve PULAT) "Benzoyl Peroxide Initiated Graft Copolymerization of poly (ethylene terephthalate) Fiber with Acrylamide", J.Appl. Polym. Sci. 38, 539, 1989.
- (SAÇAK, SERTKAYA ve TALU) "Grafting of Poly (ethylene terephthalate) Fibers with Methacrylic Acid Using Benzoyl Peroxide", J.Appl. Polym.Sci. 44, 1737, 1992.
- (SAÇAK ve OFLAZ) "Grafting of Poly (ethylene terephthalate) Fibers with Acrylic Acid Using Benzoyl Peroxide", J.Appl. Polym. Sci. 50,1909, 1993.
- (SAÇAK, BAŞTUĞ ve TALU) "Grafting of Poly (ethylene terephthalate) Fibers with Methyl Methacrylate Using Benzoyl Peroxide", J.Appl. Polym. Sci. 50, 1123, 1993.
- (SHALABY, BAYAZEED ve HEBEISH) "Factors Effecting Polymerization of 2- Methyl 5-Vinly Pyridine on Poly (ethylene terephthalate) Fibers Using Benzoyl Peroxide as Initiator", J.Appl. Polym. Sci. 22, 1359, 1978.

- (SAKURADA, IRADA ve KAWAHARA) J. Polym. Sci. Chem. Ed. 11, 2329, 1973.
- (ŞANLI ve PULAT) "Solvent-Assisted Graft Copolymerization of Acrylamide on Poly (ethylene terephthalate) Films Using Benzoyl Peroxide Initiator", J. Appl. Polym. Sci. 42, 1, 1993.
- (UCHIDA, UYAHARA, IWATA ve IKADA) "XPS. Analysis of The Poly (ethylene terephthalate) Film Grafted With Acrylamide", J. Appl. Polym. Sci. 28, 2837, 1990.
- (ÜNAL ve ŞANLI) "Grafting of Poly(ethylene terephthalate) Films With 4-Vinyl Pridine Using Benzoyl Peroxide Initiator", J. Appl. Polym. Sci. 1996.
- (XUE ve WILKIE) "Swelling-Assisted Modification of Poly (ethylene terephthalate) By Methacrylic Acid. J. Appl. Polym. Sci. 33, 1019, 1995.

## ÖZGEÇMİŞ

Bu yüksek lisans çalışmasını yapan Mehrad ROSTAMLOU, 1967 yılında İRAN'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini TEBRİZ'de tamamladı. 1985 yılında İran Azad İslami Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1990 yılında mezun oldu. 1993 yılında askerlik görevini tamamladıktan sonra, 1994 yılı Ekim ayında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Yüksek Lisans programına kayıt oldu. Bildiği yabancı dil Türkçe ve İngilizcedir.

