

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİESTER ESASLI YÜZEY AKTİF MADDE
SENTEZİ ve YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Zelal Harputlu

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTMA LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLER.....	2
2.1 Genel Bilgi.....	2
2.2 Tarihsel Gelişim.....	10
2.3 Sınıflandırma.....	15
2.3.1 Polimerlerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması.....	15
2.3.2 Polimerlerin Kimyasal Bileşimlerine Göre Sınıflandırılması.....	15
2.3.2.1 Polimerlerin Ana Zincirlerinin Kimyasal Bileşimine Göre Sınıflandırılması.....	15
2.3.2.2 Polimerlerin Zincirlerindeki Birimlerine Göre Sınıflandırılması.....	17
2.3.2.3 Polimerlerin Zincirlerindeki Dallanmaya Göre Sınıflandırılması.....	18
2.3.2.4 Polimerleri Oluşturan Monomere Göre Sınıflandırılması.....	18
2.3.3 Polimerlerin Sentez Yöntemlerine Göre Sınıflandırılması.....	19
2.3.4 Polimerlerin Isı Ve Çözücüye Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırılması.....	21
2.3.5 Polimerlerin Fiziksel Durumlarına Göre Sınıflandırılması.....	21
2.3.6 Polimerlerin Mekanik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	21
3. POLİMERİZASYON.....	23
3.1 Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sınıflandırılması.....	23
3.1.1 Polimerizasyon Reaksiyonlarının Mekanizmasına Göre Sınıflandırma.....	29
3.1.2 Stokiyometriye Göre Sınıflandırma.....	27
3.1.3 Çoğalan Taneciklerin Yapısına Göre Sınıflandırma.....	29
3.1.4 Başlama Yöntemine Göre Sınıflandırma.....	29
3.1.5 Reaksiyon Ortamına Göre Sınıflandırma.....	29
3.1.6 Ürün Yapısına Göre Sınıflandırma.....	36
3.1.7 Reaksiyona Giren Maddelerin Yapısına Göre Sınıflandırma.....	36
3.2 Polimerizasyon İşlemleri (Prosesler).....	36
3.2.1 Yığın İşlemi.....	36
3.2.2 Yarı Yığın (veya Yarı Sürekli) İşlemi.....	36
3.2.3 Sürekli İşlem.....	37

4.	POLİESTERLER.....	37
4.1	Tarihçesi.....	38
4.2	Poliesterlerin Özellikleri.....	38
4.2.1	Lineer Asiklik Poliesterler.....	38
4.2.2	Halka İçeren Poliesterler.....	39
4.2.3	Doymamış Poliester Reçineleri.....	41
4.3	Önemli Ticari Teraftalat Poliesterleri.....	42
4.3.1	Gelişme Safhası.....	42
4.3.2	Kimyasal Yapıları.....	43
4.3.3	Isısal Bozunumları.....	44
4.4	Poliester Sentez Yöntemleri.....	45
4.5	Teraftalat Poliester Üretim Prosesleri.....	46
4.5.1	Ester Değişim Prosesi.....	47
4.5.2	Doğrudan Esterleşme Prosesi.....	47
5.	YÜZEY AKTİF MADDELER	50
5.1	Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılma Sistemleri.....	50
5.1.1	Anyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	51
5.1.1.1	Karboksilli Asitler.....	51
5.1.1.2	Sülfürik Esterler (Sülfatlar)	53
5.1.1.3	Alkan Sülfonik Asitler	55
5.1.1.4	Alkil Aromatik Sülfonik Asitler.....	57
5.1.1.5	Karışık Anyon Yüzey Aktif Maddeler.....	60
5.1.2	Katyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	61
5.1.2.1	Amin Tuzları (Primer-sekortder-tersiyer aminler).....	63
5.1.2.2	Kuaterner Amonyum Bileşikler.....	65
5.1.2.3	Diğer Azotlu Bazlar	67
5.1.2.4	Azot İçermeyen Katyon Aktif Bileşikler.....	68
5.1.3	Suda Çözünen ve İyonik Olmayan (Noniyonik) Yüzey Aktif Maddeler.....	69
5.1.3.1	Çözünen Graplara Eter Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde.....	69
5.1.3.2	Çözünen Graplara Ester Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde	69
5.1.3.3	Çözünen Graplara Amid Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde	70
5.1.3.4	Çözünen Graplara Çeşitli Bağ Grupları Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde	70
5.1.3.5	Birkaç Katlı Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde	71
5.1.4	Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler.....	71
5.1.4.1	Amino ve Karboksi Grubu Olan Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler.....	71
5.1.4.2	Amino ve Sülfirik Ester Grubu Olan Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	72
5.1.4.3	Amino ve Alkan Sülfonik Asit Grubu Olan Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler.....	72
5.1.4.4	Amino ve Aromatik Sülfonik Asit Grubu Olan Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	72
5.1.5	Suda Çözünmeyen Emülsiyonlaştırıcı Maddeler.....	72
6.	DENEYSEL KISIM.....	73
6.1	Kimyasal Maddeler.....	73
6.2	Kullanılan Aletler.....	73

6.3	Deneysel Yöntemler.....	74
6.3.1	Glikoliz Reaksiyonu.....	74
6.3.2	Polyester Esaslı Yüzey Aktif Madde Sentezi.....	76
6.4	Karakterizasyonlar	81
6.4.1	PET Numunesinin Karakterizasyonu.....	77
6.4.1.1	Molekül Ağırlığı.....	77
6.4.2	Glikoliz Numunelerinin Karakterizasyonu.....	77
6.4.2.1	Asit Sayısı.....	77
6.4.2.2	Hidroksil Sayısı.....	78
6.4.2.3	Molekül Ağırlığı.....	79
6.4.3	Poliester Esaslı Yüzey Aktif Maddenin Karakterizasyonu	81
6.4.3.1	Yapı Tayini.....	81
6.4.3.2	Yüzey Gerilimi.....	84
7.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	85
	KAYNAKLAR.....	86
	ÖZGEÇMİŞ.....	88

SİMGE LİSTESİ

M_p	Polietilenin mol kütlesi
M_v	Polimerin viskozite-ortalama molekül ağırlığı
M_A	Molekül Ağırlığı
n	Yinelenen birim
N_A	Avagadro sayısı
N_{HCl}	HCl konsantrasyonu
N_{NaOH}	NaOH'in konsantrasyonu
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
V_{NaOH}	Numune için harcanan sarfiyat
$V_{Şahit}$	Şahit için harcanan sarfiyat
W_{Numune}	Reaksiyona sokulan numunenin ağırlığı
$W_{Polimer}$	Titrasyonda kullanılan polimerin ağırlığı
$[\eta]$	İntrinsik viskozite

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Poli(akrilonitril-ko-butadien-ko-stiren)
AYPE	Açık yoğunluklu Polietilen
DMT	Dimetil teraftalat
DNA	Deoksiribonükleik asit
DOP	Dioktil ftalat
EG	Etilen glikol
EPDM	Poli(etilen-ko-propilen-ko-dien) elastomeri
IR	Kızılötesi (Infra Red)
IUPAC	Uluslar arası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
PBT	Poli(butilen-ko-teraftalat)
PDMA	Poli(2-(dimetil amino) etil metakrilat)
PEG 400	Poli(etilen glikol) -400
PEI	Poli(etilenimin)
PEO	Poli(etilen oksit)
PET	Poli(etilen-ko-teraftalat)
PET-PG	Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın propilen glikol ile glikolizlenmiş numuneleri
PET-PPG400	Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın polipropilen glikol-400 ile glikolizlenmiş numuneleri
PET-PEG400	Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın polietilen glikol-400 ile glikolizlenmiş numuneleri
PMAA	Poli(metakrilik asit)
PP	Polipropilen
PG	Propilen Glikol
PPG 400	Polipropilen Glikol-400
PS	Polistiren
PSSA	Poli(4-stiren sülfonik asit)
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVAm	Poli(vinil amin)
PVC	Poli(vinil klorür)
RNA	Ribonükleik asit
SBR	Stiren-Bütadien elastomeri
SIP	5-sülfoizoftalik asit sodyum tuzu
SIPM	Dimetil glikol 5-sülfoizoftalat sodyum tuzu
TFAA	Trifluoroasetik asit
THF	Tetrahidrofuran
YYPE	Yüksek yoğunluklu Polietilen

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Etilenin polimerizasyonu.....	2
Şekil 2.2	Polietlenin yinelen birimi (mer).....	3
Şekil 2.3	Politetrafloroetilen ve poli(metil metakrilat)'ın yinelenen birimleri.....	3
Şekil 2.4	Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri.....	4
Şekil 2.5	Polietlen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisine uygun zigzag dizilişi.....	4
Şekil 2.6	Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar.....	5
Şekil 2.7	Polistiren, poli(vinilklorür), polipropilenin gösterimi.....	6
Şekil 2.8	Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri.....	7
Şekil 2.9	Dallanmış polietilen.....	8
Şekil 2.10	Polietlen örneği.....	8
Şekil 2.11	ABD'de 1975-1985 yılları arasında polimer üretimi.....	12
Şekil 2.12	İnorganik bir polimer: alumina silikat.....	16
Şekil 2.13	Organo-metalik bir polimer: polisiloksan.....	16
Şekil 2.14	Kopolimerlerin farklı konfigürasyonları.....	17
Şekil 2.15	Graft kopolimer örneğinin gösterimi.....	17
Şekil 2.16	Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin gösterimi.....	18
Şekil 2.17	Polimerleri oluşturan monomerlerin kimyasal adına göre polimerin adlandırılması.....	18
Şekil 2.18	Poli(etilen adipat) poliestерinin oluşması.....	19
Şekil 2.19	Vinil monomerlerinin benzoil peroksit ile polimerizasyonu.....	20
Şekil 2.20	Elastomer, yumuşak plastik, sert plastik ve fiber örneklerinin gerilme-gevşeme eğrileri.....	22
Şekil 3.1	Zincir-polimerizasyonu.....	25
Şekil 3.2	Zincir-reaksiyonu polimerizasyonunun şematik olarak tanımlanması.....	26
Şekil 3.3	Basamaklı-reaksiyon polimerizasyonunun şematik olarak tanımlanması.....	27
Şekil 4.1	Lineer asiklik poliestерlerin genel yapı formülleri.....	38
Şekil 4.2	PET'in kimyasal yapısı.....	43
Şekil 4.3	PET içindeki siklik oligomerik yapılar.....	44
Şekil 4.4	PET'in ısıl bozunumu.....	45
Şekil 4.5	Poliester sentez prosesleri.....	46
Şekil 4.6	Doğrudan esterleşme prosesi ile PET üretimi.....	49
Şekil 5.1	Abietik asitin yapısı.....	51
Şekil 5.2	Yağ asidi klorürü ile aspartik asit reaksiyonu.....	52
Şekil 5.3	Sülfonamid grubu içeren deterjan eldesi.....	52
Şekil 5.4	Sülfirik Ester Eldesi.....	53
Şekil 5.5	Gliserin Genel Formülü.....	53
Şekil 5.6	Arabağ olarak ester grubu içeren yüzey aktif maddeler.....	54
Şekil 5.7	Arabağ olarak amid grubu içeren anyonik yüzey aktif sentezi.....	54
Şekil 5.8	Arabağ olarak eter grubu içeren anyonik yüzey aktif madde.....	54
Şekil 5.9	Yüksek Derecede Sülfolanmış Yağlar.....	55
Şekil 5.10	Sülfonik arabağlı anyonik yüzey aktif madde sentezi.....	55
Şekil 5.11	Sülfosüksinamid genel formülü.....	56
Şekil 5.12	Ara bağ olarak eter grubu içeren yüzey aktif maddeler.....	56
Şekil 5.13	Dinaftil metan disülfonik asit.....	58
Şekil 5.14	9-Fenil Stearik asit.....	58
Şekil 5.15	Sülfoftalik asitin esteri.....	59
Şekil 5.16	Sülfobenzoik asitin alkil esteri.....	59
Şekil 5.17	Sülfosalisilik asitin alkil esteri.....	59

Şekil 5.18	Arabağ olarak amid grubu içeren yüzey aktif maddeler.....	59
Şekil 5.19	Fenol sülfonik asitin uzun zincirli alkil eter grubu.....	59
Şekil 5.20	Alkil Benzimidazosülfonik asit yapısı.....	60
Şekil 5.21	Mono ve di alkil fosforik asitlerin genel formülleri	60
Şekil 5.22	Persülfatlar ve tiyosülfatlar genel formülleri.....	60
Şekil 5.23	Sülfomik asit grubu olan anyonik yüzey aktif madde sentezi.....	61
Şekil 5.24	Zelan'ın kimyasal yapısı.....	62
Şekil 5.25	Primer , sekonder , tersiyer amin tuzlar.....	63
Şekil 5.26	Halejenürler ile reaksiyonundan katyonik yüzey aktif madde sentezi.....	63
Şekil 5.27	Oksazolinin yapısı	64
Şekil 5.28	Ester ara bağı katyon aktif maddenin sentezi.....	64
Şekil 5.29	Amid grubu ara bağı katyon aktif maddenin sentezi.....	65
Şekil 5.30	Ara bağı eter grubu olan katyon aktif madde	65
Şekil 5.31	Ara bağı eter grubu olan katyon aktif madde sentezi.....	65
Şekil 5.32	Ara bağı olarak sülfon grubu içeren katyonik yüzey aktif madde	65
Şekil 5.33	Kuarterner amonyum bileşiklerinin genel yapısı	65
Şekil 5.34	Kuarterner amonyum bileşiklerinin sentezinin genel yolu	66
Şekil 5.35	Kuarterner amonyum bileşiklerinin alkil anilinden elde edilmesi	66
Şekil 5.36	Ester ara bağı içeren kuarterner amonyum bileşiğinin eldesi	66
Şekil 5.37	Alkil aromatik amino asitlerden kuarter amonyum bileşiği eldesi.....	67
Şekil 5.38	Ara bağı olarak amid içeren kuarter amin olan zelanın yapısı	67
Şekil 5.39	Ara bağı olarak eter grubu içeren kuarter amin eldesi.....	67
Şekil 5.40	Ara bağı olarak sülfür grubu içeren kuarter amin sentezi.....	67
Şekil 5.41	Dialkilkuanidinler genel formülü	68
Şekil 5.42	İsotioüreler yapısı	68
Şekil 5.43	Alkil isoüreler	68
Şekil 5.44	Kuarterner bazı	68
Şekil 5.45	Azotsuz katyon aktif madde olan sülfonyum bileşiğinin eldesi	69
Şekil 5.46	Eter bağı noniyonik yüzey aktif madde eldesi	69
Şekil 5.47	Ester grubu bağı noniyonik yüzey aktif	70
Şekil 5.48	Amid grubu ile bağlanmış noniyonik yüzey aktif madde eldesi.....	70
Şekil 5.49	Fosforik esteri noniyonik yüzey aktif madde	70
Şekil 5.50	Birkaç katlı bağlanmış noniyonik yüzey aktif madde	70
Şekil 5.51	Kuarterner olmayan amino ve karboksilli amfoterik yüzey aktif madde	71
Şekil 5.52	Betain yapısı	71
Şekil 5.53	Zefiranın yapısı	72
Şekil 6.1	PET'in Propilen glikol ile glikolizi	75
Şekil 6.2	PET'in Polipropilen glikol-400 ile glikolizi	75
Şekil 6.3	PET'in Polietilen glikol-400 ile glikolizi	75
Şekil 6.4	Polikondenzasyon ile poliester esaslı yüzey aktif madde eldesi, PEG400-PET-SIPM.....	77
Şekil 6.5	Polikondenzasyon ile poliester esaslı yüzey aktif madde eldesi, PPG 400-SIPM	77
Şekil 6.6	SIPM'in FT-IR spektrumu	82
Şekil 6.7	PPG400-SIPM'nin FT-IR spektrumu	82
Şekil 6.8	PEG400-PET-SIPM'in FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 6.9	PET'in FT-IR spektrumu	83
Şekil 6.10	PP-SIPM ve PEG400-PET-SIPM numunelerinin yüzey gerilimleri.....	84

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Polimerlerin tarihsel gelişim süreçleri.....	14
Çizelge 2.2	Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması.....	15
Çizelge 3.1	Bazı kondenzasyon polimerleri.....	28
Çizelge 3.2	Polimerizasyon yöntemleri ve özellikleri.....	34
Çizelge 3.3	Sanayide uygulanan polimerizasyon yöntemleri.....	35
Çizelge 4.1	Homolog tekrarlanan üniteye sahip halka içeren polimerlerin erime sıcaklıkları.....	40
Çizelge 4.2	PET'in fiziksel özellikleri.....	43
Çizelge 5.1	Katyon aktif maddelerin katı yüzeylerde adsorplanmaları sonucunda çeşitli kullanımları.....	62
Çizelge 6.1	PEG 400 -PET Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.....	80
Çizelge 6.2	PG-PET Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.....	80
Çizelge 6.3	PPG400-PET Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.....	81
Çizelge 6.4	PG-SIPM Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.....	81
Çizelge 6.5	PPG400-SIPM reaksiyon numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.....	81

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, son yıllarda hem endüstriyel hem de akademik çevrelerden artan bir ilgi ile karşılaşan poliestere esaslı yüzey aktif madde sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Poliestere esaslı yüzey aktif maddeler özellikle tekstil endüstrisinde güçlü ıslatma, düşük köpük yapma ve dispergatör özelliklerinden dolayı kumaşların boyanmasında kullanımı önemli bir yere sahiptir.

Bu tezde, deneysel kısımda yapılan çalışmaların daha iyi anlaşılabilmesi için öncelikle, polimerler, polimerizasyon, poliesterler ve yüzey aktif maddeler ile ilgili bilgiler verildi. Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın dioller ile glikoliz reaksiyonları incelendi ve yüzey aktif madde sentezi yapılarak ve karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Yüksek lisans tez çalışmamda bana her türlü yardımı yapan ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM'a, yine bu çalışmamda bana her türlü yardımı yapan Doç.Dr.Ayfer Saraç'a, Araş. Gör. M.Arif Kaya, laboratuvarında beni yalnız bırakmayan arkadaşlarım başta olmak üzere tüm Fizikokimya ailesine gösterdikleri yardımlar için teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan aileme özellikle anneme ve kızkarderişime beni yalnız bırakmadığınız için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zelal HARPUTLU

ÖZET

Poliester esaslı yüzey aktif madde sentezinde, önce Poli(etilen-ko-teraftalat) ile propilen glikol, polipropilen glikol-400 ve polietilen glikol-400 ile uygun koşullarda glikolize uğratıldı. Elde edilen glikoliz numuneleri, dietilen glikol dimetil 5-sülfo izoftalat sodyum tuzu ile polikondenzasyona sokuldu. Polimer ana zincirine giren dietilen glikol 5-sülfo izoftalat sodyum tuzunun yapısında bulunan $-SO_3Na$ grubu sayesinde polimere hidrofilik yapılar kazandırıldı. Elde edilen ürünlerin yapısındaki suyu seven grupların varlığı ile yüzey aktif madde özelliği gösterdi. Sentezlenen poliestere esaslı yüzey aktif maddenin molekül ağırlığı, ve yüzey gerilimi özellikleri tayin edildi.

Anahtar Kelimeler: Poliestere, polikondenzasyon, glikol, yüzey aktif madde, yüzey gerilimi.

ABSTRACT

In the synthesis of based on polyester surfactant ,firstly poly(ethylene-co-teraphthalate)(PET) glycolized by propylene glicol, polypropylene glycol-400 and polyethylene glyco-400 in appropriate conditions. Then glycolized samples of Poly(ethylene-ko-teraphthalate) and dimethyl 5-sulfoisophtalate sodium salt polymerized via polycondensation. Due to $-SO_3Na$ group of dimethyl 5-sülfoisophtalate sodium salt, polymer that obtained via polycondensation become a surfactant materials. Surfactants based on polyester were characterized by molecular weight and surface tension measurements.

Keywords: Polyester, polycondensation, glycol, surfactant, surface tension

1. GİRİŞ

Yüzyıllardır yüzey aktif maddeler hayatımızın içinde yer almaktadır. Öncelikle temizlik amaçlı olarak kullandığımız yüzey aktif maddeler daha sonra dispergatör ajanları, emülgatörler , köpük kesiciler gibi çeşitli katkı maddeleri olarak kullanımı her geçen gün artmaktadır.

Son 20 yıldır ise, polimerik yüzey aktif maddeler olarak birçok araştırma ve uygulamada karşımıza çıkmaya başlamışlardır. Her geçen gün polimerik yüzey aktif maddeler büyük ün kazanmaya devam etmektedirler.

Poli(etilen-ko-teraftalat) (PET), II. Dünya Savaşı yıllarında keşfedilmiş ve 1950'lerden beri hayatın bir çok alanında kendine yer bulmuş bir poliesterdir. PET , yüzey kaplanmasında, elektrik izolasyonunda , gıdaların saklanması , dekorasyon ürünlerinde ve en önemlisi fiber üretiminde gibi bir çok uygulamada görülen PET'i kullanarak poliester esaslı yüzey aktif madde sentezi ve karakterizasyonu yapılması hedef alınmıştır.

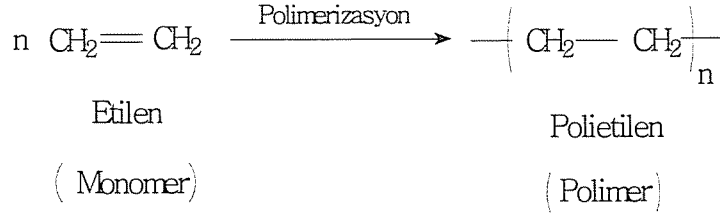
Başlıca boya endüstrisinde kullanılan suda çözünen poliesterler ; dikarboksilik asit ve diollerle hazırlanmaktadır. Dikarboksilik asit ve diollerin reaksiyonl ürünlerinin yapılarındaki hidrofilik karakterden dolayı yüzey aktif madde olarak özelliği gösterir. Bu amaçla ; PET ve glikollerin glikoliz ürünlerinin ve 5-sülfoizoftalat sodyum tuzunun metil esteri (SIPM) ile kondenzasyon reaksiyonları sonucu poliester esaslı yüzey aktif madde sentezi yapıldı. Ayrıca SIPM'nin, propilen glikol (PG) ve polipropilen glikol 400 (PPG-400) diollerinin reaksiyonu gerçekleştirilerek yüzey aktif madde sentezi gerçekleştirilerek yüzey aktif özellikleri incelendi.

2. POLİMERLER

2.1 Genel Bilgi

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az ya da çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli başka bir ifade ile yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Pişkin, 1987).

Polimerler genellikle, çok sayıda tekrarlanan “mer” veya “monomer” denilen basit birimlerden oluşur. “Poli” sözcüğü Latince bir sözcük olup “çok sayıda” anlamına gelir ki “mer” sözcüğü ile birleştirilerek, bu yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin adlandırılmasında kullanılır. En basit polimer yapılarından birine sahip olan polietilen örneğinde, bu tanım açıklanabilir (Pişkin, 1987).



Şekil 2.1 Etilenin polimerizasyonu (Pişkin, 1987).

Yukarıda görüldüğü gibi etilen monomerinin polimerizasyonu ile bu monomeri çok sayıda içeren polietilen elde edilmektedir. Burada “n” polimerizasyon derecesi olup bir polimer zincirindeki monomer sayısını ifade eder. Polimerizasyon derecesi “n” 10.000 hatta çok daha büyük değerlere ulaşabilir. Molekül ağırlığı 500–600 civarında olan polimerlere “oligomer” denir (Pişkin, 1987).

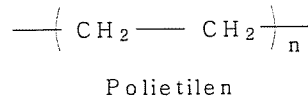
Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarında çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Saçak, 2002).

Polimerle ilgili karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram ve tekniklerin, büyük ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlüğüdür. Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük moleküllü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle polimerlerde gözlenen

farklı davranışlar, küçük moleküllü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla açıklanamaz ve polimerler için geleneksel kimya kitaplarında bulunmayan yeni kavramlarla da karşılaşılabilir. Polimerlere yönelik öncelikli bilinmesi gerekli temel tanım ve kavramlara burada değinilecektir (Saçak, 2002).

“Monomer”, “Polimer” ve “Oligomer” tanımlarına yukarıda değinildiğinden, diğer önemli kavramlardan biri olan “Yinelen Birim” ile bu tanımlara başlanması uygun görülmüştür.

Yinelenen Birim: Polietilenin kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim (veya “mer”) denir (Saçak, 2002).

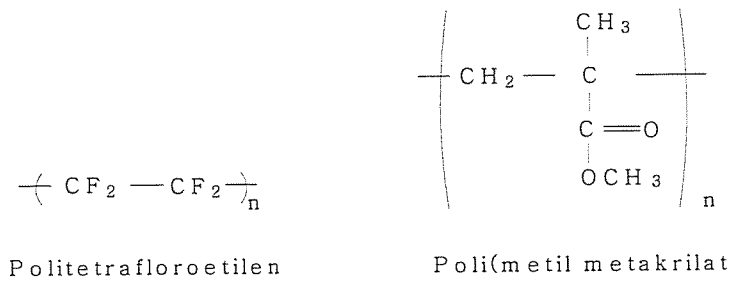


Şekil 2.2 Polietilenin yinelen birimi (mer) (Saçak, 2002).

Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Polietilenin yinelen biriminin yapısı, küçük moleküllü maddelerin yapılarına benzer şekilde $-\text{CH}_2-$ biçiminde daha kısa bir şekilde verilebilir gibi gözükse de, böyle bir gösterim bazı yanlışlıklara neden olacağı için kullanılmaz. Örneğin, diazometanın bor triflorür katalizliğinde polimerizasyonu ile da yinelenen birimi $-\text{CH}_2-$ olan bir polimer elde edilir (polimetilen)(Saçak, 2002).

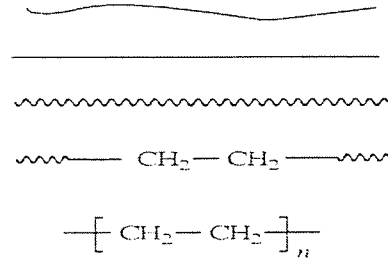
Polimerlerin yinelen birimlerinin yapısı, polimerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğuna yönelik ön bilgi verir. Özellikle katılma polimerlerinde, polimerin yinelenen biriminden, polimer sentezinde kullanılan monomerin türü kolayca sezilenir (Saçak, 2002).

Politetrafloroetilen (ticari adlarından birisi Teflon) ve poli(metilmetakrilat)’ın aşağıda verilen yapılarından, bu polimerlerin sırayla tetrafloroetilen ve metilmetakrilatın polimerizasyonu ile hazırlandığı anlaşılır (Saçak, 2002).



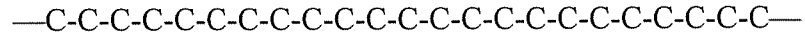
Şekil 2.3 Politetrafloroetilen ve poli(metil metakrilat)’ın yinelenen birimleri (Saçak, 2002).

Polimer Zinciri: Uzun polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri de zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer moleküllerinin iriliğinden dolayı “Makromolekül” adlandırılması da sıkça kullanılmaktadır. Polimer molekülleri farklı biçim ve yazılımlarla gösterilebilir. Bunlardan bazıları polietilen örnek alınarak Şekil 2.4’de verilmiştir (Saçak, 2002).

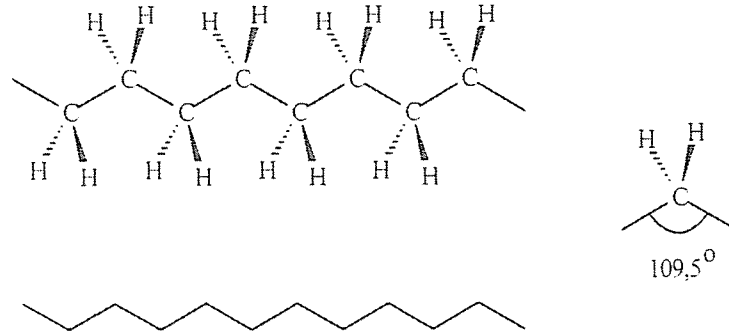


Şekil 2.4 Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri (Saçak, 2002).

Polietilen zincirleri üzerindeki karbon atomları,



şeklinde bir doğru boyunca dizilmezler, sp^3 hibritleşmesine uygun biçimde düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) geometrisinde düzenlenirler ve zigzag görüntüsünde bir yapı oluştururlar (Şekil 2.5) (Saçak, 2002).



Şekil 2.5 Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisine uygun zigzag dizilişi. Her bir karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapar (Saçak, 2002).

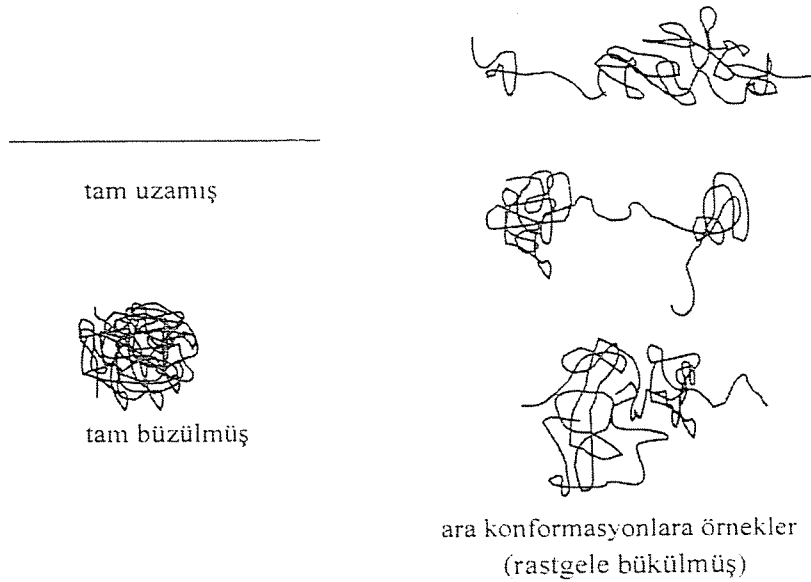
Düzgün dörtyüzlü geometrisinde, karbon-karbon bağı uzunluğu 0,154 nm kadardır. Zigzag dizilimde iki karbon arasındaki uzaklığın bir doğru üzerine izdüşümü yaklaşık 0,126 nm’ye

düŒer. Polietilen zincirlerinde çok sayıda etilen birimleri bulunur ve bin etilen molekülünün bulunduğu gerilmiş bir polietilen zincirinin boyu 125,874 nm uzunluğa erişir (Saçak, 2002).

Zincir Konformasyonu: Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği her türlü geometrik düzenlemeyi kapsar (bağ kırılması olmadan). Polimer zincirleri buldukları koŒullara göre (çözelti, eriyik gibi) bağlar etrafındaki dönmelerle değişik konformasyonlara girerler. Belli bir yükseklikten yere defalarca bırakılan bir zincir parçasının alacağı her bir yeni Şekil, polimer moleküllerinin farklı konformasyon yapılarına örneklerdir (Saçak, 2002).

Şekilleri göz önüne alınarak polimer zincirlerine yönelik iki uç konformasyon tanımlanabilir. Bunlardan birisi zincirin *tam uzamış* halidir (çubuk gibi) ve iki ucundan çekilerek gerilmiş bir zincir parçası bu konformasyona karşılık gelir. Zincirlerin *tam bükülmüş* hali (yumak gibi) diğer uç konformasyon türüdür. Tam bükülmüş konformasyon avuç içinde sıkıca yuvarlanmış zincir parçasına benzer (Saçak, 2002).

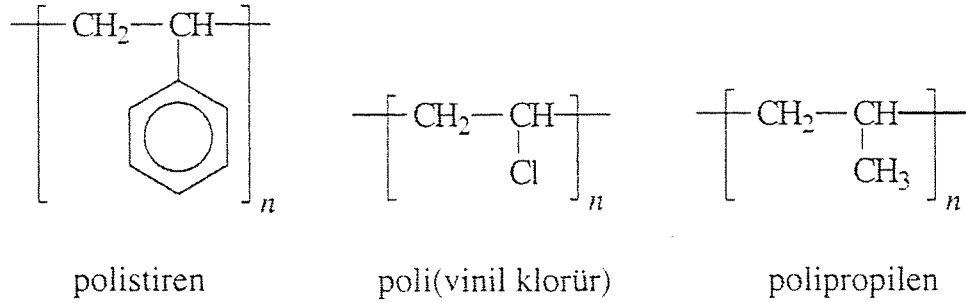
Polimer zincirleri tam uzamış ya da tam bükülmüş konformasyonlarda bulunabilseler de, genelde, yukarıda değinilen iki uç konformasyon arasındaki geometrilerdedirler (*rasgele bükülmüş*). Şekil 2.6'da polimer zincirlerinin tam bükülmüş, tam uzamış ve ara konformasyonlarına örnekler verilmiştir (Saçak, 2002).



Şekil 2.6 Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar. Tam bükülmüş ve tam uzamış geometriler iki uç konformasyonu gösterir. Ara konformasyon sayısı sınırsızdır (Saçak, 2002).

Ana zincir, yan grup: Zincir boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine *ana zincir* adı verilir. Polimer ana zincirlerindeki atomlara ayrıca *yan grup* denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Örneğin, polietilenin ana zincirini karbon atomları oluşturur, yan gruplarının tamamı hidrojen atomudur. Politetrafloroetileninde de ana zincirde karbon atomları bulunur, yan grupları ise flor atomlarıdır (Saçak, 2002).

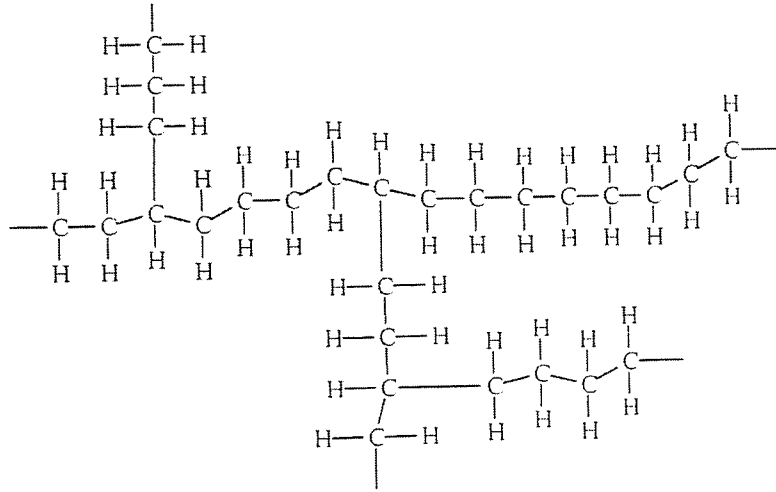
Polietilen ve politetrafloroetilen örneklerinde olduğu gibi yan grupları benzer polimer sayısı fazla değildir, çoğu polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Hidrojenle birlikte polistirende fenil, poli(vinilklorür)de klor, polipropilende metil yan grupları vardır (Şekil 2.7). Polimerlerin ana zincirleri boyunca yüzlerce, binlerce atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı azdır (Saçak, 2002).



Şekil 2.7 Polistiren, poli(vinilklorür), polipropilenin gösterimi (Saçak, 2002).

Doğrusal, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Polimer: Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere doğrusal polimer denir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir (Şekil 2.8). Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler (Saçak, 2002).

Bazı polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır (dallanmış polimer). Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde ayrıca başka dallarda bulunabilir (Şekil 2.8). Yan gruplar, yan dal değildir (Saçak, 2002).



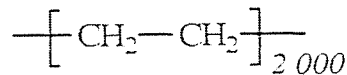
dallanmış polietilen

Şekil 2.9 Dallanmış polietilen (Saçak, 2002).

Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması da olasıdır (Şekil 2.8). Çapraz bağlı polimerler denilen bu tip polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması ağ-yapılı polimer yapısına yol açar. Ağ-yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ-yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir (Saçak, 2002).

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, uygun çözücülerde şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada (ağ-yapı) polimer çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz bağ ileride değinileceği gibi kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir (Saçak, 2002).

Mol Kütle: Polietilen gösteriminde parantez dışında yer alan -n- simgesi 1 tane polietilen molekülünde bulunan ortalama yinelenen birim sayısına karşılık gelir.



Şekil 2.10 Polietilen örneği. (Saçak, 2002).

Yapısı, yukarıda Şekil 2.10'da verilen polietilen örneğinde, 1 zincirin ortalama 2 000 tane etilen molekülünün birleşmesiyle oluştuğu anlaşılır. Böyle bir polietilen örneğindeki 1

zincirin (molekülün) kütlesi ve polimerin mol kütlesi aşağıdaki adımlar izlenerek hesaplanır (Saçak, 2002).

Etilenin mol kütlesi (28 g/mol) Avogadro sayısına (N_A) bölünürse, 1 etilen molekülünün kütlesi elde edilir. Her zincirde, bu kütleyle sahip ortalama 2 000 tane birim bulunacağından örnek polietilenin 1 molekülünün kütlesi,

$$\frac{28}{N_A} \times 2000 \quad (2.1)$$

işlemine eşittir.

1 mol polimer, Avogadro sayısı kadar polimer zinciri anlamına geldiğinden,

$$\begin{aligned} \frac{28}{N_A} \times 2000 \times N_A \\ 28 \times 2000 = 56000 \end{aligned} \quad (2.2)$$

işlemlerle polietilenin mol kütlesi (M_p) için 56 000 sayısı elde edilir. Bu değer, polimer zincirlerinin sayısı göz önüne alınarak hesaplandığı için polietilenin sayıca-ortalama mol kütlesine karşılık gelir ve birimi g mol^{-1} dir (Saçak, 2002).

Polimerlerin sentezi sırasında polimerizasyon ortamında oluşacak zincirlerin uzunluğu kontrol edilemez. Polimerizasyonun her aşamasında farklı büyüklüklerde polimer molekülleri bulunur ve polimerizasyon sonunda elde edilecek polimer için de aynı durum geçerlidir. Bu nedenle, polimerler için verilen mol kütlesi değerleri kesin değil ortalama sayılardır. Yukarıda incelenen polietilen örneği içerisinde yinelenen birim sayısı tam 2 000 olan zincirler bulunabilse de, bu zincirlerin sayısı istatistiksel olasılık kadardır (Saçak, 2002).

Üç ayrı polietilen örneği,

- | | | |
|------|-------|--|
| I. | örnek | 50 ve 3 950 yinelenen birim |
| II. | örnek | 1 999 ve 2 001 yinelenen birim |
| III. | örnek | 250, 1 200, 2 800 ve 3 750 yinelenen birim |

taşıyan zincirlerin eşit sayıda karıştırılmasıyla hazırlanırsa, her üç polietilenin ortalama mol kütlesi yukarıda incelenen örneklerle aynı olacaktır ($M_p = 56 000$) (Saçak, 2002).

Polimerlerin mol kütlelerinin büyüklüğü polimerin türüne ve polimerin kullanım yerine bağlı olarak değişir. Ticari poli(vinilklorür)ün mol kütlesi 100 000, polistirenin 300 000, poliamidlerin 15 000, poli(etilenteraftalat)ın 20 000 dolayındadır. Normal doğrusal polietilenin mol kütlesi 300 000–500 000 arasında değişmekte ultra-yüksek mol kütleli polietilenin mol kütlesi 3 000 000–6 000 000 gibi yüksek değerlere çıkabilmektedir (Saçak, 2002).

2.2 Tarihsel Gelişim

Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk basamak doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimerik maddelerin kullanılmasıdır. Doğal polimerik maddelerin kullanımı çok eski tarihlere kadar uzanır. “Pre-Columbian” zamanlarında dahi Güney ve Orta Amerika yerlilerinin bazı ağaçlardan elde ettikleri lateksi koagüle ederek doğal kauçuğu kullandıkları bilinmektedir. Doğal polimerik maddelerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddenin polimerler yerlerini tarihsel gelişim içinde modifiye edilmiş doğal polimerlere, başka bir ifade ile yarı sentetik polimerlere bırakmışlardır (Pişkin, 1987).

1770'de Priestly'in kâğıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi ("rubber") dediği doğal kauçuk, ancak 1939 yılında, İngiltere'de Macintosh ve Hancock, Amerika'da Goodyear tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilebilmiştir. Böylece, su geçirmez botlar, yağmurluklar dayanıklı taşıma aracı lastikleri, vb. gibi çeşitli ürünlerin üretimi başlamıştır. Doğal kauçuğun bu modifiye formlarının kullanımı, otomotiv endüstrisindeki hızlı gelişime paralel olarak artmıştır (Pişkin, 1987).

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Araştırmacı pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirerek plastik teknolojisinin ilk ürünü olan bu yarı sentetik polimeri hazırlamıştır. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi, v.b. gibi malzemelerin yapımında kullanılmıştır (Pişkin, 1987).

Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland, 1907'de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başarmıştır. “Bakelit” adıyla anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok plastik parçanın üretiminde değerlendirilmiştir (Pişkin, 1987).

Hermann Staundinger'in, 1924'de “Makromolekül Hipotezini” ileri sürmesiyle polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Doğal kauçuğun ve polistirenin, küçük birimlerin bir

arada bulunduğu uzun zincirli moleküllerden oluştuğunu ileri sürerek polimer üretiminin deneme yanılma yaklaşımından kurtulmasına neden olan araştırmacı, bu çalışmalarıyla Nobel Ödülü almıştır (Pişkin, 1987).

Makromolekül hipotezi sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur. 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetilmetakrilat, 1929'da üre- formaldehit reçineleri üretilmiştir. Aynı yıllarda üretilen polisülfid (Thiokol) kauçuğu ilgi ile karşılanmıştır (Pişkin, 1987).

1930'da ilk defa üretilen polistiren ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşında önem kazanan stiren - bütadien kopolimeri (SBR sentetik kauçuğu) polimer teknolojisinde önemli ürünler olmuşlardır. 1931'de yine bir sentetik kauçuk olan Neopren (Dupren) üretimi başlamıştır (Pişkin, 1987).

Fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber naylon'dur. Wallace Carothers doğrusal kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester ve poliamid üretimini başlatan ilk araştırmacıdır. Bu araştırmacı tarafından 1935'de sentez edilen Naylon 6, 6 DuPont firması tarafından 1936'de üretim programına alınmıştır. Aynı yıllarda, Almanya'da P. Schlack kaprolaktamdan halka açılmasıyla Naylon 6'yı sentez etmiş, bu da 1939'da I.G. Farben tarafından, Perlon ticari adıyla üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde bu yöntemle yılda 3 milyon tonun üzerinde poliamid üretilmektedir (Pişkin, 1987).

II Dünya Savaşının hemen öncesindeki yıllarda birçok önemli polimer sentez edilmiştir. 1936'da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinilasetat 1937'de R.J. Plunkett tarafından poliüretan, 1938'de Teflon ticari adıyla anılan politetrafloroetilen, 1939'da melamin-formaldehit (Formika) reçineleri, 1940'da G. E. Rochow tarafından silikonların hammaddesi olan silanlar, aynı yılda Amerika'da bütül kauçuğu, 1941'de İngiltere'de polietilen, aynı yılda J. R. Whinfield ve J. T. Dickinson tarafından polietilentereftalat, 1942'de doymamış poliesterler ve Orlon ticari adıyla poliakrilonitril fiber üretimleri gerçekleştirilmiştir (Pişkin, 1987).

2.Dünya savaşı polimer teknolojisinde inanılmayacak kadar hızlı bir gelişmeye neden olmuştur. Örneğin 1941-1946 yılları arasında stiren-bütadien kauçuğunun üretimi 700 000 tonun üzerine çıkmıştır (Pişkin, 1987).

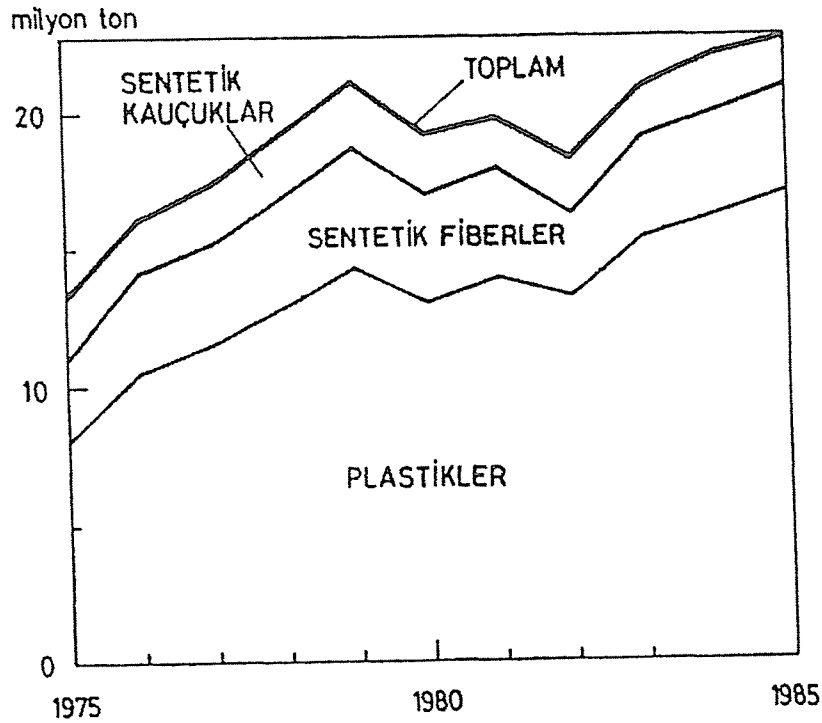
Savaş sonrası yıllarda polimerlerin sentezi daha da hızlanarak devam etmiştir. 1947'de epoksi reçineleri, 1948'de akrilonitril-bütadien-stiren terpolimeri (ABS) sentez edilmiştir. Sayısal olarak örneklendirirsek ABD'de plastik üretimi ele alınabilir. ABD'de 1930'da yalnızca yılda 23 000 ton olan plastik üretimi 1949'da 570 000 ton/yıl değerine ulaşmıştır (Pişkin, 1987).

1952'de, Almanya'da Max Planck enstitüsü araştırmacılarından K. Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçla polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Ziegler ve İtalyan Giulio Natta stereospesifik polimerizasyonu diğer olefinlere de uygulamışlardır. 1953'de stereo-düzenli polipropilen sentez edilmiştir. Ziegler ve Natta bu çalışmalarıyla 1963'de Nobel Ödülü almışlardır (Pişkin, 1987).

1954'de Schnell polikarbonatı, 1956'da Hay polifeniloksiti sentez etmişler. 1956'de poliasetal ticari üretimi başlamıştır. 1959'da ABD'de plastik üretimi 2 730 000 ton/yıl değerine ulaşmıştır (Pişkin, 1987).

Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip polilimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütiltereftalat, polieterketon, polifenil, v.b. gibi önemli plastikler geliştirilmiştir. 1979'da ABD'de plastik üretimi 19 milyon ton/yıl değerini asarak ilk defa çelik üretiminin üzerine çıkmış ve bu tarih ABD'de plastik çağının başlangıcı olarak kabul edilmiştir (Pişkin, 1987).

Son 10 yıl içinde polimer teknolojisindeki gelişmeyi örnelemek için yine ABD'deki değerlerden yararlanılabilir. Şekil 2.11'de ABD'de plastikler, sentetik fiberler, sentetik kauçuklar ve bunların toplamının 1975–1985 yılları arasında üretim kapasiteleri verilmiştir (Pişkin, 1987).



Şekil 2.11 ABD'de 1975–1985 yılları arasında polimer üretimi (Pişkin, 1987).

Hızla gelişerek hayatımızın her alanında kendine yer bulan polimerler, artık insanoğlunun vazgeçilmezi olmuş ve insanlık bu materyalleri her alanda kullanıma sokarak polimer çağını başlatmıştır. Yapılan araştırmalar ve bunların teknolojiye yansımalarına bakacak olursak ilerleyen zamanlarda da polimerlerle etkileşimimiz artarak sürecektir. Arzu edilen özelliklere sahip yeni polimerlerle tanışmamız olası olduğu gibi hâlihazırda kullanılagelen polimerler, daha üstün hale getirilerek, istenilen özelliklere ve yeni kullanım alanlarına kavuşacaklardır.

Çizelge 2.4 'de verilen polimerlerin tarihsel gelişim süreci, kronolojik olarak özetlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 2.4 Polimerlerin tarihsel gelişim süreçleri (Saçak, 2002).

TARİH	GELİŞME
1800'den önce	Pamuk, yün, keten, kenevir gibi lifler; deri ve selüloz tabakalar (kağıt); doğal kauçuk
1839	Kauçuğun vulkanizasyonu (Charles Goodyear)
1847	Schönbein'in selülozu nitrolanması (nitro selüloz)
1851	Nelson Goodyear'ın eboniti geliştirmesi (ebonite, sert kauçuk)
1868	Hyatt'ın selüloidi geliştirmesi (selüloz nitrat)
1889	Chardonnet'in rejenere selülozik lifleri geliştirmesi (Chardonnet ipeği)
1892	Viskoz Rayon lifler (Cross, Bevan ve Beadle)
1909	Baekeland'ın fenol-formaldehit reçinelerini sentezlemesi (Bakelite)
1912	Rejenere selüloz tabaka ve levhalar
1920	Staudinger'in (1953 Nobel ödülü) ilk kez makromolekül kavramını önermesi (1930'a kadar kabul görmedi)
1924	Selüloz asetat lifler
1926	Alkid reçineleri
1927	Poli(vinil klorür)
1929	Üre-formaldehit reçineler
1930	<i>Polimerlerin varlığının kabulü</i>
1931	Poli(metil metakrilat)
1936	Poli(vinil asetat); poli(vinil bütiral)
1937	Flory'nin (1974 Nobel ödülü) katılma polimerizasyonunun mekanizmasını aydınlatması
1937	Polistiren; stiren-bütadien (Buna-S) ve stiren-akrilonitril (Buna-N)kopolimerleri (elastomer)
1938	Naylon 6-6 lifler (Carothers)
1939	Melamin-formaldehit reçineleri, neopren kauçuğu
1941	Düşük yoğunluklu polietilen
1942	Doymamış poliesterler
1943	Florokarbon reçineler; silikonlar; poliüretanlar
1947	Epoksi reçineleri
1948	Akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri (ABS elastomeri)
1950	Poliester lifler
1955	Ziegler ve Natta'nın (1965 Nobel ödülü) stereospesifik polimerler veren katalizörleri sentezlemeleri
1957	Yüksek yoğunluklu polietilen; polipropilen; polikarbonat
1959	cis-polibütadien ve poliizopren elastomerleri
1964	İyonomerler
1965	Poliimitler
1970	Termoplastik elastomerler
1974	Aromatik poliamidler
1977	Shrakawa, MacDiarmid ve Heeger'in iletken poliasetileni sentezlemeleri (2000 yılı Nobel ödülü)

2.3 Sınıflandırma

Polimerleri sınıflandırırken tek bir ölçüyü baz almak yeterli gelmeyeceğinden, kategorizasyonda farklı kıstaslar göz önüne alınmıştır. Böylelikle geniş polimer ailesi, farklı alt başlıklar halinde tanıtılmaya çalışılacaktır.

2.3.1 Polimerlerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması

Polimerler doğal veya sentetik olabilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir ki, buna örnekler doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleridir (Pişkin, 1987).

Çizelge 2.5 Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması.

POLİMERLER		
Doğal Polimerler	Sentetik Polimerler	Yarı Sentetik Polimerler
DNA, RNA, Proteinler	Polietilen	Rejenere Selüloz ve türevleri
Selüloz ve türevleri	Polipropilen	Modifiye Nişasta v.b.
Nişasta	Poli(etilen tereftalat)	
Agaroz	Polistiren	
Doğal Kauçuk v.b.	Poli(vinil klorür) v.b.	

2.3.2 Polimerlerin Kimyasal Bileşimlerine Göre Sınıflandırılması

Berlin ve Parini tarafından önerildiği gibi polimerler doğal veya sentetik olmalarına bakılmaksızın kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılabilir ve dolayısıyla bu yaklaşım içinde adlandırılabilirler (Pişkin, 1987).

Polimerlerin kimyasal bileşimlerine göre incelerken de alt kategorilere ayırmak bu sınıflandırmanın daha sağlıklı yapılmasını sağlayacaktır.

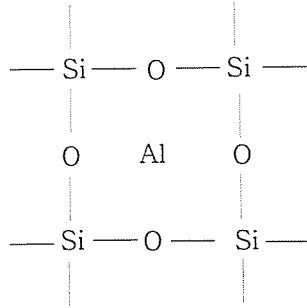
2.3.2.1 Polimerlerin Ana Zincirlerinin Kimyasal Bileşimine Göre Sınıflandırılması

Polimerler, ana zincirlerinin kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırırken organik, inorganik, organo-metalik polimerler tanımlarıyla karşılaşırız (Pişkin, 1987).

Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içerirler. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için,

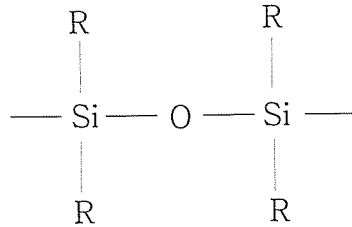
öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamaz. Kararlı yapılar elde edilebilmesi için ikinci koşulda ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olmasıdır. Örneğin birçok organik polimerde ana zincir karbon zincirlerinden oluşmuştur. Karbon-karbon bağ enerjisi 83 kcal/mol olup yeterli kararlılık sağlamaktadır. Buna karşın oksijen-oksijen (33 kcal/mol) ve azot-azot (37 kcal/mol) bağ enerjileri düşük olduğundan bu atomlardan ana zincir oluşamaz (Pişkin, 1987).

Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmayan inorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri yer alır. Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya heterozincir yapılar oluşturur. İnorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjileri genellikle organiklerden yüksektir. Örneğin B-O bağı enerjisi 119,3 kcal/mol ve Si-O için bu değer 89,3 kcal/mol dır. Dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısıl ve mekanik dayanıklılık gösterirler. İnorganik polimerlere en güzel örnek aşağıda Şekil 2.12'de gösterilen silikatlar verilebilir (Pişkin, 1987).



Şekil 2.12 İnorganik bir polimer: alumina silikat (Pişkin, 1987).

Ana zincirlerinde karbon içermeyen fakat yan zincirlerinde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler organo-metalik polimerler olarak adlandırılırlar. Bu grupta sayılabilecek, aşağıda Şekil 2.13'de örnek olarak verilen polisiloksanlar en yaygın olarak kullanılındır (Pişkin, 1987).

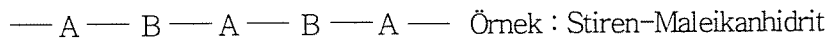


Şekil 2.13 Organo-metalik bir polimer: polisiloksan (R: alkil grubu) (Pişkin, 1987).

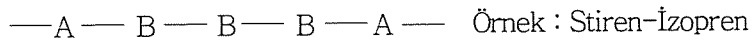
2.3.2.2 Polimerlerin Zincirlerindeki Birimlerine Göre Sınıflandırılması

Polimerler zincirlerindeki birimlere göre sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler homopolimerler adını alır. Örneğin etilen grubunun tekrarlandığı polietilen bir homopolimerdir. Eğer polimerler iki monomerin karışımından oluşuyorsa kopolimer adını alırlar ve aşağıda Şekil 2.14'de örneklendiği gibi, (a) ardışık; (b) blok ve (c) gelişigüzel olabilirler (Pişkin, 1987).

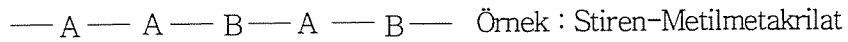
(a) Ardaşık :



(b) Blok :

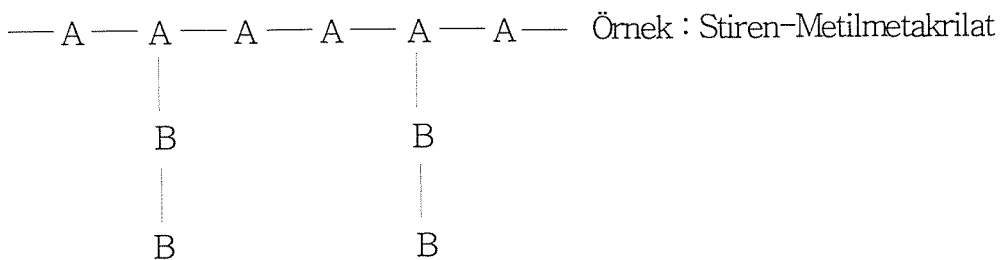


(c) Gelişigüzel :



Şekil 2.14 Kopolimerlerin farklı konfigürasyonları (Pişkin, 1987).

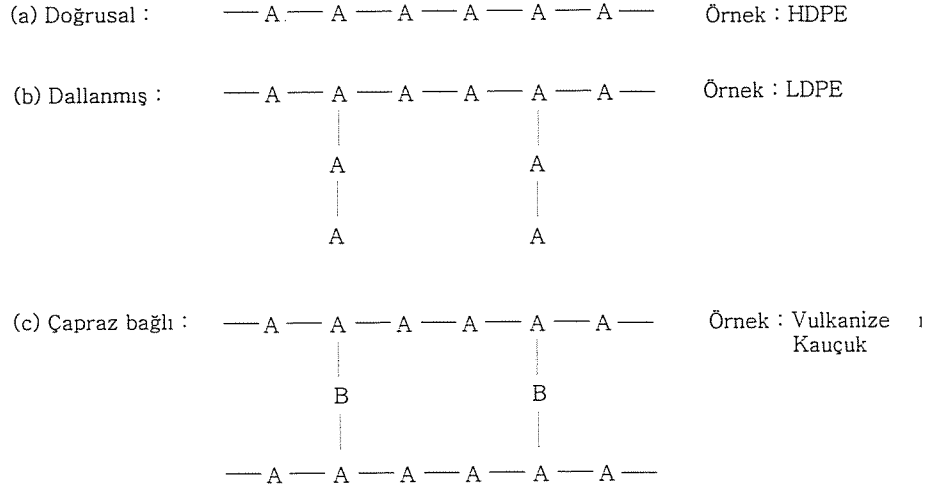
Eğer bir polimerde ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa bu bir graft kopolimerdir (Pişkin, 1987).



Şekil 2.15 Graft kopolimer örneğinin gösterimi (Pişkin, 1987).

2.3.2.3 Polimerlerin Zincirlerindeki Dallanmaya Göre Sınıflandırılması

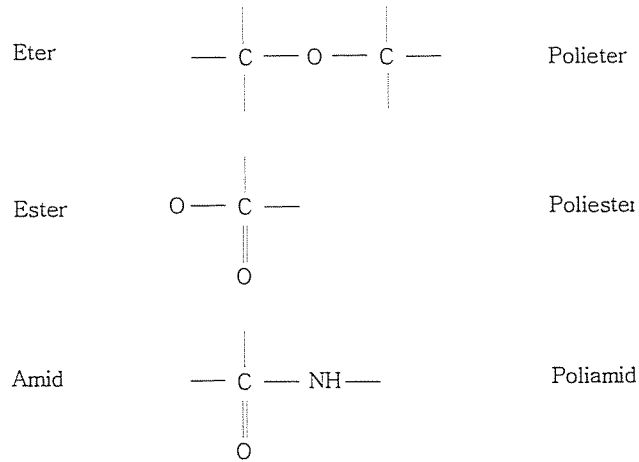
Homopolimer olsun kopolimer olsun polimerler, aşağıda Şekil 2.16'da örneklendirildiği gibi; (a) doğrusal; (b) dallanmış veya (c) çapraz bağlı olabilir (Pişkin, 1987).



Şekil 2.16 Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin gösterimi (Pişkin, 1987).

2.3.2.4 Polimerleri Oluşturan Monomere Göre Sınıflandırılması

Organik polimerler, diğer organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplarda sınıflandırılabilirler. Örneğin alifatik veya aromatik olabilirler. Genellikle, aşağıda Şekil 2.17'de örneklendiği gibi tekrarlanan grubun kimyasal adının önüne “poli” sözcüğü konularak, ilgili polimerin adı üretilir (Pişkin, 1987).

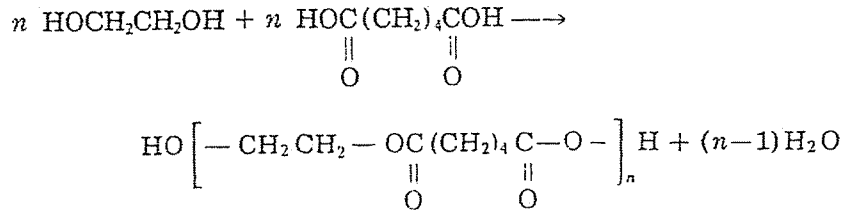


Şekil 2.17 Polimerleri oluşturan monomerlerin kimyasal adına göre polimerin adlandırılması (Pişkin, 1987).

2.3.3 Polimerlerin Sentez Yöntemlerine Göre Sınıflandırılması

Sentetik polimerik maddeler ilk önce Carothers 'in yaptığı bir bölümlenmeye göre kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri denilen iki bölüme ayrılırlar (Baysal, 1994).

Kondensasyon Polimerleri kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çok kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Şekil 2.18'de gösterilen poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlar için bir örnektir (Baysal, 1994):

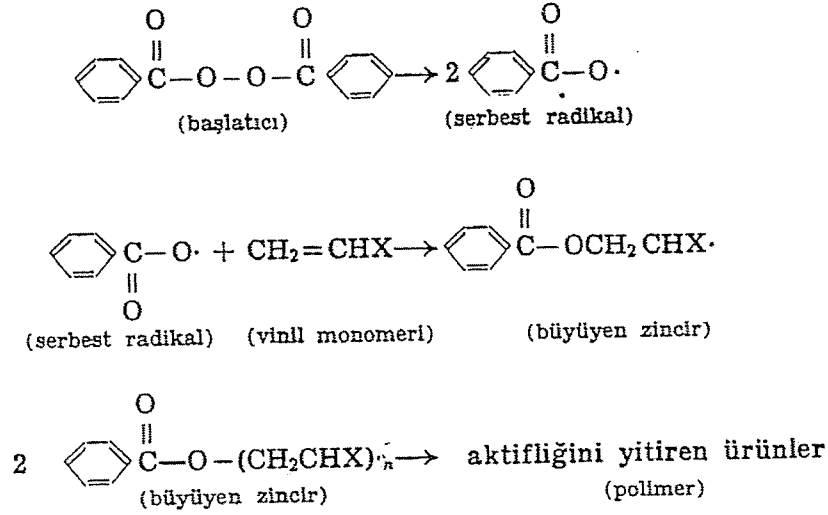


Şekil 2.18 Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması (Baysal, 1994).

Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde yinelenmektedir. Buna yinelenen birim denir. Yinelenen birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır. Şekil 2.18'de gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir (Baysal, 1994).

Katılma Polimerleri zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak, katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer

molekülleri oluşur. Şekil 2.19'de gösterilen vinil monomerlerinin benzoil peroksit ile başlatılan radikal zincir reaksiyonu katılma polimerizasyonlarına örnek olarak verilebilir (Baysal, 1994)



Şekil 2.19 Vinil monomerlerinin benzoil peroksit ile polimerizasyonu (Baysal, 1994).

Basamaklı-polimerizasyonlar ile zincir-polimerizasyonlarının mekanizmaları arasında önemli ayrımlıklar vardır. Basamaklı polimerizasyonlarda,

- Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir,
- Monomer daha reaksiyonun başlangıcında tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda % 1'den az monomer kalır,
- Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar,
- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir,
- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında ise,

- Monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar,
- Monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır,
- Makromoleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir,

- d) Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez,
- e) Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin 10^{-8} 'i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur (Baysal, 1994).

2.3.4 Polimerlerin Isı Ve Çözücüye Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırılması

Polimerler, işleme şekillerine, başka bir ifade ile ısıya veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grup altında incelenebilirler.

- a) Termoplastikler
- b) Termosetler

Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece “çözücü döküm” gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler (Pişkin, 1987).

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya eritmekle şekillendirilemezler (Pişkin, 1987).

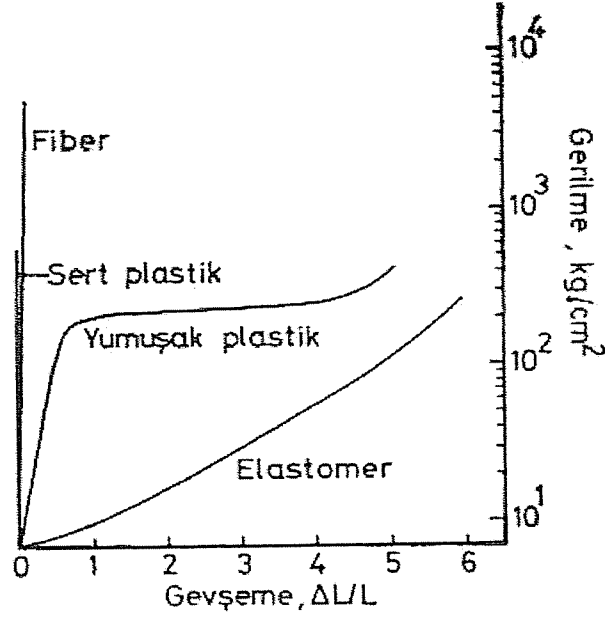
2.3.5 Polimerlerin Fiziksel Durumlarına Göre Sınıflandırılması

Polimerler fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin “amorf”, “kristalin”, “yarı kristalin” polimerlerden söz edilebilir. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirine içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümleri amorf yapıdadır (Pişkin, 1987).

2.3.6 Polimerlerin Mekanik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Polimerik maddelerin en önemli yanı, bu maddelerin doğal ürünler yerine materyal olarak kullanılmasına olanak sağlayan *mekanik* özellikleridir. Bir polimerin mekaniksel davranışları gerilme-gevşeme (stress-strain) özellikleri ile incelenir. Bu amaçla, bir doğrultuda gerilen polimer örneğinin kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı gözlenir. Gerilme, polimer örneğinin birim alanına uygulanan kuvveti; gevşeme ise, örneğin bu kuvvetin etkisi ile uzamasını belirtir (örneğin başlangıçtaki boyu l ise, gevşeme $\Delta l/l$). Çeşitli polimerik maddeler için, gerilme-gevşeme eğrileri Şekil 2.20'de verilmiştir. Bir polimerin gerilme-gevşeme

davranışları başlıca dört nicelikle belirtilir : (1) modül, örneğin biçim değiştirmeye karşı direnci (gerilme/gevşeme); (2) kopma kuvveti (tensile strength), örneğin kopması için gerekli olan gerginlik; (3) kopma uzaması, örneğin kopma noktasındaki uzaması; (4) esnek uzama, tersinir uzama olarak ölçülen esnekliktir (Baysal, 1994).



Şekil 2.20 Elastomer, yumuşak plastik, sert plastik ve fiber örneklerinin gerilme-gevşeme eğrileri (Baysal, 1994).

Sentetik polimerlerden sert, camı reçineler (resin); yumuşak, yapıştırıcılar (adhesive); kuvvetli, sağlam dokuma lifleri (fiber); kauçuk davranışları gösteren elastomerler; dayanıklı kaplayıcılar (coating) gibi çok değişik amaçlar için kullanılan maddeler yapılabilir. (Baysal, 1994).

Şekil 2.20'de elastomer, yumuşak plastik, sert plastik, fiber olarak nitelendirilen polimerlerin tipik örneklerinin gerilme-gevşeme eğrileri çizilmiştir. Bu eğrilerin başlangıçtaki eğimleri modül değerlerini verir. Eğrilerin son noktalarından kopma kuvveti ve kopma uzaması bulunabilir (Baysal, 1994).

3. POLİMERİZASYON

Çok sayıdaki aynı veya farklı monomerlerin bir kimyasal işlemle birbirleriyle birleşerek uzun zincirler oluşturmalarına "polimerizasyon" denir (Beşergil, 2003).

3.1 Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

3.1.1 Polimerizasyon Reaksiyonlarının Mekanizmasına Göre Sınıflandırma

Polimerizasyonun mekanizmasına göre sınıflandırılması avantajlı bir yöntemdir; çünkü bu tip sınıflandırmada reaksiyon hızları ve polimerlerin molekül ağırlıkları ile ilgili önemli bilgiler edinilebilir (Beşergil, 2003).

Polimerizasyonlar bağ-oluşum mekanizmasına göre iki temel sınıfa ayrılır:

- I. Basamaklı-büyüme reaksiyonu polimerizasyonu
- II. Zincir-büyüme reaksiyonu polimerizasyonu

bunlar da, monomerlerin yapısına ve polimerizasyon koşullarına göre çeşitli alt gruplara ayrılırlar (Beşergil, 2003).

Basamaklı-reaksiyon polimerizasyon mekanizmaları altı grupta toplanabilir:

1. Karbonil katılma-ayrılma reaksiyonları: Doğrudan reaksiyon, moleküller arası alışveriş reaksiyonu, asit klorür veya asit anhidrit reaksiyonu, yüzey-arası kondensasyon reaksiyonu, halka ve zincir oluşumu reaksiyonu
2. Karbonil katılma-süstitüsyon reaksiyonları
3. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları
4. Çifte-bağ katılma reaksiyonları
5. Serbest- radikal bağlanması
6. Aromatik elektrofilik-süstitüsyon reaksiyonları (Beşergil, 2003).

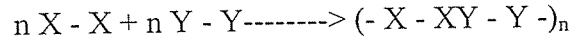
Zincir-reaksiyonu polimerizasyon reaksiyonları ise genel olarak dört grupta toplanabilir:

1. Radikal-zincir reaksiyonları
2. İyonik-zincir reaksiyonları
3. Kopolimerizasyon reaksiyonları
4. Stereospesifik polimerizasyon reaksiyonları (Beşergil, 2003).

Basamaklı-Reaksiyon ve Zincir-Reaksiyonu polimerizasyonları arasında bir kıyaslama yapılırsa;

Polimerizasyonda büyük moleküllerin elde edilmesi için gerekli zaman basamaklı ve zincir-reaksiyonu polimerizasyonlarında farklıdır (Beşergil, 2003).

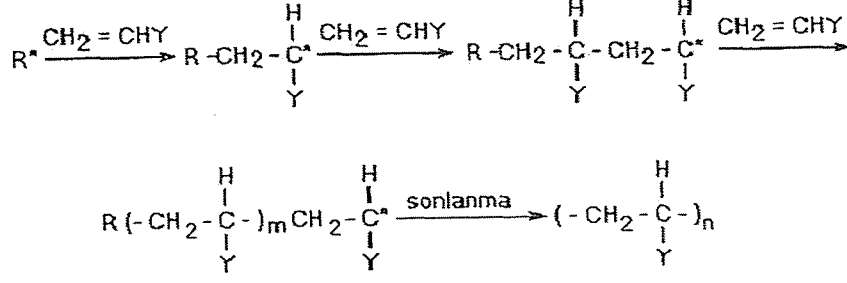
Basamaklı polimerizasyonda iki farklı bifonksiyonel monomer bulunur, bunların X ve Y grupları içerdikleri kabul edilirse, polimerizasyon aşağıdaki genel denklemle gösterilebilir.



X ve Y grupları arasında XY fonksiyonel birimi oluşur. Poliamidler, poliesterler, poliüretanlar, polisülfürler ve polisiloksanlar basamaklı-reaksiyon polimerizasyonuna örnektir. Poliesterlerde X ve Y, sırasıyla OH ve COOH, XY ester bağlantısıdır (Beşergil, 2003).

Basamaklı-reaksiyon polimerizasyonu, X ve Y grupları arasında dimer, trimer, tetramer ,... ve polimer moleküllerine (50-100 kadar monomer içerir) kadar basamaklı reaksiyonlarla ilerler. Oluşan her bir büyük molekül, bir sonraki reaksiyon için, küçük moleküllerle yarış edebilecek aktifliktedir. Polimerizasyon süresince iki farklı fonksiyonel grubu bulunan herhangi iki molekül tanecik birbiriyle reaksiyona girebilir. Moleküllerin ortalama büyüklükleri, dönüşümle orantılı olarak yavaş yavaş artar ve reaksiyonun sonuna kadar (yani çok yüksek dönüşümlere kadar) yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilemez. Ortalama polimerizasyon derecesi, her bir polimer molekülündeki monomer birimlerinin ortalama sayısı olarak tanımlanır; bu değer % 90, % 95, % 98 ve % 99 dönüşümlerde, sırasıyla 10, 20, 50 ve 100'dür (Beşergil, 2003).

Zincir-reaksiyonu polimerizasyonunda ise büyük moleküller, reaksiyon başladıktan hemen sonra, (dönüşümlerin henüz düşük olduğu zaman) oluşur. Zincir polimerizasyonunda bir başlatıcıya gereksinim vardır; bu madde reaktif merkezli bir başlatıcı (R*) meydana getirir. Reaktif merkez bir serbest radikal, katyon, anyon veya organometalik kompleks olabilir. Reaktif merkez bir zincir reaksiyonu ile peş peşe çok sayıda monomerin katılmasıyla çoğalır. Bu çoğalma işlemi çok hızlıdır, 1 saniye kadar bir sürede yüzlerce monomer katılması olur. Bu zaman aralığı reaktif merkezin tipine, monomere, sıcaklığa ve diğer koşullara göre değişir. Zincir-polimerizasyonun en tipik örneği karbon-karbon çift bağı içeren monomerlerdir. Tüm reaksiyon aşağıdaki Şekil 3.1'deki denklemle gösterilebilir (Beşergil, 2003)



Şekil 3.1 Zincir-polimerizasyonu (Beşergil, 2003).

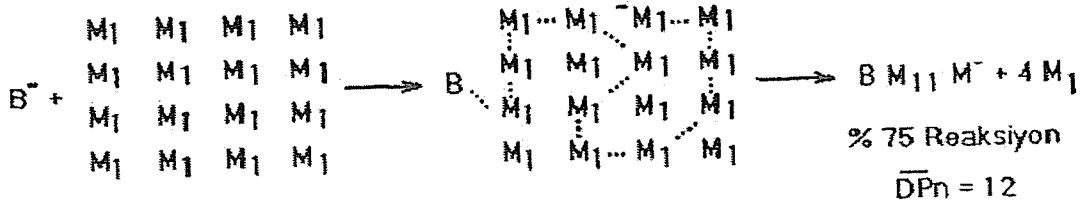
Reaktif merkezin herhangi bir sonlanma reaksiyonu ile bozulmasıyla polimer zincirinin büyümesi durur. Sonlanma reaksiyonlarının ilerleyişi, aktif merkezin bir radikal, bir anyon, bir katyon veya bir organometalik kompleksi olmasına bağlı olarak değişir. Son gruplar, polimerizasyondaki başlama ve sonlanma reaksiyonlarına göre farklı olur (Beşergil, 2003).

Zincir-reaksiyonu polimerizasyonunun hızı, basamaklı-polimerizasyon hızından fazla değildir. Basamaklı-polimerizasyonda, monomerin tükendiği andaki ortalama hız, zincir reaksiyonundaki hız kadar veya daha büyüktür. İki polimerizasyon arasındaki karakteristik fark, polimerin molekül ağırlığı ve % dönüşüm arasındaki ilişkidir. Zincir reaksiyonu polimerizasyonunda, tüm dönüşümlerde, yüksek molekül ağırlıklı polimer molekülleri bulunur. Basamaklı-reaksiyonda herhangi iki moleküler tanecik reaksiyona girerken, zincir-reaksiyonunda monomerler sadece çoğalan reaktif merkezlerle reaksiyon verirler; polimerizasyonun herhangi bir anında sistemde monomer, sonlanmış polimer ve çoğalan zincirler bulunur. Dönüşüm yüzdesi arttıkça polimer moleküllerinin sayısı artar, fakat molekül ağırlığı değişmez. "Canlı" polimerlerin durumu özel bir haldir (Beşergil, 2003).

Zincir-reaksiyonu polimerizasyonda büyüme hızlıdır ve yüksek molekül ağırlıklı polimere çok kısa zamanda erişilir, dört farklı tip reaksiyon bulunur; bunlar, başlama, çoğalma, sonlanma ve zincir transferi reaksiyonlarıdır. Oysa basamaklı-polimerizasyonunda polimerin büyümesi oldukça yavaştır, büyük polimer zincirlerinin oluşması uzun zaman alır ve sadece bir tip reaksiyon vardır; reaksiyonlar aynı temel mekanizmaya göre gerçekleşir (Beşergil, 2003).

Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de zincir-reaksiyonu ve basamaklı polimerizasyonunun tanımlanması yapılmıştır (Beşergil, 2003).

Politiyoglikolidin ditiyoglikolidden elde edilmesi bir halka-açılma reaksiyonudur ve ilave edilen kuvvetli bir B⁻ bazının katalizör etkisiyle başlar (Şekil 3.2) (Beşergil, 2003).



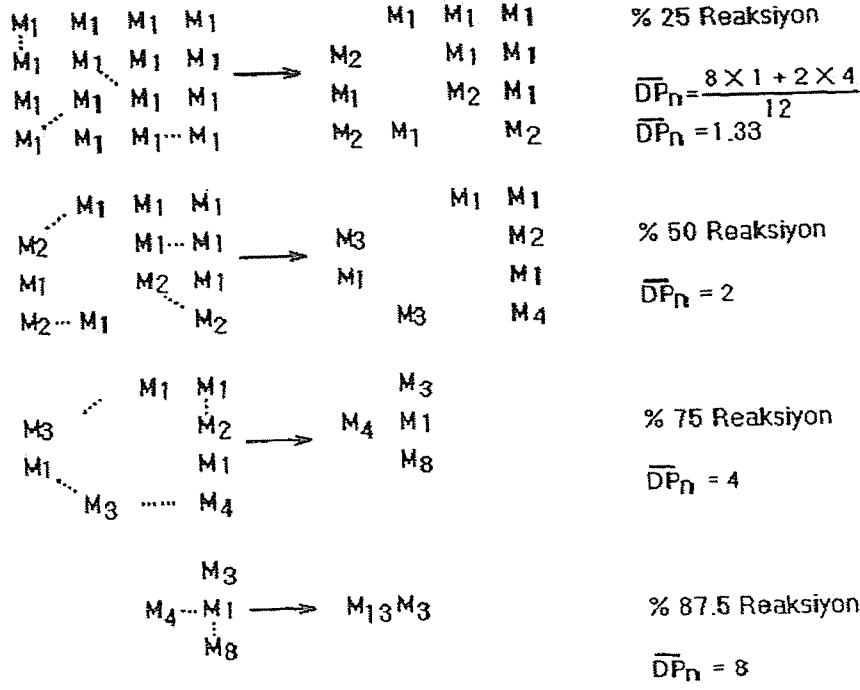
Şekil 3.2 Zincir-reaksiyonu polimerizasyonunun şematik olarak tanımlanması

(Beşergil, 2003).

Baz, başlama basamağında ditiyoglikolid ile reaksiyona girerek reaktif merkaptid anyonunu oluşturur. Bu anyon süratle diğer siklik monomer birimlere etki ederek peş peşe reaktif tanecikler yaratır; polimer molekülü zincir reaksiyonlarıyla hızla büyür (Beşergil, 2003).

Şekil 3.3'de basamaklı-reaksiyonda küçük bir polimerizasyon bölgesindeki reaksiyonların şematik görünüşü verilmiştir. Reaksiyonun her noktasında üründeki tüm moleküllerin polimerizasyon derecesi sayı-ortalaması DP_n ile gösterilmiştir. M 'nin alt sayıları o molekülün polimerizasyon derecesini gösterir;örneğin, M_1 bir monomer, M_4 tetramerdir (Beşergil, 2003).

Şekil 3.3'deki reaksiyon dönüşümü, o andaki reaksiyon aşamasında bulunan (kalan) moleküllerin orijinal sayısının yüzdesine eşittir, fakat molekülün büyüklüğüne bağlı değildir. Kalan her bir molekül sadece iki uç fonksiyonel grup içerir; her reaksiyonda, kesikli çizgilerle gösterildiği gibi, bu iki uç gruplar harcanır. Polimerlerin rasgele büyümesi moleküler büyüklüğü kademeli olarak artırır. Fonksiyonel grupların % 50'si reaksiyona girdiğinde kalan moleküllerin ortalama polimerizasyon derecesi sadece ikiye eşittir. Reaksiyon % 75 tamamlandığı zaman ortalama polimerizasyon derecesi 4 olur. Bu basit şematik tanımlama, monomer konsantrasyonunun yüksek olduğu bir bölgeyi gösterir; bu durumda ulaşılabilecek en yüksek polimerizasyon derecesi 16'dır (dönüşüm % 93.75 de). Burada molekül-içi halka-oluşumu reaksiyonlarının olmadığı varsayılmıştır (Beşergil, 2003).



Şekil 3.3 Basamaklı-reaksiyon polimerizasyonunun şematik tanımlanması (Beşergil, 2003)

3.1.2 Stokiyometriye Göre Sınıflandırma

Polimerizasyonun klasik sınıflandırılması stokiyometriye dayanır. Katılma polimerizasyonu IUPAC'a göre, "tekrarlanan bir katılma işlemi ile sürdürülen polimerizasyon" olarak tarif edilir. Katılma polimerizasyonunda monomer birimleri birbirine eklenir ve büyüyen zincir monomerlerdeki tüm atomların toplamıdır. Bu toplam katılma polimerizasyonunu kondenzasyon polimerizasyonundan ayırır; ikinci halde monomer polimerler içinde birleşirken su, hidrojen klorür veya amonyak gibi küçük bir molekül ayrılır. Bu durumda katılmayla elde edilen polimerlerin ağırlığı monomer birimleri ağırlıkları toplamına eşit olurken, kondenzasyonla elde edilen polimerlerin ağırlığı, monomerlerin ağırlıkları toplamından biraz daha küçüktür (Beşergil, 2003).

"Katılma" ve "kondenzasyon" terimleri reaksiyonun sadece stokiyometrik anlamını belirtir; yani, reaksiyonda su gibi küçük bir molekülün ayrılıp ayrılmadığını gösterir, fakat reaksiyonun mekanizmasını tanımlamaz. Zincir-reaksiyonu ve basamaklı-reaksiyon terimleri ise reaksiyonun mekanizmasını tarif eder (Beşergil, 2003).

Kondenzasyon polimerizasyonu, basit moleküllerin ayrılmasıyla gerçekleştirilen kondenzasyon işlemleriyle yapılır (IUPAC); oluşan ürünlere kondenzasyon polimeri denir. Monofonksiyonel monomerlerin basit kondenzasyon reaksiyonlarından esterler ve amidler, difonksiyonel asitler ve difonksiyonel alkol veya aminlerin reaksiyonlarından poliesterler ve poliamidler elde edilir (Beşergil, 2003).

Kondenzasyon reaksiyonlarında çoğu kez su çıkar. Amonyak, hidrojen klorür, karbon dioksit, nitrojen, metanol, vs. de polikondenzasyon reaksiyonlarından çıkan küçük moleküllerdir. Çizelge 3.1'de bazı kondenzasyon polimerlerinin adları ve reaksiyonlarda oluşan küçük moleküllü yan-ürünler gösterilmiştir (Beşergil, 2003).

Çizelge 3.1 Bazı kondenzasyon polimerleri (Beşergil, 2003).

POLİMER	MONOMER BİRİMLERİ	YAN-ÜRÜN MOLEKÜLÜ
Amino reçinesi	Üre veya Melamin + Formaldehit	H ₂ O
Epoksi reçinesi	Epiklorhidrin + Bisfenol-A	HCl
Furan polimeri	Furfuril alkol	H ₂ O
Poliasetal	Dialdehit + Dialkol	H ₂ O
Poli(alkilen sülfür)	Alkil bromür + Potasyum-sülfür	KBr
Poliamid	Diasit + Diamin	H ₂ O
Poliamin	Diamin + Dihalojen	HCl
Poliaminotriazol	Dinitril + Hidrazin	H ₂
Polianhidrit	Diasit	H ₂ O
Polikarbonat	Diol + Fosgen	HCl
Polihidrazid	Fenil Diester + Dihidrazin	C ₆ H ₅ OH
Poliimid	Tetrasit + Diamin	H ₂ O
Polikinoksalin	Tetrakarbonil + Diamin	H ₂ O
Polisakkarit	Monosakkarit	H ₂ O
Polisülfür	Dihalojen + Polisülfür	Na ₂ S _x
Poliüre	Diamin + Fosgen	HCl
Protein	Diaminoasit	H ₂ O
Silikon	Dihaloalkilsilan + Su	HCl

Polimerizasyon reaksiyonlarının "katılma" veya "kondensasyon" şeklinde sınıflandırılması, 1929'da Carothers ile başlatıldı. Flory ve Mark bu sınıflandırmanın zincir-büyüme veya basamaklı-büyüme polimerizasyonları terimleriyle yapılmasının daha yararlı ve daha az belirsiz olacağını ileri sürdüler. Katılma polimerizasyonlarının pek çoğu zincir-büyümesi mekanizmasıyla ilerler, pek çok kondensasyon polimerizasyonu da basamaklı-polimerizasyon mekanizmasına göre oluşur. Ancak, reaksiyonda küçük bir molekülün ayrılmadığı kondensasyon polimerleri de vardır; bunlar için basamaklı-polimerizasyon teriminin kullanılması doğru olmaz. Örneğin, laktamların halka açılması polimerizasyonu, tanıma göre bir katılma polimerizasyonudur, oysa bu polimerler, aynı amino asitlerin kondensasyon polimerizasyonunda olduğu gibi elde edilirler; her ikisi de mekanizma yönünden basamaklı-büyüme polimerizasyonunu izler (Beşergil, 2003).

3.1.3 Çoğalan Taneciklerin Yapısına Göre Sınıflandırma

Çoğalmadaki aktif merkezin kimyasal yapısı özellikle vinil polimerizasyonu için diğer bir sınıflandırma şeması çıkarır. Buna göre, polimerizasyonlar iyonik, radikal, vs., şeklinde sınıflandırılır. İyonik reaksiyonlar da kendi içinde anyonik, katyonik ve melez iyonik polimerizasyon olarak ayrılır. Yük transfer kompleksleri çoğalan bir başka tanecikler grubudur. Koordinasyon polimerizasyonu da çok bilinen bir reaksiyon türüdür; çoğalma basamağında koordine bağlanmayla bir kompleks oluşur. Bu tip polimerizasyona ekleme polimerizasyonu denilmesi daha uygundur. Ziegler-Natta katalizörleriyle yapılan polimerizasyon ise tipik bir haldir. Çoğalma basamağı polimerin stereoregülaritesini etkiliyorsa, reaksiyona stereoesifik polimerizasyon denir (Beşergil, 2003).

3.1.4 Başlama Yöntemine Göre Sınıflandırma

Uygulanan polimerizasyon yönteminin başlama reaksiyonuna olan etkisine göre polimerizasyonlar katalizörlü, ısı, enzimatik, elektrokimyasal, mekanokimyasal ve ışınla-etkilenen olmak üzere çeşitli sınıflara ayrılırlar. Başlamada plazma hal de kullanılabilir. Katalizör sözcüğü başlama reaksiyonları için fazla kullanılmaz. Gerçek katalizörler ve başlatıcılar arasındaki fark bilinmelidir; başlatıcılar, polimer molekülü içindedirler veya başka bir deyişle reaksiyon sırasında harcanırlar. Eğer bir foton kaynağı kullanılıyorsa, kimyasal başlatıcılar olsun veya olmasın, fotopolimerizasyon denir (Beşergil, 2003).

3.1.5 Reaksiyon Ortamına Göre Sınıflandırma

Reaksiyonun yapıldığı ortama göre polimerizasyonların davranışında önemli pratik ve çoğunlukla da teorik farklılıklar bulunur. Bu nedenle, polimerizasyon ortamına göre yapılan sınıflandırma çok kullanılır. Sanayi uygulamalarda dört polimerizasyon yöntemi kullanılır. Bunlar, kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyondur. Yüzeyarası ve katı-hal polimerizasyonları da sınırlı olarak uygulanmaktadır. Polimerizasyonlar, ham maddelerin ve ürünün çözünürlüğüne göre homojen veya heterojen olarak da tanımlanır (Beşergil, 2003).

Kütle Polimerizasyonu: Kütle polimerizasyonunda reaksiyon ortamında sadece monomer bulunur, solventler ve süspansiyon yapan sıvılar yoktur. Şarj, az miktarda katkı maddesi ile sadece monomerdir. Kütle polimerizasyonların çoğunda polimerizasyon başlatıcısı monomerde çözünür. Ancak, etilenin gaz fazında polimerizasyonu ile elde edilen yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) üretiminde olduğu gibi, monomerde çözünmeyen katı katalizörlerin kullanıldığı kütle polimerizasyonları da vardır (Beşergil, 2003).

Kütle polimerizasyonunda polimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığı arttıkça ortamın viskozitesi artar, karıştırma verimi ve ısı-transfer hızı azalır. Dönüşüm miktarının sınırlı tutulduğu kütle polimerizasyonlarında, reaktör içeriği ikinci bir kaba aktarılarak dönüşüm tamamlanır veya fazla monomer ayrılır (Beşergil, 2003).

Bazı kütle polimerizasyonlarında aşırı ısınmayı önlemek ve polimerizasyonun başlamasını kontrol edebilmek amacıyla başlangıç şarjına inert bir çözücü ilave edilir; ancak daha sonra çözücünün yerine yavaş yavaş standart şarj geçirilir. Bazı kütle polimerizasyonları bir çözelti polimerizasyonu gibi başlatılabilir. Örneğin, poli(heksametilenadipamid) (Nylon 66) sulu bir çözeltide başlatılır, sonra bir kütle polimerizasyonu olarak tamamlanır. Reaksiyon ilerledikçe seyreltici su ve polimerizasyonda yan ürün olarak oluşan su buharlaştırılarak uzaklaştırılır. İşlemin sonunda ortamda kalabilen su miktarı önemsiz seviyelerdedir. Suyun buharlaştırması polimerizasyon ısısını da harcayacağından gerekli ortam sıcaklığını sürdürebilmek için ısı ilavesi yapılır (Beşergil, 2003).

Poli(etilen tereftalat) üretiminde oluşan yan ürün etilen glikolün ortamdaki ayrılması önemlidir, çünkü ayırma hızı polimerizasyon hızını ve süresini etkiler. Etilen glikolün viskoz polimer eriyiğinden normal koşullarda ayrılması olanaksız olduğundan polimerizasyonun son kademesi vakumda yapılır (Beşergil, 2003).

Kütle polimerizasyonu hacim verimi, kirliliğin çok az olması, solvent geri kazanma ve saflaştırma işlemlerine gereksinim göstermemesi nedenlerinden ticari uygulamalarda oldukça yaygındır. Bu konuda yeni teknolojiler bulma çalışmaları devam etmektedir (Beşergil, 2003).

Çözelti Polimerizasyonu: Çözelti polimerizasyonu ile kütle polimerizasyonu arasında kesin bir ayırım bulunmaz; bazen kütle polimerizasyonu çözelti polimerizasyonu içinde sınıflandırılır. Çözelti polimerizasyonunda monomer ve polimeri çözen bir çözücü kullanılır; çözücü/monomer oranı, kütle polimerizasyonundaki 'çözücü katkıları'/monomer oranından çok daha büyüktür. Çözelti homojen bir fazdır, viskozitesi polimerin molekül ağırlığı ve konsantrasyonu arttıkça yükselir (Beşergil, 2003).

Çözelti polimerizasyonunun yapılışı kütle polimerizasyonuna benzer; ancak inert çözücüler bile reaksiyon hızını veya difüzyon işlemi etkiler. Seyreltici inert olmaması durumunda (zincir transferi, polar etkiler, vs., gibi özellikler) reaksiyon hızı ve polimerin özellikleri önemli derecede değişir (Beşergil, 2003).

Monomer bir gaz ise çözücü monomerin sadece bir kısmını tutabilir. Çözünen monomer polimerizasyon sonucunda ayrılırken gaz fazdan bir miktar monomer de çözücüye geçer.

Burada etkin olan kütle-transfer hızları karıştırma derecesine, reaktör basıncına ve polimerizasyonun viskozitesine bağlıdır (Beşergil, 2003).

Çözelti polimerizasyonunda kullanılan başlatıcı veya katalizör seyrelticide çözünebilir veya çözünmez. Çözünmeyen katalizörler monomerle kompleks yaparak onu yönlendirirler, böylece büyüyen polimer zincirleri, dolayısıyla polimer, düzgün bir yapıda olur. Propilenin polimerizasyonunda kullanılan Ziegler-tip katalizör seyreltici ortamda çözünmez. Doğrusal polietilen de çözünmeyen katalizörlerle üretilir. Polimerizasyondan sonra çözültiden katalizörün uzaklaştırılması zor bir işlemdir (Beşergil, 2003).

Monomer ve polimerin solventle seyreltilmesi, kütle polimerizasyonu ile kıyaslandığında, ısı yükünü ve viskoziteyi azaltır. Bazı çözücüler polimerizasyonun hızını, derecesini, molekül ağırlığı dağılımını ve ürün özelliklerini etkiler (Beşergil, 2003).

Koruyucu kaplamaların üretiminde olduğu gibi, polimer ve çözeltisinin bir arada kullanıldığı çözelti polimerizasyonları çok avantajlıdır. Bu yöntem tekstil endüstrisinde çok kullanılır. Reaksiyona girmemiş olan monomer ayrıldıktan sonra polimer çözeltisi doğrudan doğruya bir plastifiyan (örneğin DOP) içine verilerek kullanılır (Beşergil, 2003).

Süspansiyon (veya Çökelti) Polimerizasyonu: Süspansiyon polimerizasyonunda girdiler ve polimer, çözücü olmayan bir ortamda (çoğunlukla su) dağıtılır, monomeri küçük damlacıklar halinde dağıtmak ve dağılan küçük katı polimer taneciklerini asılı olarak tutmak için kuvvetle çalkalanır. Polimer taneciklerinin küresel yapısı nedeniyle süspansiyon polimerizasyonuna "boncuk" veya "inci" polimerizasyonu da denir. Polimer tanecikleri 0,15–5 mm çapındadır ve karıştırma durdurulduğu anda çöker. Başlatıcı, çoğu zaman monomerde çözünür; polimerizasyon monomer damlacıkları içinde başlatılır ve minyatür bir kütle reaksiyonu gibi ilerler. Su fazında monomerin çözündüğü, fakat polimerin çözünmediği durumda, polimerizasyon sulu fazda başlatılır. Büyüyen polimer zinciri bir polimer çekirdeği şeklinde çöker, monomer ve başlatıcı radikalleri absorplar ve büyüyerek granüler polimer tanecikleri şeklini alır (Beşergil, 2003).

Süspansiyon yapıcılar (stabilizatörler) monomerin dağılmasını, monomer damlacıklarının ve polimer taneciklerinin kendi aralarında birleşmelerini önler. Monomer damlacıklarının büyüklüğü ile polimer taneciklerinin büyüklüğü, porozitesi ve yığın yoğunluğu, su/monomer oranına, başlatıcının tipine, stabilizatörün yapısına ve konsantrasyonuna, karıştırma hızına ve polimerizasyon sıcaklığına göre değişir. Süspansiyon polimerizasyonu, özellikle, radikal polimerizasyonu yoluyla elde edilen reaktif monomerlerin polimerizasyonunda uygulanır. Su

açığa çıkan ısıyı hemen yutar; akışkan karışım ısıyı reaktör yüzeyine iletir. Karışım normal sistemlerle pompalanabilir ve işlenebilir (Beşergil, 2003).

Süspansiyon polimerizasyonunun bir dezavantajı polimerin seyrelticiden ayrılmasını gerektiren ilave bir işlem kademesine ve dolayısıyla cihazlara gereksinim göstermesidir. Ayırma santrifüj veya süzme ile yapılabilir, sonra polimer kurutulur; bu yöntem en az enerjinin ve cihazın kullanıldığı bir yöntemdir. Tanecik büyüklüğü ve yoğunluk, ayırma verimini ve polimer tanecikleri arasında sulu fazın tutulmasını etkiler. Yüksek yoğunluklu polimerlerde tutulan su çok azdır. Polimere daha sonra plastifiyanlar emdirilecekse, polimerin yüksek viskozitede olması da istenilen bir özelliktir. Reaktör veriminin ve polimer yoğunluğunun artması için seyreltici/monomer oranının azaltılması gerekir. Süspansiyon polimerizasyonlarında seyreltici olarak çoğunlukla su kullanılır. Stiren ve akrilonitrilin kopolimerizasyonunda olduğu gibi (metanol ile) organik çözücülerin kullanıldığı süspansiyon polimerizasyonları da vardır (Beşergil, 2003).

Emülsiyon Polimerizasyonu: Emülsiyon polimerizasyonunda, çoğunlukla su olan bir dağıtıcı ortam bulunur. Monomer damlacıkları ve polimer tanecikleri, süspansiyon polimerizasyonunda olduğundan çok daha küçüktür; bir emülsiyon yapıcı ile "lateks" adı verilen kararlı bir ortam oluşturulur. Başlangıçta karıştırma ile sağlanan monomer damlacıklarının çapı 1–10 µm dir. Emülsiyon yapıcı az bir miktar monomeri "miseller" denilen kümeler şeklinde dağıtır. Polimerizasyon ilerledikçe 0,1–0,3 µm çapında koloidal olarak dağılmış polimer taneciklerinin büyümesiyle polimer çekirdekleri oluşur. Monomer, başlatıcı ve polimerin homojen olarak dağıtılması ve açığa çıkan ısının reaktör yüzeyine taşınması için orta derecede bir karıştırma yeterlidir. Şiddetli karıştırma polimer taneciklerinin birleşmelerine neden olacağından uygun değildir. Emülsiyon polimerizasyonu oldukça komplekstir ve polimer taneciklerinin başlatılmasında çeşitli mekanizmalar ileri sürülür. Normal olarak, emülsiyon polimerizasyonunun viskozitesi oldukça düşüktür ve akışkan ortam açığa çıkan ısıyı reaktörün soğutma yüzeylerine transfer eder. Bu yöntemle boyalar, kâğıt kaplamalar, halı altları ve çeşitli yapıştırıcılar gibi doğrudan uygulanabilen ticari karışımlar üretilir (Beşergil, 2003).

Polimerin katı halde elde edilmesi gerektiğinde çoğu zaman süspansiyon polimerizasyonu emülsiyon polimerizasyonuna tercih edilir; çünkü süspansiyon tanecikleri daha büyüktür, ayırma ve kurutma işlemleri daha kolaydır. Emülsiyondan polimeri ayırmak için yeteri kadar büyük tanecikler oluşması amacıyla koloidal dağılmış polimer tanecikleri çöktürülmelidir. Bütadien kauçukları ve akrilik elastomerler gibi bazı elastomerler emülsiyon polimerizasyonu

yöntemiyle üretilirler. Lastik lateksi, süzme ve kurutma işlemlerine uygun tanecikler elde edilecek şekilde çöktürülür (Beşergil, 2003).

Yüzeyarası Polimerizasyon: Yüzeyarası polimerizasyon birbirinde çözünmeyen iki sıvı arasındaki yüzeyde gerçekleşir; çözücülerden biri bir monomeri (A), diğeri diğeri bir monomeri (B) çözer. Çözücülerin yüzeyleri arasında oluşan polimer katıdır. Sıvılar karıştırılmazsa yüzeyarasında katı bir polimer filmi elde edilir. Film, yüzeyarasından sürekli olarak ip şeklinde çekilebilir. Sıvılar arasından filmin uzaklaştırılmasına tekrar sıvı-sıvı yüzeyarası oluşacağından polimerizasyon devam eder (Beşergil, 2003).

Karışmayan sıvılar çalkalanarak özellikleri geliştirilmiş polimerler elde edilebilir. İşlem genel olarak inert bir çözücüde çözülmüş bir dikarboksilik asitin, diasit klorürü ve suda bir inorganik baz ile çözülmüş bir bisfenol veya diamin arasındaki reaksiyondur. İşlemin düşük sıcaklıklardaki reaksiyon hızı yüksektir (Beşergil, 2003).

Japonya ve Rusya'da büyük miktarlardaki aromatik aminler bu yöntemle üretilir. Yüzeyarası polimerizasyon, Amerika Birleşik Devletleri'nde polikarbonatlar üretiminde kullanılır. Tipik bir polikarbonat üretimi fosgen ve bisfenol A ile yapılır. Karıştırılan inert bir organik çözücü ve sulu sodyum hidroksit çözeltisi içinde dağıtılmış bisfenol A'ya fosgen ilave edilir. Organik-sulu fazlar arasındaki yüzeyde reaksiyon olur. Polikondenzasyon bir tersiyer aminle katalizlenebilir. Fenol gibi bir monofonksiyonel hidroksi bileşiğiyle zincirler sonlandırılarak elde edilen ürünün molekül ağırlığı kontrol edilebilir. Polimer organik fazda çözünür (Beşergil, 2003).

Katı-Hal Polimerizasyonu: Katı-hal polimerizasyonu sanayide, kondenzasyon polimerlerinin molekül ağırlıklarını yükseltmek amacıyla kullanılır. Kondenzasyon polimer zincirleri üzerinde, bir safsızlıkla veya durdurucu ile reaksiyona girmedikçe, bifonksiyonel son gruplar vardır. Bu son gruplar polimer moleküllerinin birbirleriyle birleşmesini sağlayabilirler. Nylon-66 gibi bazı katı polimerlerin erime noktalarının altında ısıtılmasıyla daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir (Beşergil, 2003).

Polimerizasyon yöntemleri Çizelge 3.2'de, bazı endüstriyel polimerlerin elde edilmesinde uygulanan yöntemler de Çizelge 3.3'de toplanmıştır (Beşergil, 2003).

Çizelge 3.2 Polimerizasyon yöntemleri ve özellikleri (Beşergil, 2003).

YÖNTEM	ÖRNEK
Kütle Polimerizasyonu	
Homojendir; monomer, polimerin çözücüsüdür	Metil metakrilat,
Homojendir; çözücü ilavelidir ve monomer, polimer eriyiğinde çözünür.	Nylon-6,6
Çözelti Polimerizasyonu	
Homojendir; monomer ve polimer seyrelticide çözünür	Etil benzende stiren
Heterojendir; monomer ve polimer seyrelticide çözünür, katalizör çözünmez	Etilen ve propilenin bir hidrokarbonda kopolimerizasyonu
Heterojendir; A polimeri B monomerinde çözünür, polimerde faz ayrılır.	Polibütadien kauçuğu ile yüksek darbe PS
Süspansiyon veya Çökelti Polimerizasyonu	
Heterojendir; polimer, monomerde çözünmez	Vinil klorür, seyreltici-siz
Heterojendir; monomer seyreltici ile karışır, polimer karışmaz	Suda akrilonitril,
Heterojendir; monomer ve polimer dağıtıcıda karışmaz	Suda vinil klorür
Emülsiyon Polimerizasyonu	
Heterojendir; monomer ve polimer bir yüzey aktif madde ile bir seyrelticide (su gibi) dağıtılır (kolloidal dağılma)	Bütadien ve stiren kopolimerleri
Yüzeyarası Polimerizasyon	
Heterojendir; monomer A ve B birbirinde karışmayan çözücülerde çözünürler	İnert organik çözücüde fosgen, sulu sodyum hidroksitte bisfenolA
Katı Hal Polimerizasyonu	
Polimer moleküllerinin bifonksiyonel son gruplardan kondensasyonu	Nylon-66

Çizelge 3.3 Sanayide uygulanan polimerizasyon yöntemleri (Beşergil, 2003).

	POLİMER	KÜTLE	ÇÖZELTİ	SÜSPANSIYO	EMÜLSİYON	YÜZEY
Zincir-Büyüme Polimerizasyonu	ABS Polimerleri		X		X	
	Akrilik Polimerleri	X	X	X	X	
	Butil Kauçuğu		X			
	EPDM		X			
	Asetal Reçineleri	X		X		
	Poliyeten (Alçak Yoğunluklu)	X	X	X	X	
	Poliyeten (Yüksek Yoğunluklu)		X	X		
	Poliizopren		X			
	Polipropilen	X	X	X		
	Polistiren	X	X	X	X	
	Poli(vinil asetat)	X	X	X	X	
	Poli(vinil klorür)	X	X	X	X	
	Fluoroelastomerler				X	
Basamaklı-Büyüme Polimerizasyonu	Alifatik Poliamid (Nylon-6,6)	X	X			
	Alifatik Poliamid (Nylon-6)	X	X			
	Aromatik Poliamidler		X			
	Fenolik Reçineler		X			
	Poliesterler	X				
	Polikarbonat		X			X
	Poliimid		X			
	Poliüretan	X		X		
	Amino Reçineler			X		

3.1.6 Ürün Yapısına Göre Sınıflandırma

Polimerizasyon sonunda elde edilen ürünler çeşitli sınıflara ayrılırlar. Stereoregüler, çapraz-bağlanma, izomerizasyon, halka açılma polimerizasyonları, blok ve graft kopolimerizasyonu gibi sınıflandırmalar yapılabilir (Beşergil, 2003).

Polimerlerdeki fonksiyonel grupların yapısı bir polimerizasyon reaksiyonunun adını belirleyebilir; poliamid oluşumu ve poliesterleşme gibi. Elde edilen polimerlerin fiziksel özellikleri de reaksiyonları tanımlamakta kullanılabilir; inci polimerizasyonu, patlamış mısır polimerizasyonu gibi (Beşergil, 2003).

3.1.7 Reaksiyona Giren Maddelerin Yapısına Göre Sınıflandırma

Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre polimerizasyon işlemleri iki önemli sınıfa ayrılır:

- A. Homopolimerizasyon
- B. Kopolimerizasyon.

Bunun dışında, reaksiyona giren maddelerin yapısına göre bazı basit sınıflandırmalar da yapılabilir: vinil, dien, allil, üre-formaldehit, etilen oksit polimerizasyonu, v.s. gibi (Beşergil, 2003).

3.2 Polimerizasyon İşlemleri (Prosesler)

3.2.1 Yığın İşlemi

Yığın işleminde tüm maddeler başlangıçta reaktöre konulur ve reaksiyonun sonuna kadar bir arada kalırlar. Polimerizasyon süresince çıkan polimerizasyon ısısı değişir. Çoğunlukla bir indüksiyon (etki) periyodu bulunur; polimerizasyon hızında önce süratli bir artma, sonra monomerin azalmasıyla bir azalma gözlenir. Bu nedenle reaktörün hızlı ısıtma, yeterli soğutma ve sıcaklık kontrolü yapabilecek özelliklerde olması gerekir. Yığın sistemi, yüksek dönüşümlerin istendiği polimerizasyon işlemleri için uygundur. (Beşergil, 2003).

3.2.2 Yarı Yığın (veya Yarı Sürekli) İşlemi

Bir yarı yığın işleminde maddelerden bazıları kısım kısım veya değişik zamanlarda ilave edilebilir veya bazı yan ürünler ortamdan uzaklaştırılabilir. Reaksiyon koşullarını iyi bir şekilde kontrol edebilmek için katalizör, monomer, v.s. belirlenen bir programa göre ilave edilir (Beşergil, 2003).

Kopolimerlerin serbest radikal polimerizasyonunda, monomer reaktivitelerinin fazla değişmesi durumunda monomerlerin kısım kısım ilave edilmesi önemlidir; açığa çıkan ısı düzgün bir şekilde dağıtılır (Beşergil, 2003).

Bazı yarı yığın polimerizasyonlarda tüm maddeler reaktöre başlangıçta konulur. Ancak reaksiyonun tamamlanabilmesi için oluşan yan ürünlerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekebilir. Bunlar, buharlaştırılarak ayrılırken bazı hallerde polimerizasyon ısısı da giderilir, bazı hallerde ise reaksiyonun tamamlanması için ilave ısı verilmesine gereksinim olur (Beşergil, 2003).

3.2.3 Sürekli İşlem

Sürekli bir işlemde maddeler, ölçü sistemleriyle, reaktöre sürekli olarak verilir ve devamlı olarak madde alınır. Polimerizasyon işlemi kararlı bir hale ulaştığında sistemdeki herhangi bir noktada açığa çıkan ısı miktarı sabittir (Beşergil, 2003).

Sürekli işlem kolaydır ve maliyetleri düşüren bir üretim yöntemidir. Bu nedenle, özellikle büyük hacimlerdeki polimerizasyon işlemlerinde sürekli sistemler önerilir. Küçük hacimlerdeki özel ürünlerde, sürekli işleme göre daha esnek olan ve çok sayıda farklı derecelerde polimer üretimine olanak veren yığın veya yarı yığın işlemleri tercih edilir (Beşergil, 2003).

4. POLİESTERLER

4.1 Tarihçesi

Poliesterler, ana zincirleri üzerinde tekrarlanan ünitelerinde karboksilat ester gruplarını taşıyan büyük molekülü polimerlerdir. Poliesterler başlıca dihidroksi alkollerin dikarboksilli asitlerle polikondenzasyonu ile veya hidroksi karboksilli asitlerin self-kondenzasyonu ile elde edilmektedir (Mecit, 2000).

Poliesterler üzerine ilk araştırmalara 1833 yılında başlanmıştır. Ancak ilk sonuç verici çalışmalar 1920'lerde Kienle tarafından gerçekleştirilmiştir ki bu günümüzde halen üretilmekte olan alkid reçine teknolojisinin kaynağı olmuştur. Aynı zamanda Carother'sin poliesterlerle başlayan araştırmalarının, kondenzasyon polimerleşme kimyasını molekül yapılar arasındaki bağıntıları ve polimer özelliklerini açıklamasına ışık tutmuştur. Bu çalışmalar ve sonuçlar Flory tarafından geliştirilerek düzenlenmiştir. Carother'sin temel sonuçları 1935'te sentetik modern tekstil sanayinin büyümesinde büyük rolü olan Naylon 6,6'nin 1941'de de Dickson ve Whinfield tarafından poli(etilen tereftalat)ın keşfine önderlik

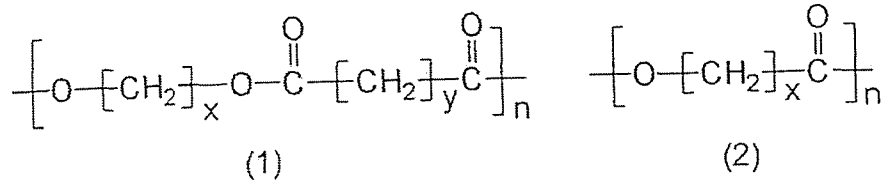
etmiştir. Yine bu sonuçların liderliğinde 1930'lu yılların sonlarında doymamış poliester reçineler ve 1950 yılı ortalarında darbelere dayanıklı yüzey kaplayıcı polikarbonat reçineleri geliştirilmiştir (Mecit, 2000).

4.2 Poliesterlerin özellikleri

Poliesterlerin özellikleri, tekrarlanan ünitelerinin hareket kabiliyeti, polaritesi, geometrisi ve yapılarındaki karboksilat ester gruplarının miktarı ile değişiklik göstermektedir. Poliester; poliamid ve poliüretan gibi moleküller arası güçlü etkileşim göstermediklerinden yapı üzerindeki değişikliklere karşı daha hassastır (Mecit, 2000).

4.2.1 Lineer Asiklik Poliesterler

Genel yapı formülleri aşağıda Şekil 4.1'de verilen poliesterlerdir (Mecit, 2000).



Şekil 4.1 Lineer asiklik poliesterlerin genel yapı formülleri (Mecit, 2000).

x ve y değerlerinin 2'den büyük olduğu durumlarda (1) ve (2) nin kristal erime sıcaklıkları (T_m) sırasıyla 40°C ve 90°C'dir. Aynı durumda camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ise yine sırasıyla -70°C ve -30°C ve yoğunlukları 0,9–1,3 gr/cm³ olan renksiz kristal katılardır. Molekül ağırlıkları arttıkça alifatik poliesterlerin mekaniksel mukavemetleri artmaktadır. Genel olarak bu tür poliesterler, keton, amid ve fenollerde çok iyi, klorohidrokarbon, 1,4-dioksan furan ve aromatik hidrokarbonlarda orta derecede, zayıf alkollerde çok az çözünürler. Suda ise çözünmezler. Normal koşullarda ozon veya havayla kolay kolay oksitlenmezler. Fakat amonyak, hidrazin, sıcak alkali çözeltiler ile poliesterlerin ester bağının karboksil fonksiyonunu tuza ve hidroksil grubuna parçalayan primer ve sekonder aminlerde çok hızla bozunurlar. Poliesterlerin suyu sevmeyen karakteri sayesinde normal sıcaklıklarda seyreltik mineral asitlerle ve suyla herhangi bir tepkime vermezler. Bu onlara bu şekilde fiziksel mukavemet istenen durumlarda kullanım alanı açmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda su buharına uzun süre maruz bırakılırsa hidroliz olurlar. Aynı zamanda formik asit gibi güçlü organik asitlerde çözünürler. Hidrolize uğramamaları için uç gruplarına blok veya karboimidlerle reaksiyonları geliştirilmiştir (Mecit, 2000).

Lineer alifatik poliestерlerin ısıya dayanıklılıkları genel olarak 200°C'ye kadar mükemmeldir. Vakumda 200–250°C arasında Mg, Sn(II), Ce(II), Fe(III), titanyum alkoksidler veya antimontrioksit katalizörleri varlığında poliestерler mono, disiklik esterler veya laktonlar vermek üzere depolimerize olurlar. 250°C'den daha yüksek sıcaklıklarda tipik eliminasyon mekanizmaları, üzerinden vinil ve karboksil uçlu yapılar oluşturarak bozunurlar (Mecit, 2000).

Lineer alifatik poliestерlerin erime sıcaklıkları tekrarlanan ünitelerindeki metilen/ester grup oranı arttıkça yükselir. Buna en güzel örnek polietilen adipatın erime sıcaklığı 53°C iken polidekametilenoktodekandioatın erime sıcaklığı 92,7°C olmaktadır (Mecit, 2000).

4.2.2. Halka İçeren Poliestерler

PET'in keşfi ve fenil halkasının polimere kazandırdığı özellikler sayesinde birçok sayıda halka içeren poliestерler üzerinde çalışılmıştır. Polimer özellikleri başlıca, yapısına, simetrisine, tekrarlanan üniteadaki siklik ve asiklik bileşenlerinin oranına ve siklik grupların konformasyonel özelliklerine bağlıdır (Mecit, 2000).

Genel anlamda heterosiklik, alisiklik veya aromatik gibi siklik gruplar içeren kristal yapıdaki poliestерlerin erime sıcaklıkları asiklik grup içeren poliestерlerden oldukça yüksektir ve aynı zamanda polimer ister amorf ister kristal yapıda olsun camlaşma sıcaklıkları da yüksektir. Bunun sebebi aynı zincir boyuna sahip asiklik gruplar içeren polimerlerle karşılaştırıldığında halkanın zincir hareketliliğinin sınırlanmasından kaynaklanmaktadır.

1. Seride bulunan tereftalat poliestерler kristal yapıda sert ve renksiz maddelerdir. Amorf özellikleri olan T_g değeri alkilen gruplarının artmasıyla birlikte düşer. Kristalleşmeye karşı büyük farklılıklar gösterirler. Tekrarlanan üniteadaki x 'in 3,4,6 ve daha yukarı olduğu durumlarda polimer hızla kristallenebilir. Oysa x 'in 5 ve 7 olduğu durumlarda kristallerime yavaştır. PET, organik sıvıların veya ısının yardımı olmaksızın kristallendirilmedikçe erimiş halden amorf yapıya doğru gider. Yoğunlukları 1,2–1,4 g/cm³ arasında kristallik oranına göre değişiklik gösterir. Kristal halde bulunan bu tür poliestерler, fenol, fenol-hidrokarbon karışımı, trihalojenik asetik asit gibi çözücülerde kısmen çözünmesine karşın polihekzametilentereftalat kloroform içinde çok iyi çözünür (Mecit, 2000).

Çizelge 4.1 Homolog tekrarlanan üniteye sahip halka içeren poliesterlerin erime sıcaklıkları
(Mecit, 2000).

Seri No	Polimerik Yapı Adı	Tekrarlanan Ünite Formülü	Tekrarlanan Ünite'deki X'e Bağlı Erime Sıcaklığı (°C)						
			0	1	2	3	4	5	6
1	Polialkilen Tereftalat			269	285	233	232	134	154
2	Polialkilen iso-ftalat				240	132	152	Amorf	140
3	Polialkilen 4,4-bibenzoat				>350	280	328	217	240
4	Polialkilen 2,8 naftalen dikarboksilat			340	266	199	241	135	211
5	Polialkilen sulfonil 4,4-dibenzoat				340	320	-	288	279
6	Poli p-fenilen alkilen dikarboksilat		>350	267	310	194	230	165	186
7	Poli p-ksilen alkilen dikarboksilat		214	-	115	58	81	67	82
8	Poli p-fenilen dialkilen tereftalat		>350	265	320	155	220	125	-

Aromatik substitue olmuş poli(1,2-propilen tereftalat) ve poli(etilenmetiltereftalat) izomer çifti baş-baş, baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk yapısında gelişigüzel dağılmıştır. Bu yüzden herhangi bir kristal düzene girmediğinden amorf reçine şeklindedir. Oysa simetrik substitue olmuş poli(etilen, 2,5-dimetil tereftalat) kristaldir. Fakat PET'den daha düşük erime noktasına sahiptir (T_m : 175–180°C). Bununla birlikte asimetrik substitue olmuş poliesterlerde kristallilik, bileşenlerin türleri arasındaki oran ayarlanarak sağlanabilir. Bu sebepten poli(etilenflorotereftalat), poli(tetrametilenmetiltereftalat) ve poli(hekzametilen bromotereftalat) kristal yapıdadır (Mecit, 2000).

2. Seride bulunan polietilen isoftalatlardan tekrarlanan ünitelerindeki simetrik yapının poliester özellikleri üzerindeki önemi görülmektedir. Meta yerine substitue olmuş halka içeren bu polimerler güç bir şekilde sadece özel tekniklerin yardımıyla kristallendirilebilmektedir. Bu yüzden asidin simetrik dihidroksi alkollerle yaptığı esterler kristal değildir (Mecit, 2000).
3. Seride ise dikarboksilliasit'in sahip olduğu sert bileşenlerin poliesterlere kazandırdığı özellikler görülmektedir. Erime sıcaklıklarının 1. seriye kıyasla daha yüksek oldukları görülmektedir (Mecit, 2000).
4. Seride ise yine dikarboksilli asitteki grupların etkisinin verildiği poliester türü görülmektedir (Mecit, 2000).
5. Seride $X=2$ ve $R=$; -O-, -S-, -CH₂-, -CH₂—CH₂-, -O-[CH₂]₄-O- gibi gruplar ise T_m 'ler 150–200°C arasında değişir. Fakat $R=$; -SO₂-, -N=N-, -C≡C- gibi güçlü polar gruplar ise T_m değerleri yükselir (Mecit, 2000).
6. Seride ortohidrojen atomlarının sterik hacimlerinden dolayı C₆H₄-O- eksenini etrafında —O—CO— grubunun dönmesini engelleyeceğinden bu gruptaki poliesterler daha yüksek erime sıcaklığına sahiptir (Mecit, 2000).
7. Seride benzilik metilen gruplarından dolayı seri 6'ya göre daha düşük erime sıcaklıkları gösterir (Mecit, 2000).
8. Seride ise tekrarlanan üniteye artan fenil halkası polimere daha yüksek erime sıcaklığı kazandırmaktadır (Mecit, 2000).

4.2.3 Doymamış Poliester Reçineleri

Poliesterler, dikarboksilik asitler ile diollerin reaksiyonundan elde edilen kondenzasyon polimerleridir. Eğer polimerizasyon reaksiyonunda doymamış (yapısında çifte bağ olan) diasit kullanılırsa kondenzasyon polimerizasyonu sırasında çifte bağ reaksiyona girmez ve doğrusal

poliester zincirleri üzerinde kalır. Bu poliesterlere doymamış poliester reçinesi adı verilir. Bu reçine termoplastik özellikler gösterir, yani ısıtılınca yumuşar ve akışkan hale gelir, soğutulunca tekrar sertleşir. Termoplastik özellikteki bu doymamış poliester reçinesi, stiren gibi başka bir monomerler, uygun başlatıcı kullanılarak, radikal zincir polimerizasyon reaksiyonunda, stiren molekülleri doğrusal poliester zincirlerindeki çifte bağları açarak bu noktalara bağlanır ve doğrusal poliester zincirleri birbirine bağlanmış olur (Akşahin,1987).

Bu durumda poliester zincirleri doğrusal olmaktan çıkar ve “çapraz bağlı” (cross-link) yapıya dönüşür. Dolayısıyla stiren gibi bir monomerle kopolimerize olmuş doymamış poliester reçinesi termoset özellikler gösterir ve ısıtılınca şekil değiştirmez (Akşahin,1987).

Poliesterin içindeki doymamış asit, poliesterin karşılıklı bağ (cross-link) yapmasını sağlar. Kullanım oranı ne kadar yüksek ise çapraz bağ derecesi o kadar yükselir. Ayrıca bu oranın artması yük altında deformasyon sıcaklığını da yükseltir. Ancak çekme-dayanımı ve kırılmada-uzama miktarında azalmaya neden olur. Çapraz bağ derecesi aynı zamanda reçinenin reaktivitesini etkiler, çapraz bağ derecesi ne kadar yüksek olursa o kadar reaktif bir poliester elde edilir. Reaktivite ve sertleşmiş poliester özellikleri, doymamış diasit ile doymuş diasiti belirli oranlarda karıştırılarak elde edilir (Akşahin,1987).

4.3 Önemli Ticari Teraftalat Poliesterleri

4.3.1 Gelişme Safhası

PET keşfedildi ve II Dünya savaşı sırasında İngiltere'de elyaf yapan polimer olarak gündeme geldi. Fakat poliester elyafların üretimi, satışı ve ticari olarak gelişimi 1950'lere kadar gecikmeye uğradı. O sıralar bu tür poliester elyafların ticari ismi Terilen ve Dacron olarak U.S.A'da E.I Dupont isimli bir firmadan üretildiği biliniyordu. Daha sonraları ise birçok ülkede çeşitli firmalar farklı adlar altında kendi patentleriyle poliester üretimine başladılar (Mecit, 2000).

Günümüzde poliesterler artık birçok uygulama alanı bulmuştur. Fotoğraflardan, video kasetlerine, elektrik izolasyonundan yüzey kaplayıcı levhalara, dekorasyon ürünlerinden ambalaj malzemelerine uzanan bir uygulama alanına sahiptirler (Mecit, 2000).

1970'li yıllarda Melinar PET olarak ICI, Polyclear olarak Hoechst ve Kodapak olarak Eastman Chemical enjeksiyonluk yüksek molekül ağırlıklı (25.000–30.000) PET'leri üretmeye başladı. Bu PET'lerden karbonatlı içecekler ve şarap, bira v.s. gibi yumuşak içkileri

şışelemede yararlanılmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek mukavemetinden dolayı endüstriyel sıvı ürünlerin depolanmasında da kullanılmaktadır (Mecit, 2000).

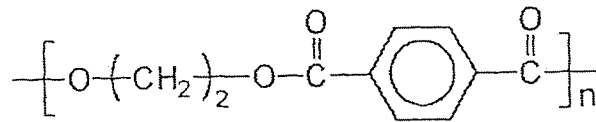
TERMAL ÖZELLİKLER	Özgül ağırlık	1.375
	Erime Sıcaklığı (°C)	255
	Özgül Isısı (mj/kg)	1.2
	Genleşme Katsayısı (K ⁻¹)	7 x 10 ⁻⁵
	Yumuşama sıcaklığı (°C)	235
MEKANİK ÖZELLİKLER	% Uzama	4
	% Kopma Uzaması	70
	Gerilme modülü (N/m ²)	2800
	Darbe Mukavemeti (kj/m ²)	3
	Rockwell Sertliği (m)	85
	Gerilme Mukavemeti (N/m ²)	81

Çizelge 4.2 PET'in fiziksel özellikleri (Mecit, 2000).

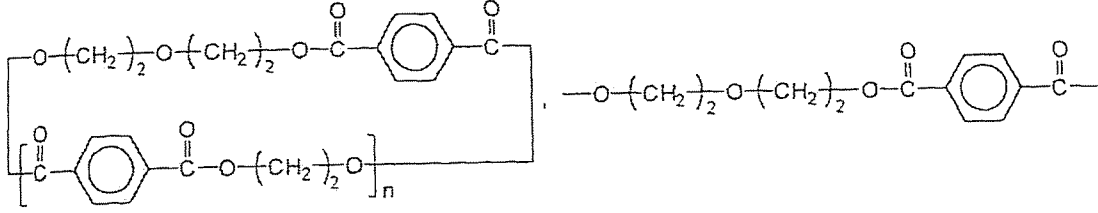
PET'in kullanım avantajları, cam gibi şeffaflığa sahip olması, hafif olması ve PET kapların kolay kolay kırılmaz olması, aynı zamanda ikame malzemelerle karşılaştırıldığında enerji ve taşıma masraflarının azaltılması olarak sıralanabilir (Mecit, 2000).

4.3.2 Kimyasal Yapıları

PET'in Şekil 4.2'de gösterilen lineer yapısı, işleme sırasında örneğin poliester filmin metalleşmesi gibi bir takım problemlere yol açmaktadır. Bu yüzden PET'in içerisine etilen glikolün dimerleşmesi ile %2-5 mol oranında diglikol üniteleri girer. Bu küçük oranlarda siklik oligomer yapısında olabilir (Şekil 4.3) (Mecit, 2000).



Şekil 4.2 PET'in kimyasal yapısı (Mecit, 2000).



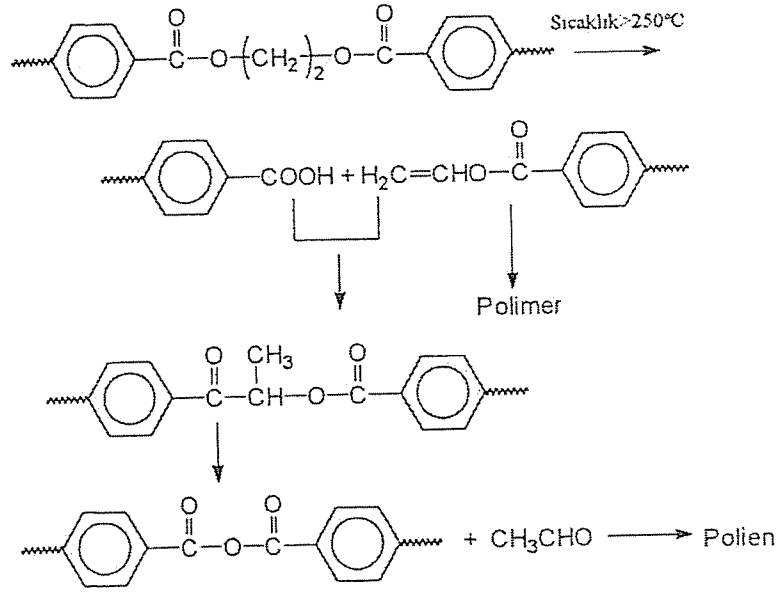
Şekil 4.3 PET içindeki siklik oligomerik yapılar (Mecit, 2000).

Bu sebepten PET'in içerisine kopolimerize olmuş ester grupları erime sıcaklığı T_m 'i düşürür. Her % 1 mol eter ünitesi erime sıcaklığında $2,2^\circ\text{C}$ 'lik bir düşüşe neden olmaktadır. Bu saptanamayan diglikol üniteleri elde edilen poliester elyafın boyanması işleminde değişik sonuçlara neden olmaktadır ve aynı zamanda PET'in bozunma reaksiyonlarına karşı kararlılığını azaltmaktadır (Mecit, 2000).

4.3.3 Isısal Bozunumları

Poliesterlerin, ısı, kimyasal ve fotokimyasal etkilere karşı davranışı kullanım alanları ve işlenmesi açısından son derece önem taşımaktadır. Kristal yapıdaki PET ve PBT, oda sıcaklığında veya biraz üzerindeki sıcaklıklarda seyreltik mineral asitlere, nonbazik tuzlara ve birçok yaygın organik çözücülere karşı oldukça dayanıklıdır. Poliesterler düşük nem absorbesitesine sahip olduklarından normal sıcaklıklarda sudan etkilenmezler. Fakat yüksek sıcaklıklarda su, ester gruplarını hidrolize uğratarak $-\text{OH}$ ve $-\text{COOH}$ uç grupları açığa çıkarır. 150°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda suyla hidroliz çok hızlı gerçekleştiğinden, PET ve PBT'nin su içeriği işlemler sırasında problemler çıkartacağından 30 ppm den az olmak zorundadır (Mecit, 2000).

İlk kırılma karboksil ve vinil ester gruplarını ortaya çıkarır ve bunların reaksiyonu sonucu asetal ester ana kademe üzerinden karboksilli anhidrit bağlı yapıya dönüşür. Asetaldehit ve vinil ester gruplu polimerik yapı polimerleşerek poliene dönüşür. Bu polienin oluşması ise poliesterlerde renkte kararmalara neden olur. Aynı zamanda bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan asetaldehitin sakıncalı olmasından dolayı PET'den yapılan içecek ve yiyecek kaplarında asetaldehit içeriğinin 3 ppm'den az olması zorunludur (Mecit, 2000).



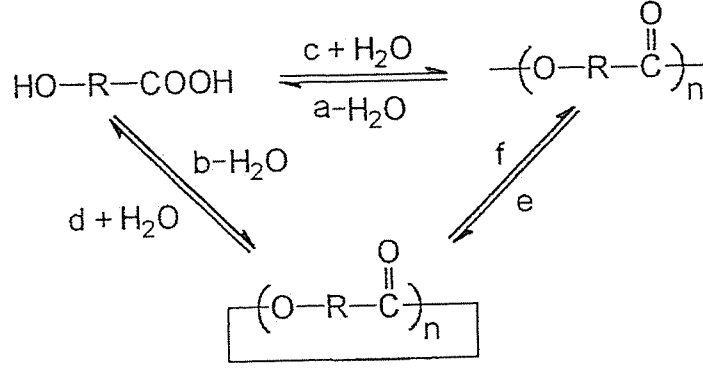
Şekil 4.4 PET'in ısısal bozunumu (Mecit, 2000).

4.4 Poliester Sentez Yöntemleri

Lineer poliester sentezlemek için birçok reaksiyon türü mevcuttur. Fakat pratik ve sonuç açısından en önemlisi her kademedede ester bağlarının ortaya çıkması ile gerçekleştirilendir. Ester gruplarının her kademesinde ortaya çıktığı sentez yöntemleri iki ana grup altında toplanabilir (Mecit, 2000).

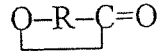
Birinci bahsedilen grup, kullanılabilir iki fonksiyonlu başlangıç maddelerin çokluğu ve kolay bir şekilde kopoliester oluşum açısından daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. Diğer taraftan halka açılması ile siklik esterlerin polimerleşmesi sonucu oluşan yapı sınırlıdır ve kullanılabilir başlangıç maddeleri de çok azdır (Mecit, 2000).

Aşağıda Şekil 4.5'de bu iki tür prosesin bir denge içerisinde verilen akım şeması görülmektedir (Mecit, 2000).

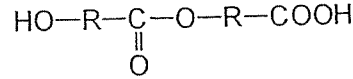


Şekil 4.5 Poliester sentez prosesleri (Mecit, 2000).

Hidroksi karboksilik asidin self kondenzasyonunda reaksiyonun birinci basamağı düşünüldüğünde esterleşme ya tek moleküllü siklik ester;



ya da iki moleküllü dimerik hidroksi ester asit vermek üzere gerçekleşir.



Dimer ürünler a yolu üzerinden benzer reaksiyonla trimere daha sonraları polimere dönüşür, b yoluyla ise benzer şekilde siklooligoester oluşur, c ve d'nin tersinir reaksiyonları ester örneklerinin hidroliz dengelerini temsil etmektedir. Reaksiyon ve siklik esterlerin halka açılması ile lineer poliesterlere dönüşümü f yoluyla da depolimerizasyon gerçekleşerek tekrar siklik esterlere dönüşümünü göstermektedir (Mecit, 2000).

4.5 Teraftalat Poliester Üretim Prosesleri

Ticari amaçlı tereftalat poliesterlerin başlıcaları olan PET (polietilen tereftalat) ve PBT (polibutilen tereftalat) üretimi başlıca iki prosesle gerçekleştirilmektedir. Bu proseslerden birincisinde uygun dioller kullanılarak dimetiltereftallarla ester değişim reaksiyonları, ikincisinde ise tereftalik asidin doğrudan esterleşmesi vuku bulmaktadır (Mecit, 2000).

4.5.1 Ester Değişim Prosesi

Dimetil tereftalatın bir molü 2–2,1 mol diolün karışımı katalizör varlığında 150–210°C lere kademeli olarak ısıtılır. Açığa çıkan metanol ortamdan uzaklaştırılır. Bu esnada azda olsa bir miktar diolde kaybolur. Oluşan hidroksietiltereftalat ürünü vakum altında ve daha yüksek sıcaklıklarda polikondenzasyon gerçekleştirmek üzere reaktöre aktarılır. Reaksiyon dönüşümü artsın diye reaktantlar eriyik halde tutulmak zorundadır. Oluşan polimer reaksiyon ortamından alınır (Mecit, 2000).

Polikondenzasyonun gerçekleştiği ikinci basamakta 250–280°C ve 0,5–1 mmHg basınç altında çalışılır. Polimerleşmenin kontrolü karıştırıcıya bağlı erimiş durumdaki polimerin viskozitesini gösteren viskozimetrelerle yapılır. Reaksiyon istenilen viskozite değerine ulaştığında kesilir ve ürün soğutularak katı hale ve sonrasında granül hale getirilerek reaktörden azot atmosferde boşaltılır (Mecit, 2000).

Özellikle elyaf olarak kullanılan poliester ürünlerin özellikleri fiziksel olarak kullanım koşullarına ve polimerin yapısına bağlıdır. Örneğin ısıl bozunumun veya diglikol grupların oluşması, poliester elyafın rengini, boyanabilirliğini ve son ürün dayanıklılığını etkiler. Bu dezavantajları en aza indirmenin bir yolu her iki aşamada kullanılan katalizöre bağlıdır. PBT için titan esaslı katalizörler her iki kademe için uygundur. Fakat PET için her iki safhada ayrı ayrı kullanılacak bir çift katalizör sistemi gerekmektedir. Birincisi ester değişim için, ikincisi ise polimerleşme için etkin katalizörlerdir. Ester değişim için tipik katalizörler; çinko, kalsiyum, mangan asetatlar, polimerleşme için ise antimontrioksitlerdir. Polimerleşmede başlangıç maddelerinin yanı sıra stabilizatörler, triarilfosfit ve triarilfosfat gibi katalitik elementlerin çözünmeyen tereftalat tuzlarının çökmesini engelleyen renk geliştiriciler kullanılır (Mecit, 2000).

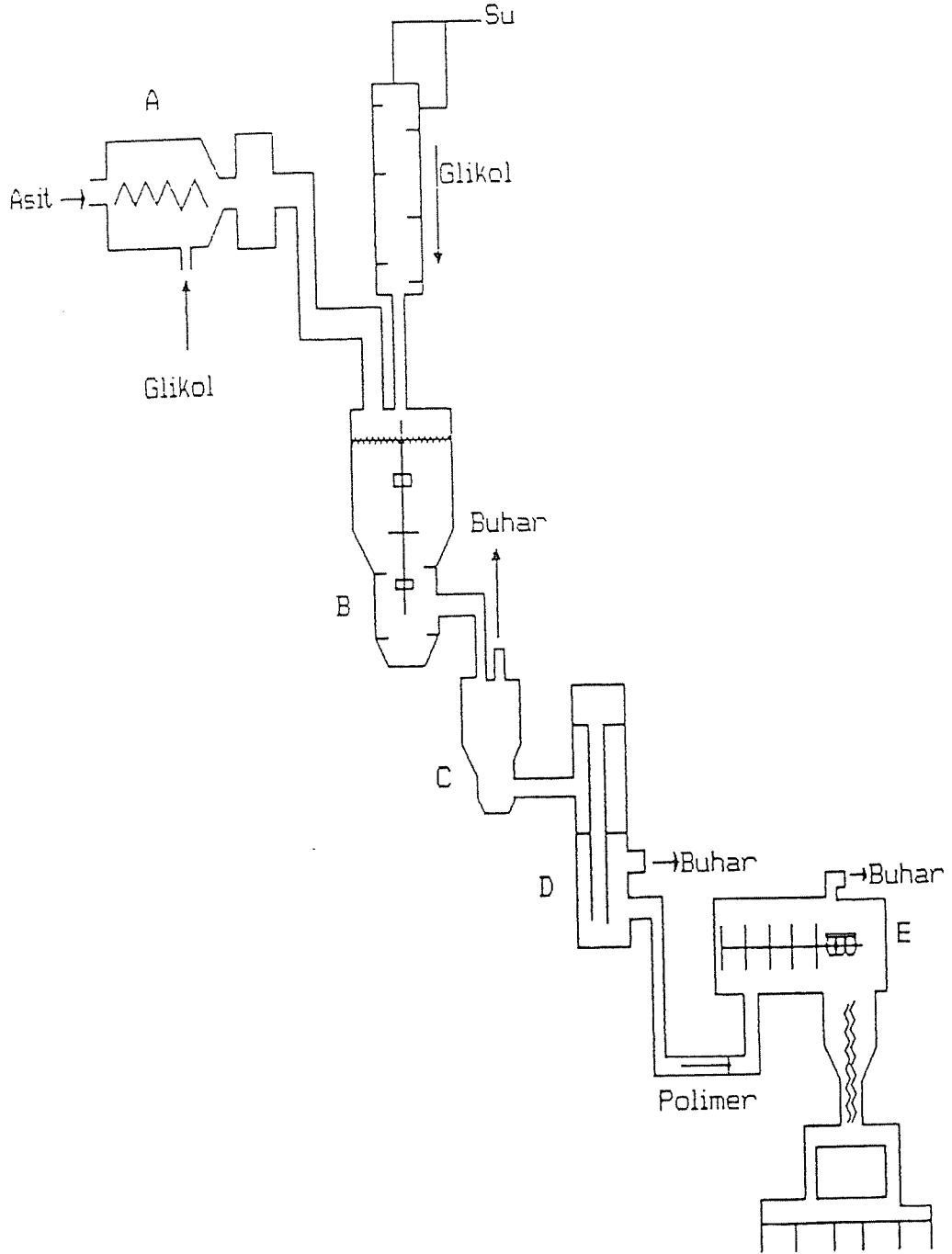
Fiziksel nedenlerden dolayı ester değişim reaksiyonunu tam olarak gerçekleştirmek güçtür, $-COOCH_3$ sonlu gruplardan küçükte olsa bir miktar polimerleşme ortamında kalmaktadır. Bu yüzden ele geçen PET'in intrinsik viskozitesinin değeri en fazla 0,9 dL/g olmaktadır. Yüksek dayanıklılık gerektiren poliester ipliklerin sahip olması gereken değerden küçüktür. Daha yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek intrinsik viskozite değerlerine ulaşmak için daha katı hal polimerleşmesi gerekmektedir (Mecit, 2000).

4.5.2. Doğrudan Esterleşme Prosesi

Bu prosesle PET üretmek için, yüksek sıcaklıklarda etilen glikol ile tereftalik asidin bir ürünü olan etilen tereftalat oligomerleri arasındaki esterleşme reaksiyonlarından yararlanılmaktadır.

Şekil 4.7'de doğrudan esterleşme yoluyla PET elde edilmesinin akış diyagramı görülmektedir (Mecit, 2000).

Önce tereftalik asit, etilen glikol ve çok az miktarda su A mikserine gönderilir. Burada harmanlandıktan sonra ilk esterleştirici B reaktörüne vakum altında aktarılır. Bu reaktörde reaksiyon sıcaklığı 250°C ve 21 kPa basınç altında çalışılmaktadır. Esterleşme esnasında açığa çıkan su kondenserden atılır. Reaksiyon % 85–95 dönüşümle yaklaşık 3 saat sonra sona erer. B reaktöründe kısmi olarak esterleşen ara ürün ikinci esterleştirici olan C'ye pompalanır. Burada ise reaksiyon sıcaklığı 245°C ve atmosfere açık şekilde çalışılır. 2 saat sonra dönüşüm % 98'lere ulaşır. Bu aşamada ele geçen üründe serbest tereftalik asit ve etilen glikol kalmamıştır. Ortalama D_p : 2.75'tir. Bundan sonra malzeme antimontrioksit katalizörü varlığında D reaktörüne alınır. Bu reaktörde sıcaklık 255°C'den başlayarak adım adım 275°C'ye yükseltilir. Basınç ise 8–10,7 kPa (60–80 mmHg)'den 1,3–3,3 kPa (10–25 mmHg)'ya düşürülür. Bu reaktörde ele geçen polimerin D_p 'si 25-30'lara yükselmiştir. Daha sonra 298°C ve 1 mmHg'ta çalışan son polimerleştirici E kazanına yüklenen poliester intrinsik viskozitesi $[\eta] > 0.95$ ve D_p 'si 200 olarak boşaltılır (Mecit, 2000).



Şekil 4.7 Doğrudan esterleşme prosesi ile PET üretimi (Mecit, 2000).

5. YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler, çok az miktarlarıyla, çözüldüğü bir likidin yüzey veya arayüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştiren maddelerdir (Baykut, 1986).

5.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırma Sistemi

Yüzey aktif maddeler, kullanılma amaçlarına, fiziksel özelliklerine, çözünebilirliklerine veya kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Kullanılma amacına göre yapılan sınıflandırmada; çeşitli ürünler, ıslatıcılar, deterjanlar, emülsiyonlaştırıcılar, boya yardımcı maddeleri v.b. gibi sınıflarda toplanabilir. Ancak tek bir maddenin bu farklı özelliklerin tümünü ya da birkaçını oldukça etkili bir şekilde göstermesi mümkündür. Böylece kullanıma göre yapılan sınıflandırmanın sınırlı bir değeri vardır.

Hidrofob grubun kimyasal yapısını temel alan bir sınıflandırma da yapılabilir. Örneğin, bir setil kökü içeren yüzey aktif maddelerin hepsini bir hidrofob grup altında toplarsak, {sodyum palmitat, setil sülfat, nona etilen glikol setil eter gibi) birbirinden farklı çeşitli bileşikler aynı gruba sokmamız gerekir. Uygun tek bir hidrofob gruptan çok sayıda yüzey aktif madde elde edebileceğinden böyle durumlarla çok sık karşılaşılabilir.

Bütün bu örnekler, böyle sınıflandırmanın tam anlamıyla yeterli olamayacağını açıkça gösterir. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması; önce çözünen veya hidrofil grupların yapısına göre, ikinci olarak hidrofob ve hidrofob grupların bağlanış şekline yani; doğrudan mı, dolaylı olarak mı bağlandıklarına göre ve bağlanma dolaylı olduğunda bağlanmanın yapısına göre yapılır.

Farklı iki hidrofil grup içeren yüzey aktif maddeler de vardır. Örneğin, sülfate olmuş yağ asitleri hem bir karboksil hem de sülfirik ester grubunu aynı molekül üzerinde içerirler. Sülfosüksinik asidin yarı amid ve yan esterleri, bir karboksil grubu ve bir de alkan sülfonik asid grubu içerir. Bu tipteki bileşikler ayrı bir sınıfa toplanmamışlardır. Bunlar, çözünen gruplardan hangisinin en önemli olduğu dikkate alınarak sınıflandırılırlar. Sülfate olmuş yağ asitleri, sülfirik esterlere, karboksil sabunlarından çok daha fazla benzerlik gösterdiklerinden sülfirik esterlerin sınıfına girerler. Aynı nedenle sülfosüksinik asidin yarı amid ve yan esterleri de, alkan sülfonik asitlerle birarada sınıflandırılırlar.

Yüzey aktif maddelerin başlıca sınıfları: (I) anyon aktif, (II) katyon aktif, (III) non-iyonik [iyonik olmayan], (IV) amfoterik, (V) suda çözünmeyen emülsiyonlaştırılan, (VI) susuz

sistemlerde yüzey aktif olan maddeler. Bu temel sınıflar gene yapılarına göre çeşitli alt sınıflara ayrılabilir.

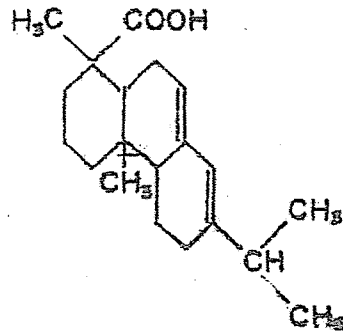
5.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

5.1.1.1 Karboksilli Asitler

a. Karboksil Grubunun Hidrofob Gruba Doğrudan Bağlanması

Sınıflandırma hidrofob gruba göre yapılır. Örneğin, yağ asidi sabunları ve reçine sabunları gibi.

En eski ve en tanınan yüzey aktif maddeler sabunlardır. Sabunlar doğadaki yağ asitlerinin sodyum tuzlarıdır. Pratik bakımdan sabun oluşturan yağ asitleri C_{12} ile C_{18} arasındaki, düz zincirli doymuş asitlerdir ve bir de 18 C'lu düz zincirli ve doymamış bir yağ asidi olan oleik asittir. (Örneğin; potasyum laurat, $CH_3(CH_2)_{10}COO^- K^+$) Karboksilli yüzey aktif maddelerin bir diğer önemli grubu da reçine asitleridir. Reçine asitlerinin en önemlisi abietik asittir. Diğer reçine asitleri, abietik asitin, çifte bağlarının farklı yerlerde olduğu izomerlerdir.



Şekil 5.1. Abietik asit

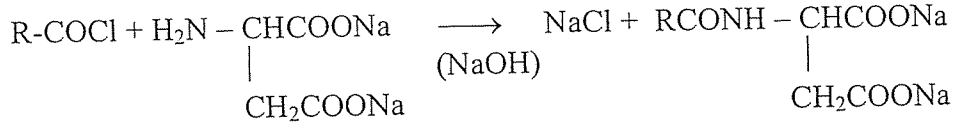
b. Karboksil Grubunun Hidrofob Kısma Bir Ara Bağ Üzerinden Bağlanması

Karboksilik bir deterjanın sert sulardaki etkinliği, moleküldeki hidrofil gruplarının sayısının artmasına paralellik gösterir.

Yüzey aktif bir molekülün hidrofil karakterini artırmanın en etkili ve pratik yolu, polar veya hidrofil yapıda bir arabağ ile hidrofil kısmı karboksil gruba bağlamaktır. Bu sınıf ara bağ görevini üstlenen grubun yapısına göre alt sınıflara ayrılır.

- Ara bağ olarak amid grubu içerenler.

Örneğin; yüksek bir yağ asidi klorürünün, aspartik asitle seyrettik alkali çözeltisindeki reaksiyonuyla yüzey aktif madde elde edilir.



Şekil 5.2 Yağ asidi klorürü ile aspartik asit reaksiyonu

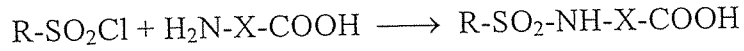
- Ara bağ olarak ester grubu içerenler:

Lauril alkol gibi yüksek alkollerin, fitatik, suksinik ve maleik anhidritleri gibi iki karboksilli anhidritlerle olan reaksiyonundan ROOC-X-COOH tipinde monoesterler elde edilir.

Örneğin, dietilen glikolün dodesileteri ile maleik asidin reaksiyonu R-OC₂H₄OC₂H₄OOCCH=CH-COOH yapısındaki yüzey aktif maddeyi verir.

- Ara bağ olarak sülfonamid grubu içerenler:

Hidrofob Sülfonil klorürlerin amino asitlerle reaksiyonu bir sülfon amid arabağı içeren karboksilli deterjan verir. Genel reaksiyonu,



Şekil 5.3 Sülfonamid grubu içeren deterjan eldesi

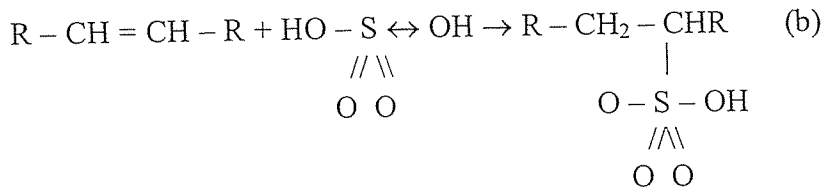
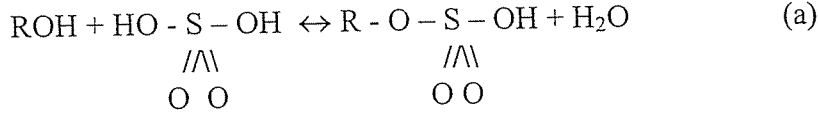
Alkil aromatik sülfonil klorürler de aynı şekilde kullanılırlar.

- Çeşitli ara bağlar; eter (-O-), sülfür (-S-) ve sülfon (-SO₂-) bağları.

Yüzey aktif maddenin genel formülü R-X-R'-COOH dır. Burada R- bir hidrofob kökü; X(-O-), (-S-) veya (-SO₂-) grubunu; R'- kısa hidrokarbon bağı (-CH₂-) gösterir. Bu ürünlerin sabunlardan üstünlüğü; ıslatma, çözünme, emülsiyonlaşma güçlerinin fazlalığı ve kirece olan dirençleridir. Örneğin; Lauril alkol ile kloroasetik asitten elde edilen lauril oksiasetik asit R-O-CH₂COOH , eter ara bağı içerir. Lauril bromür ve tiyoglikolik asitin reaksiyonundan elde edilen lauril merkaptto asetik asit de R-S-CH₂COOH , sülfür ara bağı içerir.

5.1.1.2 Sülfürük Esterler (Sülfatlar) [(-OSO₃H) Grubu İçerir]

Sülfürük esterler önemli iki genel reaksiyon sonucunda meydana gelebilirler. Birinci reaksiyon alkolle, sülfat asiti veya SO₃, ClSO₃H arasında olur , ikinci reaksiyon ise sülfat asidin doğrudan (C=C) bağına katılmasıdır.



Şekil 5.4 Sülfürük Ester Eldesi

a- Alkollü ortamda reaksiyon , b-Sülfat asidinin doğrudan bağlanması

Sülfürük esterler yapılarına göre iki sınıfa ayrılırlar.

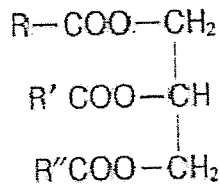
a. Sülfürük Ester Grubunun Doğrudan Hidrofob Gruba Bağlanması

- *Hidrofob grubun yapısında başka polar grup yoktur.*

Bu gruba sülfate alkol ve sülfate olefinler girer. Sekiz ile onsekiz karbon içeren alkil sülfatlar tipik yüzey aktif maddelerdir. Karbon sayısı az olanlar, oda sıcaklığında maksimum aktivitelerini gösterirler. Molekül ağırlığı arttıkça deterjanlık ve ıslatmanın etkili olması için sıcaklığın yüksek olması gereklidir.

- *Başka polar yapılar içerenler*

Hidrofob grubun yapısında, yüzey aktiflik özelliklerine az bir katkısı olan başka bir polar grup vardır. Bu gruba da sülfolanmış yağ tipi denir. Çoğu, dolaylı veya dolaysız olarak doğal yağların sülfolanmasıyla elde edilir. Doğal yağlar gliserinin üç asit esteridir.



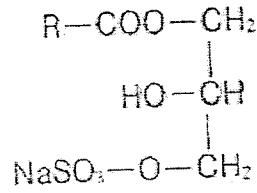
Şekil 5.5 Gliserin Genel Formülü

b. Sülfat Grubunun, Hidrofob Kısmı Bir Ara Bağ Üzerinden Bağlanması

Ara bağın yapısına bağlı olarak alt sınıflara ayrılır.

- *Ara bağ olarak ester grubu İçerenler.*

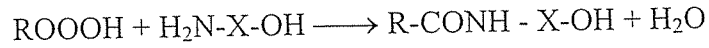
Sekiz veya daha fazla karbon atomlu bir yağ asidinin, düşük molekül ağırlıklı bir glikolün bir hidroksil grubuyla esterleşmesi ile elde edilebilir (glikolün diğer hidroksil grubu sülfolandırılır). Bu sınıfın önemli maddelerinden biri, hindistan cevizi yağ asidinin sülfate monogliserididir.



Şekil 5.6. Arabağ olarak ester grubu içeren yüzey aktif maddeler

- *Ara bağ olarak amid grubu içerenler*

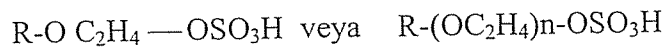
Sülfolandırılmak için uygun bir hidroksil grubu içeren maddeleri elde etmenin uygun bir yolu, molekül ağırlığı küçük olan bir amino hidroksi bileşiğinin amino grubuyla yüksek bir yağ asidini reaksiyona sokmaktır.



Şekil 5.7 Arabağ olarak amid grubu içeren anyonik yüzey aktif sentezi

- *Ara bağ olarak eter grubu içerenler*

Eter bağı içerenlerin en basiti, etilen glikol'ün (veya polietilen glikol'ün) yüksek bir alkil eterinin sülfirik esteridir.



Şekil 5.8 Arabağ olarak eter grubu içeren anyonik yüzey aktif madde

- *Çeşitli ara bağlar içerenler.*

Yağ alkollerinin glikozitlerinin sülfirik esterleri, dodesil - β , γ -dihidroksipropil sülfon ($\text{C}_{21}\text{H}_{25}-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CHOSO}_3\text{Na}$); $-\text{SO}_2-$ arabağı içerir. $\text{RSO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ bileşiği de $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ara bağı içerir.

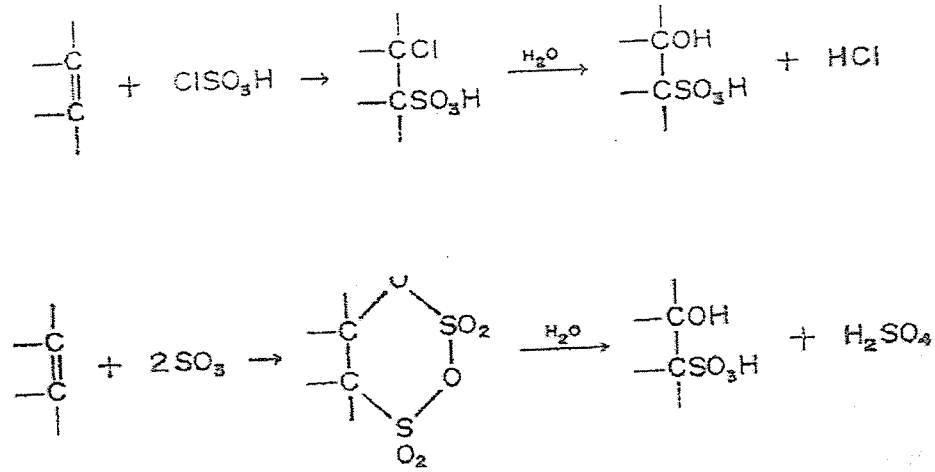
5.1.1.3 Alkan Sülfonik Asitler [(-SO₃H) Grubu İçerir]

a. Sülfon Grubunun Hidrofob Kısmı Doğrudan Bağlanması

Normal primer alkan sülfonik asitler (R-SO₃H), R grubu C₈-C₂₉ arasında değişenlerdir. Bunları hazırlamanın en klasik yöntemi alkil halojenürlerle (bromürler daha kullanışlıdır) Na₂SO₃'ün reaksiyonudur. Hidrofob grubun yapısına göre sınıflanırlar.

- *Hidrofob grubunda, başka polar yapılar vardır.* (kloro, hid-roksi, asetoksi ve olefin sülfonik asitler).

Bunlara "yüksek derecede sülfolanmış yağlar" denir, Oleik asit, risinoleik asit veya türevlerinin dumanlı sülfat asit veya kloro sülfonik asitle reaksiyonlarından elde edilir.



Şekil 5.9 Yüksek Derecede Sülfolanmış Yağlar

- *Yer değiştirmemiş alkan sülfonik asitler.*
- *Çeşitli yapıda sülfonik asitler, yani sülfürlemiş olefinlerin, sülfolanmış reçinelerin oksidasyon ürünleri gibi.*

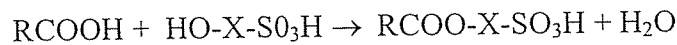
b. Sülfonik Grubunun Hidrofob Kısmı Ara Bağ Üzerinden Bağlanması

Bu sınıf da ara bağın yapısına bağlı olarak alt sınıflara ayrılır.

- *Ara bağ olarak ester grubu içerenler.*

Ester bağlı alkan sülfonatlar iki genel tipte olurlar,

Hidrofob kök, bir karboksilli asitten türemiştir. Bu asit, molekül ağırlığı küçük olan bir alifatik hidroksil sülfonatla esterleşir.



Şekil 5.10 Sülfonik arabağlı anyonik yüzey aktif madde sentezi

Bu gruba giren, çok eskiden beri bilinen ve çok kullanılan, ticari ismi, İgepon A, AP veya AP ekstra olan maddeler $\text{RCOOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ bileşiğidir. Burada R (doğal bir yağ asidi) çoğunlukla da oleik asittir.

Hidrofob radikal uzun zincirli bir alkolden türemiştir. Alkol, molekül ağırlığı küçük olan bir alifatik karboksil sülfonatın karboksil grubuyla esterleşir. Genel formülü $\text{ROOC-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ olan sülfö asetatlara en çok rastlanır.

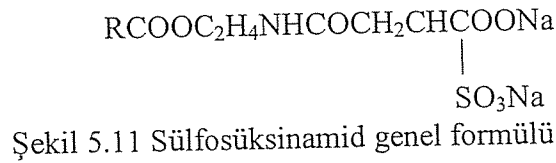
- Ara bağ olarak amid grubu içerenler,

Amid bağlı alkan sülfonatlar. ester bağlı alkan sülfonatlara çok benzerler. Bunlar da iki sınıfa ayrılırlar.

Hidrofob grup bir karboksil grup taşır ($\text{R-CONH-X-SO}_3\text{H}$)



Hidrofob grup amid oluşumuna katılan primer veya sekonder amino grupları taşır. ($\text{R-NH-OC-X-SO}_3\text{H}$)

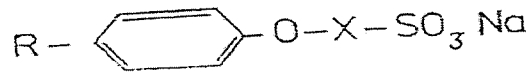


- Ara bağ olarak eter grubu içerenler

Eter bağlı alkan sülfonik asitlerde, eter oksijeninin bağlandığı yere göre iki sınıfa ayrılırlar.

Eter oksijeni iki alifatik köke bağlıdır. Örneğin, lauril oksietan-2-sülfö asit ($\text{ROC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$).

Eter oksijeni bir taraftan aromatik bir halkaya diğer taraftan da sülfö grubu taşıyan bir alifatik gruba bağlıdır.



Şekil 5.12 Ara bağ olarak eter grubu içeren yüzey aktif maddeler

- Çeşitli ara bağlar.

Alkan sülfonatları hidrofob kısma bağlayan başka ara gruplar da vardır. Bunların kullanılmaları çok yaygın değildir.

5.1.1.4 Alkil Aromatik Sülfonik Asitler

Yapay deterjanlar içinde en çok kullanılanlar, hidrofob grubunda bir aromatik kısım içirenlerdir. Benzen, naftalin, antrasen, difenil gibi yan gruplar içermeyen aromatik hidrokarbonların sülfonatlarının yüzey aktiflikleri azdır. Halkadaki hidrojen atomlarının birinin veya birkaçının bir alifatik veya siklo alifatik v.b. gruplarla yerdeğiştirmesi bunlara daha fazla yüzey aktiflik kazandırır. Aromatik halkanın boyutları, sübstitüentlerin sayısı, boyutları ve kimyasal yapısı, yüzey aktiflik özelliklerini etkiler. Bundan başka sülfonik asit gruplarının sayısı da önemlidir. Yan zincirler uzun ve büyük olmazsa iki veya daha fazla sülfonik asit grubu, molekülü tüm olarak hidrofil yapar ve böylece yüzey aktivitesi düşer. Pratikte en çok kullanılan aromatik çekirdekler benzen, difenil ve naftalindir.

a. Sülfolanmış Aromatik Grubunun Hidrofob Gruba Doğrudan Bağlanması

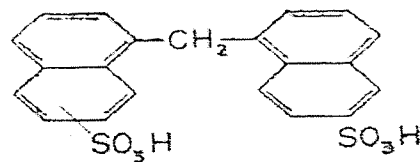
Alt sınıflandırma hidrofob grubun yapısına göre yapılır.

- Düşük alkil aromatik 'sülfonatlar

En basiti ve en uzun zamandan beri bilineni propilen naftalin sülfonatlarıdır. İzopropil alkol, naftalin ve sülfirik asidin birlikte ısıtılmasıyla, mono-, di- poli propil naftalen sülfonik asitlerin bir karışımı elde edilir. Dipropil bileşik, monopropilden daha aktiftir. Alkil grup olarak butil içeren, butil naftalin sülfonalarının da propilliler kadar yaygın kullanılmaları vardır. Mono ve diamin naftalin sülfonatlarının yüzey aktifliği çok fazladır.

Alkil grubunun molekül ağırlığı artınca, aromatik halkada bir sübstitüentin bulunması iyi bir yüzey aktivite özelliği için yeterlidir. Küçük alkil grupları olduğunda ise iki sübstitüent gereklidir. Bir alkil grup olarak propil veya butil ve diğer alkil grup olarak da heksil veya oktil içeren sülfonatların etkinliği çok fazladır.

Düşük alkil naftalin sülfonatları, metilen gruplarıyla birleşmiş iki veya daha fazla naftalinli bileşikler de kapsamları içine alırlar. Örneğin; (dinaftil metan mono veya di sülfonik asit.)



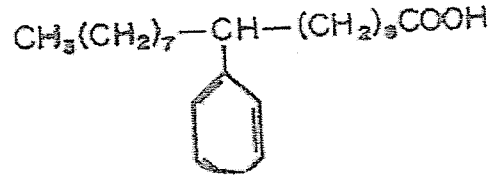
Şekil 5.13 Dinaftil metan disülfonik asit

Düşük alkil aromatik sülfonatların etkili bir yüzey aktif madde olabilmesi için, aromatik çekirdeğin büyük olmasının gerektiği oldukça kaba bir deneysel kuraldır. Böylece dipropil naftalin sülfonat, dipropil benzen sülfonattan daha fazla yüzey aktiftir. Yüzey aktifliğin derecesini, etkinliğin en fazla olduğu sıcaklık ve konsantrasyon belirler.

- Yüksek alkil aromatik sülfonatlar

Burada çekirdek, benzen ve benzerleri (toluen, ksilen, kumen gibi), alkillenmiş fenoller v.b. dir. Alkil grup da kerosenden türer ve karbon atom sayısı 12-16 arasındadır.

En önemli alkil, klorlu kerosenler olmakla birlikte, polimerleşmiş basit küçük alkenler de önemlidir. Propilen, isobuten, çeşitli heksen izomerleri ve heptenler ve dimer, trimer, tetramerleri uygun alkilendirme maddeleridir. Örneğin; di-tri-, tetra-isobutenlerle benzen alkilendirilir ve sülfolanırlırsa mükemmel yüzey aktif maddeler elde edilir. Alkil grup, benzene çifte bağ üzerinden bağlanır. Örneğin; 9 -veya 10-fenil stearik asit:



Şekil 5.14 9-Fenil Stearik asit

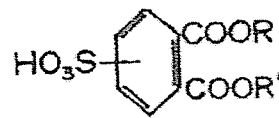
Benzen halkasının sülfolanmasıyla sert sulara dayanıklı bir ıslatıcı ve deterjan elde edilir. Burada aromatik çekirdek, naftalin, fenol, fenol eteri, toluen veya ksilen de olabilir. Yüksek alkil sülfonatların değişik bir serisi de düz zincirli alkil desoksibenzoin sülfonatlardan oluşmuştur.

b. Hidrofob Grubunun Sülfolanmış Aromatik Çekirdeğe Bir Ara Bağ Üzerinden Bağlanması

Bunlar da ara bağın yapısına göre alt sınıflara ayrılırlar.

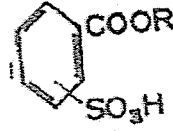
- Ara bağ olarak ester gurubu içerenler

3 veya 4 sülfotalik asidin, mono, di ve karışık esterleri,



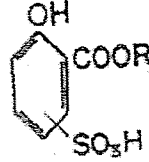
Şekil 5.15 Sülfotalik asitin esterleri

Bundan başka, sülfobenzoik asidin alkil esterlerinde;



Şekil 5.16 Sülfobenzoik asitin alkil esteri

ve sülfosalisilik asidin alkil esterlerinde:

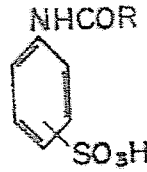


Şekil 5.17 Sülfosalisilik asitin alkil esteri

hidrofob grup ester yapısıyla sülfolanmış aromatik çekirdeğe bağlanmıştır.

- *Ara bağ olarak amid grubu içerenler*

Bu gruba giren bileşiklerin genel formülü:

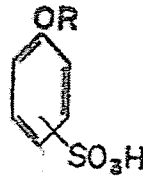


Şekil 5.18 Arabağ olarak amid grubu içeren yüzey aktif maddeler

Aromatik halkaya veya amid grubundaki azota çeşitli substitüentler yetiştirilerek çok sayıda deterjan elde edilebilir. Örneğin, (R : Hindistan cevizi yağının radikalidir.)

- *Ara bağ olarak eter grubu içerenler.*

Fenol sülfonik asidin uzun zincirli bir alkil eteri bu sınıfa girenlerin en basit tipidir.

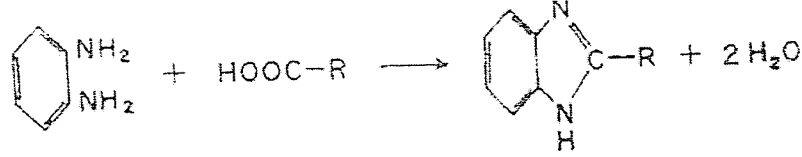


Şekil 5.19 Fenol sülfonik asidin uzun zincirli alkil eter grubu

Fenollerin, alkollü potasyum hidroksit çözeltisinde alkil bromürle olan reaksiyon ürününün sülfolanmasıyla elde edilir.

- Ara bağ olarak heterosiklik grup içerenler.

O-fenilendiaminin bir (yağ) asidiyle kondensasyon ürününün sülfolanmasından elde edilen alkil benzimidazosülfonik asit bu yapıyı gösterir.



Şekil 5.20 Alkil Benzimidazosülfonik asit yapısı

- Çeşitli ara bağ grupları

Sülfür ara bağı , sülfon ara bağı . asetal ara bağı , sülfonik ester ara bağı gibi.

5.1.1.5 Karışık Anyon Yüzey Aktif Maddeler

a. Fosfatlar ve fosforik asitler

Yüksek alkil fosforik esterlerin tuzları yüzey aktivitesi gösterirler, ancak sert sulara karşı dirençlerinin az olması en önemli dezavantajlarıdır. Islatma etkinliği fazla olan bir kompleks fosfat $R_5(P_3O_{10})_2Na_5$ dir. (R-2 etilheksil veya 2-oktil olabilir.) Mono ve di alkil fosforik asitlerin genel formülleri ise:

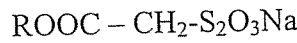


Şekil 5.21 Mono ve di alkil fosforik asitlerin genel formülleri

(R- uzun zincirli alkil gruplarını gösterir) .

b. Persülfatlar ve tiyosülfatlar

Yapıları birbirine benzer.



Şekil 5.22 Persülfatlar ve tiyosülfatlar genel formülleri

Yapılarına başka gruplar katılarak çok çeşitli yüzey aktif maddeler elde edilebilir.

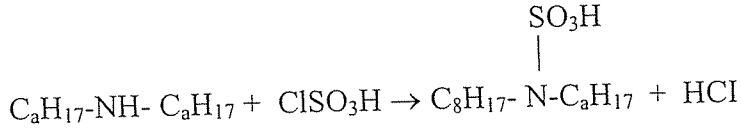
c. *Sülfonamidler, Sülfonimidler, açil sülfamidler*

Sülfonamidler, R-SO₂-NH₂ , pH'ın yüksek olduğu ortamlarda (sodyum hidroksit çözeltisinde) çözünebildiklerinden sınırlı bir kutlanımları vardır.

Açil sülfonamidler RSO₂ - NH-CO-R' (R ve R' küçük alkil veya aril gruplardır), sodyum karbonat çözeltilerinde çözünürler.

d. *Sülfamik asitler*

Bir sekonder aminin (dioktilamin gibi) klorosülfonik asitle, reaksiyonundan elde edilir.



Şekil 5.23 Sülfomik asit grubu olan anyonik yüzey aktif madde sentezi

5.1.2 Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

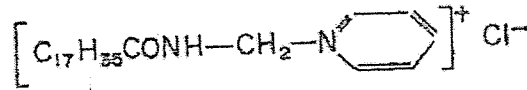
Katyon aktif veya katyonik yüzey aktif maddeler, suda çözüldüğü zaman hidrofob grubun bir katyon oluşturmasıyla karakterize olurlar. Bu sınıfın tipik bir örneği olan oktadesil amonyum klorür suda; $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3\text{Cl} \rightarrow [\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3]^+ + \text{Cl}^-$ şeklinde ayrışır. Bu sınıf, hidrofob grubun yapısını temel alarak alt sınıflara ayrılabilir. En çok amin ve kuaterner amonyum bileşiklerinin tuzlarını içerir. Birbirinden çözünürlük özellikleriyle farklılar. Primer, sekonder ve tersiyer aminler suda ve sulu alkali çözeltilerde çözünmezler. Ancak çözünebilir katyonlara dönüşmelerine yetecek kadar pH'ı düşük asidik çözeltilerde çözünürler. Kuaterner amonyum bileşikleri de tersine, sulu asidik ortamda olduğu kadar bazik ortamda da çözünürler.

Anyon aktif gruba giren yüzey aktif maddeler en çok ıslatma, deterjan, emülsiyonlaştırma özellikleri nedeniyle kullanılırlar. Katyon aktifler ise bu amaçlarla kullanılmalarının dışında, başka amaçlarla, da kullanılırlar (Çizelge: 5.1). Bunlardan biri mikrop öldürücü, dezenfektan olarak kullanılmalarıdır. Bu özelliğin ne emülsiyonlaştırma, ıslatma ya da köpük verme gibi yüzey aktif özellikleriyle ne de yüzey gerilimi düşürme yetenekleriyle bir bağlantısı bulunmuştur. Mikrop öldürücü olan tipik bir hidrofob grubun varlığı (uzun zincirli amonyum tuzları gibi) bunları yüzey aktif madde sınıfına sokar.

Çizelge 5.1 : Katyon aktif maddelerin katı yüzeylerde adsorplanmaları sonucunda çeşitli kullanımları

Katı yüzey	Kullanımı
Doğal ve yapay elyaflar	Kumaş yumuşatıcılar Durgun elektrik gidericileri Tekstil yardımcı maddeleri
Yapay gübre	Tıkışma önleyiciler
Yapay otlar	Yabamı ot öldürücüler
Yığılıklar	Asfaltta yapışmayı destekleyiciler
Metaller	Korozyon engelleyiciler
Boya maddeleri	Dağıtıcılar
Plastikler	Durgun elektrik giderici
Cilt, keratin	Tuvalet malzemeleri Saç yumuşatıcılar
Filizler	Yüzdürücüler
Mikro organizmalar	Mikro öldürücüler

Bir diğer önemli kullanıma nedeni dokumaları su itici hale getirmeleridir. Zelan bu özelliği en iyi gösteren örnektir.



Şekil 5.24 Zelan'ın kimyasal yapısı

Zelan suda çözünür ve sabun gibi köpüklü çözelti verir. Bir dokuma yüzeyine uygulanıp, kurutulur ve ısıtıldığında doku yüzeyinde parçalanır ve kumaşı su geçirmez hale getirir.

Bu olayda meydana gelen, esas moleküldeki hidrofob grubun, çözünen gruptan koparak, elyaf yüzeyinde gerçek bir hidrofob maddenin oluşmasıdır. Bu, ısıtma sırasında moleküldeki parçalanmayla olabileceği gibi, esas moleküllerin selüloz tarafından kuvvetle adsorplanması ve selülozla temas yüzeyinde su itici özellikteki reaksiyon ürünlerinin oluşmasıyla da meydana gelebilir.

Önemli kullanıma nedenlerinden biri de yine yüzey aktiflik özelliklerinden bağımsız olarak, bilhassa stearyl grubu içeren katyonik maddelerin dokumaları yumuşatmasıdır. Tekstil elyafının katyonik bir bileşiği ince bir tabaka halinde adsorplanması yüzeyler arasındaki sürtünmeyi azaltır.

Anyon aktif maddelerle, katyon aktiflerin bir başka önemli farkı da anorganik radikalerindedir. Anyonik seride, karboksil, sülfonik asit ve sülfirik ester gibi önemli üç iyon oluşturan grup vardır. Katyonik seride ise herhangi bir pratik önemi olan ve molekülü iyonik hale getirebilen tek atom azottur. Azot atomuna kovalent bağlı dört organik radikal olabilir. Çoğunda sadece biri hidrofob grup olup diğerleri molekül ağırlığı küçük köklerdir. Bunların yapısı molekülün bir bütün olarak özelliklerini etkiler. Böylece azota bağlı H'ın yerini alan çeşitli radikallerle çok sayıda katyonik yüzey aktif madde üretilebilir. Aralarındaki fark, azotun hidrofob olmayan süstitüentlerinin yapısından kaynaklanır.

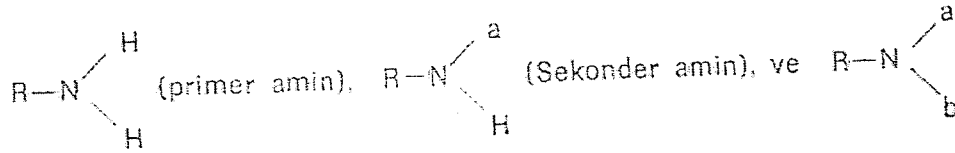
Bundan başka kuarterner amonyum katyonun anyonunu oluşturan halojenürler, sülfatlar, aril sülfonatlar ve düşük alkil sülfirik esterler gibi hidrofil grupların yapısı da yüzey aktif maddenin çözünürlük ve yüzey aktiflik özelliklerini oldukça farklıdır.

5.1.2.1 Amin Tuzları (Primer-sekorder-terciyer aminler)

a. Amino Grubunun Doğrudan Hidrofob Gruba Bağlanması

- Alifatik ve aromatik üç amino grupları

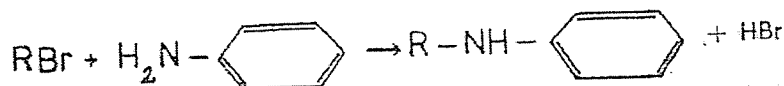
En önemli katyon aktif deterjan grubu, 8 ile 18 karbon atomu içeren uzun zincirli bir amin çevresine kurulmuş olanlardır. Bunlar



Şekil 5.25 Primer, sekonder, terciyer amin tuzları

terciyer aminler olabilir. Bu genel formüllerde R, uzun bir alkil radikali, a ve b'de molekül ağırlıkları küçük radikalleri gösterir. Bunları elde etmenin en temel yöntemi yağ asidin aminine dönüştürülmesidir. Bu işlem iki adımda olur. Birincisi moleküle etkin grup olarak azot katılması, ikincisi de karboksil grubun indirgenmesidir. Daha yüksek aminler ise yüksek aldehit veya ketonların amonyaklı ortamda hidrojenlenmesiyle elde edilebilir.

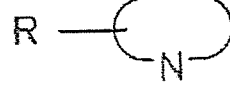
Süstitüentlerinden biri, aromatik bir halka olan çok sayıda uzun zincirli aminler de vardır. Örneğin, dodesil-, heksadesil- ve oktadesil anilinler, anilinin bu alkil halojenürlerle reaksiyonundan elde edilir.



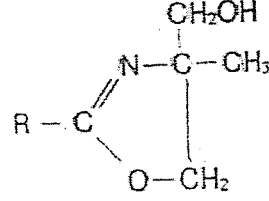
Şekil 5.26 Halojenürler ile reaksiyonundan katyonik yüzey aktif madde sentezi

- Heterosiklik kısmı olan amino gruplar içerenler.

Bu grubu genel bir formülle aşağıdaki gibi gösterebiliriz.



Burada halka, azot içeren bir siklik sistemi gösterir. Birkaç değişik örnek verebiliriz; Alkil oksazolin gibi ;



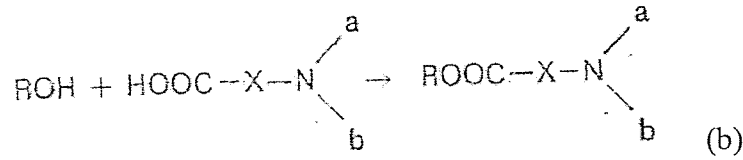
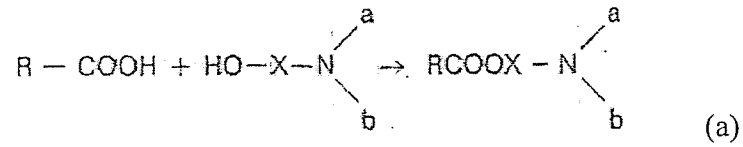
Şekil 5.27 Oksazolinin yapısı

b. Hidrofob Grubun Katyon Aktif Gruba Bir Ara Bağ Üzerinden Bağlanması

Bu grup da ara bağı yapısına göre alt sınıflara ayrılır.

- Ara bağ olarak ester grubu içerenler.

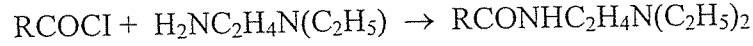
Ester ara bağlı katyon aktif bileşikler; ya bir hidrofob yapılı karboksil asidin bir amino alkolle reaksiyonundan ya da, hidrofob yapılı bir alkolün bir amino asitle reaksiyonundan elde edilebilir.



Şekil 5.28 Ester ara bağlı katyon aktif maddenin sentezi
(a-Karboksilli asitten eldesi , b-Amino asitten eldesi)

- Ara bağ olarak amid grubu içerenler.

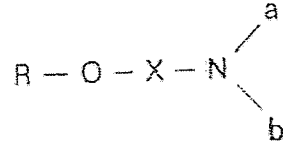
Uzun zincirli katyon aktif bileşikler içinde en iyi bilineni ve yüzey aktif özellikleri nedeniyle en çok kullanılanı asimetrik dialkil etilendiamini bir asit klorürü ile (çoğunlukla oleik asit klorürü) açillendirerek yapırlar.



Şekil 5.29 Amid grubu ara bağı kation aktif maddenin sentezi

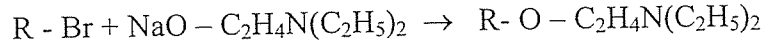
- Ara bağı olarak eter grubu içerenler.

Bu grubu içeren kation aktif maddelerin en basitinin genel formülü;



Şekil 5.30 Ara bağı eter grubu olan kation aktif madde

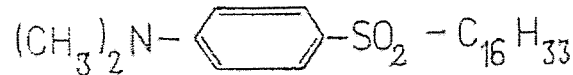
X, bir alkilen grubunu gösterir. Uzun zincirli bir alkil halojenürle (setil bromür gibi) bir amino alkolün sodyum türevinin reaksiyonundan elde edilirler.



Şekil 5.31 Ara bağı eter grubu olan kation aktif madde sentezi

- Ara bağı olarak çeşitli gruplar içerenler

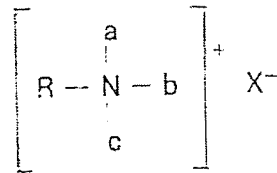
Örneğin; dodesil merkaptanın, dietilamino etil klorürle sodyum hidroksitli ortamdaki reaksiyonundan elde edilen ürün : $\text{C}_{12}\text{H}_{35}\text{-S-C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, -S- sülfür bağı içerir. Amino aril sülfonlarda sülfon (-SO₂) ara bağı içerir.



Şekil 5.32 Ara bağı olarak sülfon grubu içeren kationik yüzey aktif madde

5.1.2.2 Kuaterner Amonyum Bileşikleri

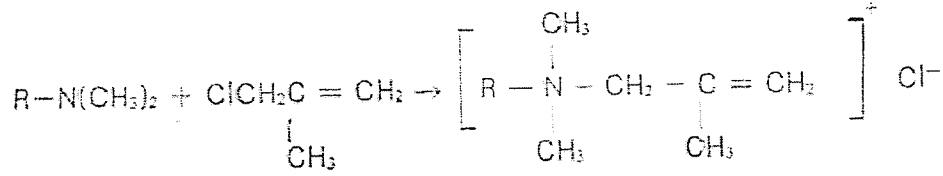
a. Azotun Doğrudan Hidrofob Gruba Bağlanması



Şekil 5.33 Kuaterner amonyum bileşiklerinin genel yapısı

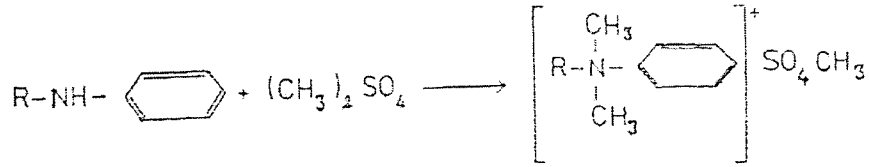
Burada; a,b ve c nisbeten küçük hidrokarbon radikallerini (veya bir halka yapısını), X; Cl⁻, Br⁻, SO₄CH₃⁻ gibi bir anyonu, R'de uzun bir alkil radikalini gösterir.

Yağ aminlerinin, metil bromür, klorür veya sülfatla metilendirilmesiyle elde edilir. Metil sülfat kullanılırsa son ürün metosülfattır (-O-SO₃-CH₃-). Kuarterner amonyum bileşikleri elde etmenin en alışılmış şekli, bir tersiyer aminin bir alkil halojenürle reaksiyonudur.



Şekil 5.34 Kuarterner amonyum bileşiklerinin sentezinin genel yolu

Alkil anilin bileşiklerinin, metilsülfat veya düşük alkil halojenürlerle reaksiyonu sonucunda kuarterner bileşikler elde edilir.

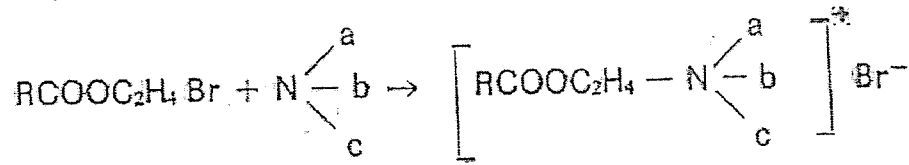


Şekil 5.35 Kuarterner amonyum bileşiklerinin alkil anilinden elde edilmesi

b. Hidrofob Grubun Katyon Aktif Gruba Bir Ara Bağ İle Bağlanması

- Ara bağ olarak ester grubu içerenler.

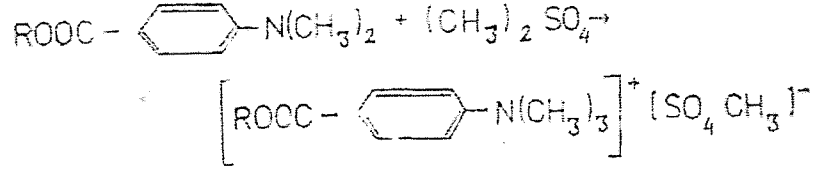
Halojenili bir yağ asit esterinin bir tersiyer aminle olan reaksiyonu, ester ara bağı içeren kuarterner amonyum bileşiklerini verir:



Şekil 5.36 Ester ara bağı içeren kuarterner amonyum bileşiğinin eldesi

Tersiyer amin olarak çok çeşitli bileşikler kullanılabilir. Örneğin, pridin, dihidroksi etilanilin, benzildimetilamin, trietilamin gibi, en basiti betain esterleridir.

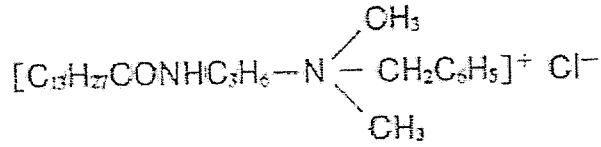
Alkil aromatik amino asitler (alkil dimetil amino benzoat gibi) dimetil sülfat veya düşük alkil halojenürlerle reaksiyonu sokularak kuarterner bileşikleri elde edilir.



Şekil 5.37 Alkil aromatik amino asitlerden kuarter amonyum bileşiği eldesi

- Ara bağ olarak amid grubu içerenler

Amid ara bağı içeren amin tuzları daha fazla alkilendirilerek kuarterner bileşikler elde edilir.

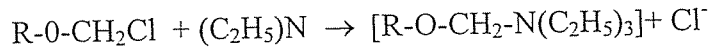


Şekil 5.38 Ara bağ olarak amid içeren kuarter amin olan zelanın yapısı

Daha önce incelediğimiz, dokumaları su geçirmez haline getiren Zelan da, tipik bir örnek amid ara bağı içeren bir katyon aktif maddedir.

- Ara bağ olarak eter grubu içerenler

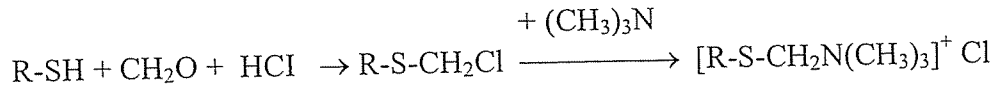
Yüksek bir alkil oksimetilen klorürün tersiyer aminle reaksiyonundan elde edilen kuarterner bileşik eter ara bağ grubunu içerir.



Şekil 5.39 Ara bağ olarak eter grubu içeren kuarter amin eldesi

- Ara bağ olarak çeşitli gruplar içerenler

Merkaptanların. formaldehit ve hidroklorik asitle verdiği ürünlerin, tersiyer aminle reaksiyonundan (—S—) sülfür ara bağı içeren kuarterner bileşikler elde edilir.



Şekil 5.40 Ara bağ olarak sülfür grubu içeren kuarter amin sentezi

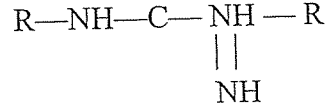
Sülfon (-SO₂-) ara bağı içeren amin bileşikleri de kuarternerleştirildiklerinde, oluşan bileşik bu grubun içine girer.

5.1.2.3 Diğer Azotlu Bazlar

a. Kuaterner Olmayan Bazlar

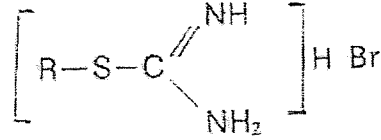
b. Kuaterner Olan Bazlar

Şimdiye kadarki sınıflandırmaya girmeyen, yüzey aktif özellik gösteren birçok azotlu bileşik vardır. Bunlara birkaç örnek verelim;

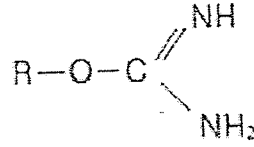


Şekil 5.41 Dialkilkuanidinler genel formülü

bunların etilen oksitle reaksiyonu sonucunda çözünürlüğü daha fazla olan ürünler elde edilir.

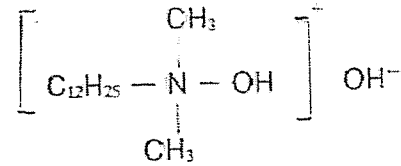


Şekil 5.42 İsoüreler yapısı



Şekil 5.43 Alkil isoüreler

Kuaterner baz şeklinde olanları da vardır :



Şekil 5.44 Kuaterner bazı

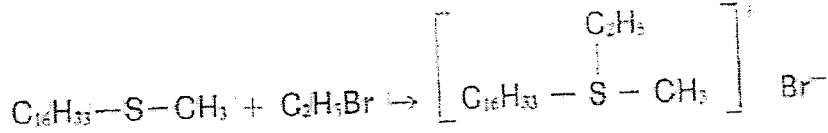
Bunlar suda çözünürler ve hidrofob zincirin yapısına bağlı olarak yüzey aktiflik özelliği gösterirler.

5.1.2.4 Azot İçermeyen Katyon Aktif Bileşikler

a. Fosfonyum Bileşikleri

B. Sülfonyum Bileşikleri

Azotsuz kation aktif maddeler arasında en çok ilgi çeken sülfonyum bileşikleridir. Alkil halojenürlerin en azından bir tane hidroforb içeren tiyo eterle reaksiyonundan elde edilirler.



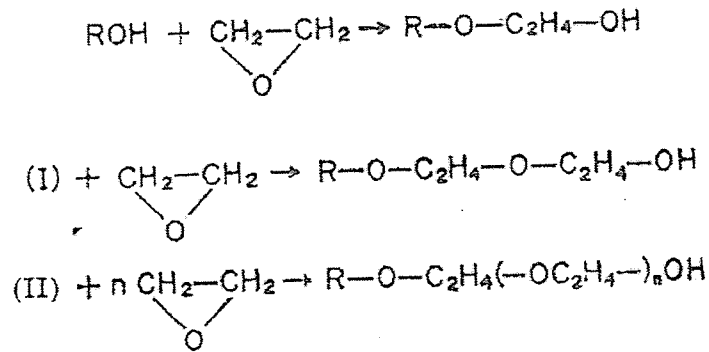
Şekil 5.45 Azotsuz kation aktif madde olan sülfonyum bileşiğinin eldesi

5.1.3 Suda Çözünen Ve İyonik Olmayan (Noniyonik) Yüzey Aktif Maddeler

Suda çözünen yüzey aktif maddelerde karşılaşılan en güçlü hidrofil gruplar iyonojendirler. Gene de hidrofil olup da iyonik olmayan bazı biçimlenişler vardır. Bunlar molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu sınıfın en iyi bilinen radikalleri eter oksijeni ve hidroksildir. Karboksilik ester; amid grubu gibi hidrofil olan başka gruplar da vardır.

5.1.3.1 Çözünen Gruplara Eter Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde

En çok bilinen ve çalışılan iyonik olmayan yüzey aktif maddeler hidroforb bir hidroksi bileşiğinin (bir fenol veya alkol) birkaç etilen oksit (veya propilen oksit) molekülü ile reaksiyonundan elde edilir.



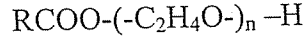
Şekil 5.46 Eter bağlı noniyonik yüzey aktif madde eldesi

Molekülü, suda tamamen çözünebilir yapabilmek için gerekli etilen eter grubu sayısı, molekülün hidroforb kısmının yapısına ve molekül ağırlığına bağlıdır. Örneğin; oleil alkolü 6

ile 8 etilen oksit molekülü suda çözünebilir yaparken, 20-30 oksit etilen grubunun bulunmasıyla bileşik mükemmel bir emülsiyonlaştırıcı haline gelir

5.1.3.2 Çözünen Gruplara Ester Grubu Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde

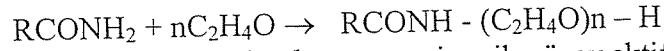
Bunların en basiti polietilen glikolün düz yağ asidi esterleridir , Bir polietilen glikolle bir yağ asidinin esterleşmesiyle yapılırlar.



Şekil 5.47 Ester grubu bağlı noniyonik yüzey aktif

5.1.3.3 Çözünen Gruplara Amid Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde

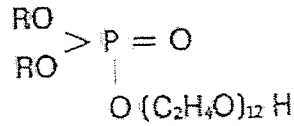
Amidlerin, etilen oksitle reaksiyona girmesiyle amid grubuyla bağlanmış yüzey aktif maddeler meydana gelir.



Şekil 5.48 Amid grubu ile bağlanmış noniyonik yüzey aktif madde eldesi

5.1.3.4 Çözünen Gruplara Çeşitli Bağ Grupları Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde

Fosforik asidin bir hidrojeninin polietilen glikolle, diğer hidrojenlerinin de orta uzunlukta karbon zinciri içeren alkollerle esterleşmesiyle oluşan fosforik esterler noniyonik yüzey aktif maddelerdir.



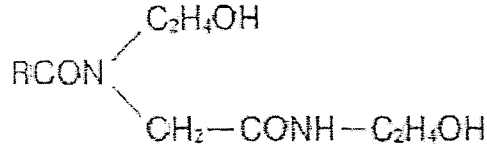
Şekil 5.49 Fosforik esteri noniyonik yüzey aktif madde

Disülfimidler'de $\text{RSO}_2\text{-NH-SO}_2\text{R}$, etilen oksitle reaksiyona sokulduğunda suda çözünebilen yüzey aktif maddeler elde edilir. Tersiyer oktil β -hidroksi etilen sülfon'da, $\text{C}_8\text{H}_{17} - \text{SO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, sülfon grubunun hidrofil grup görevini yaptığı noniyonik yüzey aktif bileşiktir.

5.1.3.5 Birkaç Katlı Bağlanmış Olan Noniyonik Yüzey Aktif Madde

Polietilen glikol zinciri, noniyonik yüzey aktif maddelerde kullanılan en önemli hidrofil yapıdaki biçimlenme olmasına rağmen, çözünebilirliğini amid ve hidroksil gruplarının çokluğunun sağladığı çok sayıda bileşikler de vardır. Bunlara tipik bir örnek;

kloroasetiletanolaminin, bir diğ er etanolaminle bir yağ asit klorürü ile reaksiyonunun sonucunda oluşan ürün verilebilir.



Şekil 5.50 Birkaç katlı bağlanmış noniyonik yüzey aktif madde

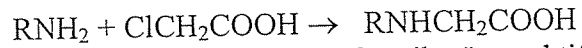
5.1.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Aynı molekülde hem asidik hem de bazik grupları içeren bileşikler amfoterik yapıdadır. Ortamın pH'ına göre durum değişir. Amfoterik yüzey aktif maddelerin ticari önemi pek fazla olmamakla birlikte kation aktif, anyon aktif veya iyonsal olmayan maddelerden farklı özellik göstermeleriyle önem kazanırlar. Tüm yüzey aktif madde tipleriyle bağdaşırlar. Amfoterik deterjanlar, karboksil, sülfonik asit, sülfirik ester gibi, anyon oluşturan grubun yapısına göre sınıflara ayrılırlar. Temel azot atomunun kuaterner olup olmadığına göre de sınıflandırılabilirler.

5.1.4.1 Amino ve Karboksi Grubu Olan Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

a. Kuaterner olmayanlar

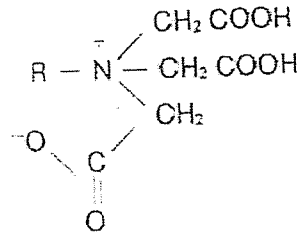
Bu serinin en basiti yüksek alkil amino asitlerdir. Bunlar dodesil, setil, oleil amin gibi yüksek alkil aminlerle, klorlu asetik asit gibi halojenli bir karboksil asidin reaksiyonundan elde edilirler.



Şekil 5.51 Kuaterner olmayan amino ve karboksilli amfoterik yüzey aktif madde eldesi

b. Kuaterner olanlar

Alkil amino asitlerin halojenli karboksil asitle daha ileri reaksiyonundan azotun kuaterner olduğu betainler oluşur :



Şekil 5.52 Betain yapısı

Betain hem asit hem de kalemli çözeltilerde çok iyi ıslatma ve yıkama özelliği gösterir.

5.1.4.2 Amino ve Sülfirik Ester Grubu Olan Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Bir olefin çifte bağı veya bir hidroksil grubu içeren hidrofob yapıdaki aminlerin sülfolanmasıyla elde edilirler. Sülfolanma çifte bağ içermeyen bileşiklerde hidroksil grupta, aksi halde her ikisinde olur. Etilendiaminin mono oleik asit amidi gibi bileşiklerini sülfolanarak amfoterikler oluşturulur.

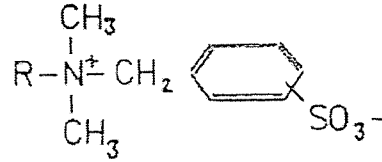
5.1.4.3 Amino ve Alkan Sülfonik Asit Grubu Olan Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Amfoterik sülfonik asitlerin çoğu, amfoterik karboksilik asitlere benzer, aminlerin halojenli karboksilik asit yerine halojenli alkan sülfonik asitlerle reaksiyonundan elde edilirler. Yüksek alkilli taurinler ($\text{RNH C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) tipik örnek olarak verilebilir.

Hidrofob yapıdaki bir tersiyer aminle halojenli sülfonik asitlerin reaksiyonu da kuarterner yapıda olanları verir.

5.1.4.4 Amino ve Aromatik Sülfonik Asit Grubu Olan Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Uygun bir aromatik halka içeren katyonik bileşiklerin klorosülfonik asitle doğrudan sülfolanmasıyla elde edilirler. Zefiran'ı bu gruba tipik bir örnek olarak verebiliriz.



Şekil 5.53 Zefiranın yapısı

5.1.5 Suda Çözünmeyen Emülsiyonlaştırıcı Maddeler

Hem suda çözünmeyen hem de iyonik olmayan maddelerdir. Suda çözünmesine yetmeyecek ama polar karakterde olmasına yetecek kadar hidrofil yapıdaki grupları içerirler.

Bu maddelerin çoğu, oksijenli, aromatik ve halojenli çözücülerde ve bazı durumlarda da mineral yağlarda çözünürler. Genel olarak suyun yağdaki emülsiyonlarının oluşturmada güçlü emülsiyonlaştırıcı etkileri vardır. Yağın sudaki emülsiyonun da meydana gelmesinde etkilidirler. Bu maddeleri, suda çözünen iyonsal olmayan maddelerden ayıran sınır çok keskin değildir. Sudaki çözünürlükleri hidrofil grupların sayısının artmasıyla, hidrofob grubun boyutlarının küçülmesiyle artar. Bu gruba giren maddelerin en basiti yüksek yağ alkolleridir. Özellikle sterollerin, suyun yağdaki emülsiyonunu oluşturma eğilimleri çok kuvvetlidir.

6. DENEYSEL KISIM

6.1 Kimyasal Maddeler

Denemelerde kullanılan,

<i>Poli(etilen-ko-terafatalat) (PET)</i>	: Plastay A.Ş.'den granül halinde temin edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı
<i>Propilen Glikol (PG)</i>	: Plastay A.Ş.'den temin edildi ve distillenerek kullanıldı.
<i>Polipropilen Glikol 400 (PPG 400)</i>	: BASF - The Chemical Company
<i>Poli(etilen) Glikol 400 (PEG 400)</i>	: Plaskim Ltd. Şti'den temin edildi ve distillenerek kullanıldı.
<i>5-sülfo izoftalik asit (SIP)</i>	: Lancaster firmasından temin edildi ve >%99 saflıktadır.
<i>5-sülfo izoftalik asit metil ester (SIPM)</i>	: Riedel firmasından temin edildi >%99 saflıktadır
<i>Asetik anhidrit</i>	: Teknik saflıktadır ve saflaştırma uygulanmadı.
<i>Piridin</i>	: Merck ürünü olup >%99 saflıktadır.
<i>Sodyum Hidroksit</i>	: Merck ürünü olup >%99 saflıktadır.
<i>Titanyum tetraizopropilat</i>	: Plastay A.Ş.'den temin edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadı
<i>Antimon oksit</i>	: Merck ürünü olup >%99 saflıktadır.
<i>Metanol</i>	: Merck ürünü olup >%99 saflıktadır.
<i>Hidroklorik asit</i>	: Merck ürünü olup >%99 saflıktadır.

6.2 Kullanılan Aletler

Deneysel çalışmalarda,

pH metre	: Metrohm 654 marka pH metre
Yüzey Gerilim Tayini Cihazı:	KSV 701 markalı tensiyometre cihazı
Viskozimetre	: Brookfield DVII marka viskozimetre

FT-IR : Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR cihazı
 Vakum Etüvü : Nüve EV018 cihazı kullanıldı.

6.3 Deneysel Yöntem

6.3.1 Glikoliz Reaksiyonları

Bu çalışmada PET'in polietilen glikol 400, propilen glikol ve polipropilen glikol 400 ile titanyum tetraizopropilat katalizörlüğünde farklı zaman aralıklarında glikolizlenmesi ile depolimerleşmesi sağlanarak, daha düşük molekül ağırlıklı oligomerik PET yapılaraya ulaşılması gerçekleştirildi. Bu amaçla yapılan çalışmalar ;

- 1- PET'in glikolizi için 3 boyunlu balona 400 g PG , 200 g granül halinde PET numunesi ve 1,5 mL titanyum tetraizopropilat konuldu ve geri soğutucu altında 180-190 °C sıcaklık aralığında çalışıldı. PET granüllerinin tamamı propilen glikol fazına geçtikten, artık granül halinde PET kalmadıktan sonra süre kaydedilmeye başlandı ve istenilen farklı zaman aralıklarına ulaşıncaya işlem sona erdirildi.
- 2- PET'in glikolizi için 3 boyunlu bir balona 360 g PPG-400, 200 g granül halinde PET numunesi ve 1,4 mL titanyum tetraizopropilat konuldu ve geri soğutucu altında 190-210 °C sıcaklık aralığında çalışıldı. PET granüllerinin tamamı polipropilen glikol 400 fazına geçtikten, artık granül halinde PET kalmadıktan sonra süre kaydedilmeye başlandı ve istenilen farklı zaman aralıklarına ulaşıncaya işlem sona erdirildi.
- 3- PET'in glikolizi için 2 boyunlu bir balona PET/PEG oranları 1/1 , 1/2 ve 1/10 olacak şekilde granül halinde PET numunesi ve 1,5 mL titanyum tetraizopropilat konularak ve geri soğutucu altında 190-220 °C sıcaklık aralığında üç ayrı glikoliz reaksiyonu yapıldı. PET granüllerinin tamamı polietilen glikol 400 fazına geçtikten, artık granül halinde PET kalmadıktan sonra süre kaydedilmeye başlandı ve istenilen farklı zaman aralıklarına ulaşıncaya işlem sona erdirildi.

Glikoliz işlemi sonrası balonun içeriği destile suya boşaltıldı, çöken glikoliz numuneleri adi süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü, ele geçen ürün polietilen glikolün artıklarından kurtarılmak için destile su ile birkaç defa yıkandıktan sonra yoğun kıvamlı sıvı haldeki ürün 80 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

PG-PET , PPG400-PET ve PEG400-PET glikoliz numunelerinin molekül ağırlığı titrimetrik yöntemle hidroksil sayısının tanımıyla yararlanılarak tespit edildi.

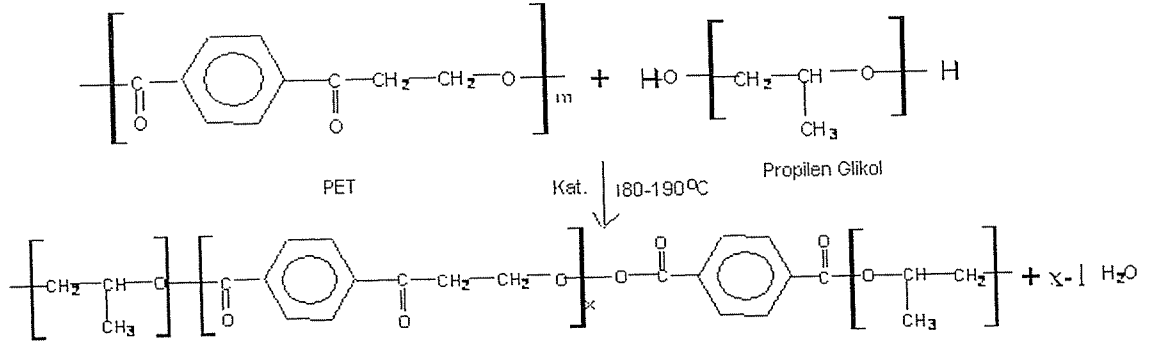
6.3.2 Polyester Esaslı Yüzey Aktif Madde Sentezi

Poliester esaslı yüzey aktif madde için önce 5-sülfo izoftalik asit sodyum tuzu (SIP) ile glikoliz numunelerinin reaksiyonu gerçekleştirilmeye çalışıldı , fakat SIP'nin uç gruplarının (-COOH) yeterince aktif olmamasından dolayı glikoliz numuneleri ile reaksiyonu sağlanamadı. Daha sonra SIP'nun propilen glikol , dietilen glikol ile uç gruplarındaki asit ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilerek aktif hale getirildi. Fakat elde edilen ürünlerin yeterli saflığa ulaşamaması nedeni ile glikoliz ürünleri ile tekrar reaksiyonu yapılmadı. Hazır olarak alınan 5-Sülfoisofthalik asid dimetil esteri (SIPM) ile Propilen glikol ve polipropilen glikol-400 ile olan glikoliz numunelerinin reaksiyonu yapıldı, burada ise yeterli çözünürlüğe ulaşamadı. Hidrofilik gruba karşı hidrofobik grupların fazlalığından dolayı istenilen çözünürlük gerçekleşmedi.

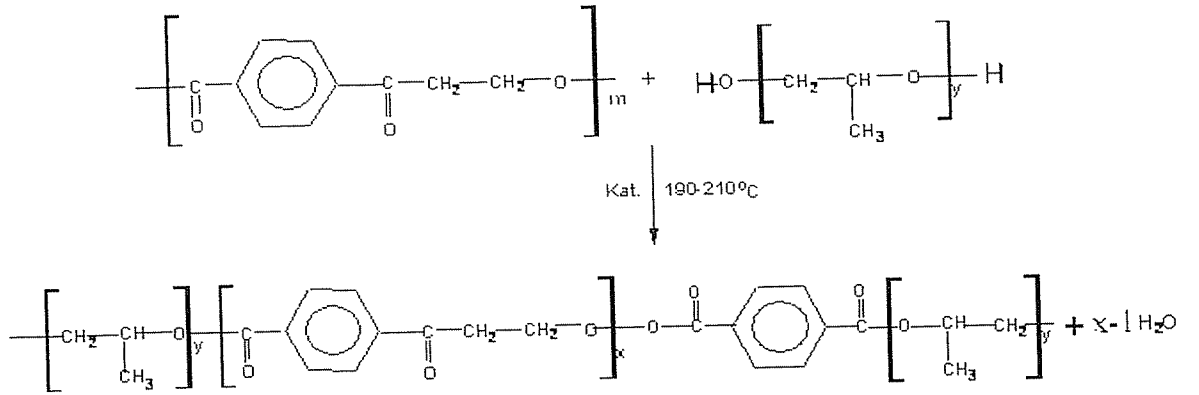
Yüzey aktif madde sentezi için de literatüre uygun olarak daha hidrofilik gruplara ulaşılacağı düşünülerek öncelikle PG-SIMP ve PPG400-SIPM ile reaksiyonları gerçekleştirildi. PG-SIPM için 0,012 mol olacak şekilde 3.70 g SIPM, fazlası olacak şekilde 22 mL propilen glikol ve katalizör olarak antimon oksitten 0,2g alınarak 250-280 °C arasında önceden kısa bir süre azot geçirilerek , oksijenin uzaklaşmasını sağladıktan sonra vakumlu ortamda 1 saat reaksiyona sokuldu. Ortamdaki propilen glikolün fazlası vakum ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürünün suda çözünürlüğüne bakıldı , fakat yeterli hidrofilik karaktere sahip olamamasından dolayı suda çözünürlük sağlanamadı.

Aynı şekilde PPG400-SIPM da 0,011 mol olacak şekilde 3.60 g SIPM ve fazlası olacak şekilde 15 mL PPG-400 ve katalizör olarak antimon oksitten 0,2g alınarak 260-310 °C arasında önceden kısa bir süre azot geçirilerek, oksijenin uzaklaşmasını sağladıktan sonra vakumlu ortamda 1 saat reaksiyona sokuldu. Ortamdaki polipropilen glikolün fazlası vakum ile ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan kıvamlı ürünün suda çözünürlüğüne bakıldı ve çözünürlüğü sağladığı görüldü.

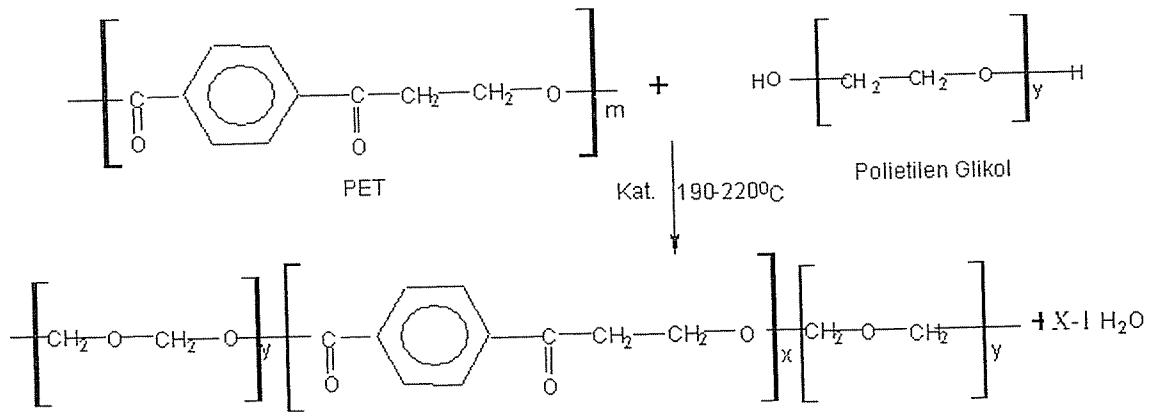
Son olarak yapıların benzerliği düşünülerek PEG-400 ve PET'in glikoliz ürünlerinin SIPM ile reaksiyonu yapıldı. Bunun içinde çalışmaların farklı PEG 400 oranlarına karşı PET ile glikoliz reaksiyonlarından ağırlıkça 2/1 olarak kullandığımız ürünü tercih ettik. Bunun nedeni elimizdeki diğer PEG400-PET glikoliz ürünlerine göre daha düşük molekül ağırlıklı olanı tercih ettik, dolayısıyla çözünürlüğe daha kolay yaklaşabileceğimiz örneği aldık. PEG400-PET glikoliz örneğinden 0,15 mol fazlası olacak şekilde 15 g ve 0.067 mol olacak şekilde 2,00g SIPM ve katalizör olarak antimon oksitten 0,2g alınarak 250-260 °C arasında önceden kısa bir süre azot geçirilerek, oksijenin uzaklaşmasını sağladıktan sonra vakumlu



Şekil 7.1 PET'in Propilen glikol ile glikolizi (x : PET'in oligomer sayısı)



Şekil 7.2 PET'in Polipropilen glikol-400 ile glikolizi
(x : PET'in oligomer sayısı, y: Polipropilen glikolün ortalama molekül ağırlığı)



Şekil 7.3 PET'in Polietilen glikol-400 ile glikolizi
(x : PET'in oligomer sayısı, y: Etilen glikolün ortalama molekül ağırlığı)

6.3.2 Polyester Esaslı Yüzey Aktif Madde Sentezi

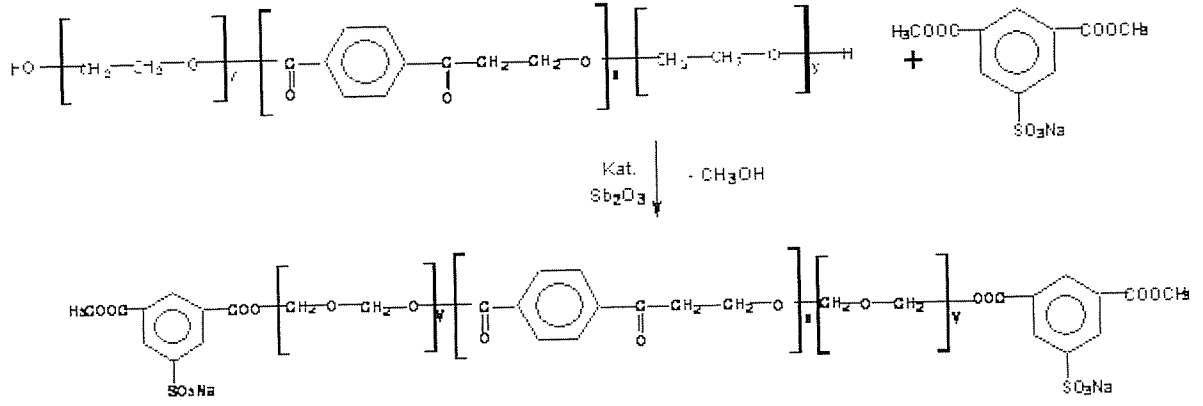
Poliester esaslı yüzey aktif madde için önce 5-sülfo izoftalik asit sodyum tuzu (SIP) ile glikoliz numunelerini reaksiyonu gerçekleştirilmeye çalışıldı , fakat SIP'nin uç gruplarının (-COOH) yeterli aktif olmamasından dolayı glikoliz numuneleri ile reaksiyonu sağlanamadı. Daha sonra SIP'nun propilen glikol , dietilen glikol ile uç gruplarındaki asit ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilerek aktifliği gerçekleştirildi. Fakat elde edilen ürünlerin yeterli saflığa ulaşamaması nedeni ile glikoliz ürünleri ile tekrar reaksiyonu yapılmadı. Hazır olarak alınan 5-Sülfoisofthalik asid dimetil esteri (SIPM) ile Propilen glikol ve polipropilen glikol-400 ile olan glikoliz numunelerinin reaksiyonu yapıldı, burada ise yeterli çözünürlüğe ulaşamadı. Hidrofilik gruba karşı hidrofobik grupların fazlalığından dolayı istediğimiz çözünürlük gerçekleşmedi.

Yüzey aktif madde sentezi içinde literatüre uygun olarak daha hidrofilik gruplara ulaşacağı düşünülerek öncelikle PG-SIMP ve PPG400-SIPM ile reaksiyonları gerçekleştirildi. PG-SIPM için 0,012 mol olacak şekilde 3.70 g SIPM, fazlası olacak şekilde 22 mL propilen glikol ve katalizör olarak antimon oksitten 0,2g alınarak 250-280 °C arasında önceden kısa bir süre azot geçirilerek , oksijenin uzaklaşmasını sağladıktan sonra vakumlu ortamda 1 saat reaksiyona sokuldu. Ortamdaki propilen glikolün fazlası vakum ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürünün suda çözünürlüğüne bakıldı , fakat yeterli hidrofilik karaktere sahip olamamasından dolayı suda çözünürlük sağlanamadı.

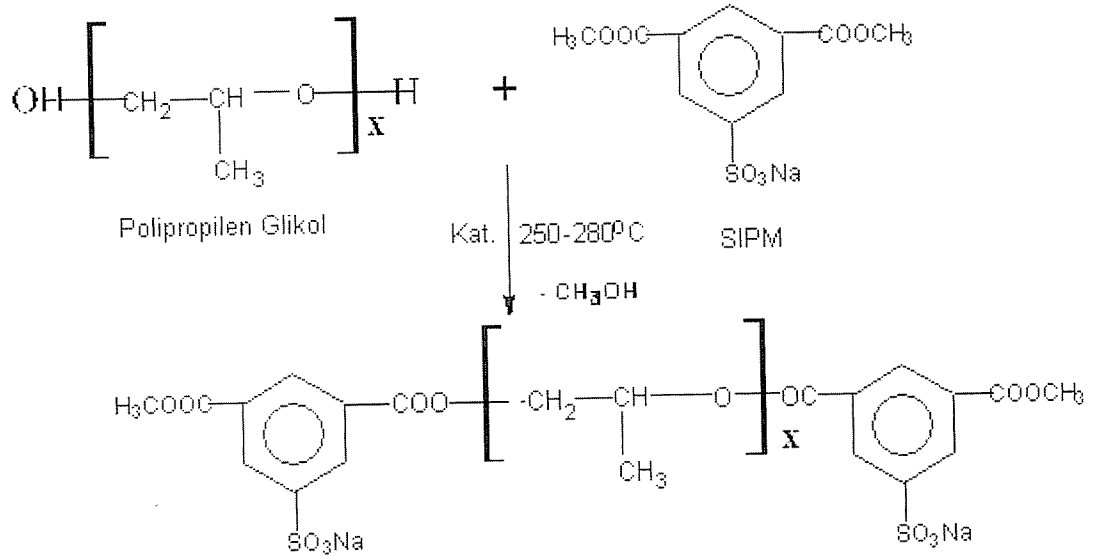
Aynı şekilde PPG400-SIPM da 0,011 mol olacak şekilde 3.60 g SIPM ve fazlası olacak şekilde 15 mL PPG-400 ve katalizör olarak antimon oksitten 0,2g alınarak 260-310 °C arasında önceden kısa bir süre-azot geçirilerek, oksijenin uzaklaşmasını sağladıktan sonra vakumlu ortamda 1 saat reaksiyona sokuldu. Ortamdaki polipropilen glikolün fazlası vakum ile ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan kıvamlı ürünün suda çözünürlüğüne bakıldı ve çözünürlüğü sağladığı görüldü.

Son olarak yapıların benzerliği düşünülerek PEG-400 ve PET'in glikoliz ürünlerinin SIPM ile reaksiyonu yapıldı. Bunun içinde çalışmaların farklı PEG 400 oranlarına karşı PET ile glikoliz reaksiyonlarından ağırlıkça 2/1 olarak kullandığımız ürünü tercih ettik. Bunun nedeni elimizdeki diğer PEG400-PET glikoliz ürünlerine göre daha düşük molekül ağırlıklı olanı tercih ettik, dolayısıyla çözünürlüğe daha kolay yaklaşabileceğimiz örneği aldık. PEG400-PET glikoliz örneğinden 0,15 mol fazlası olacak şekilde 15 g ve 0.067 mol olacak şekilde 2,00g SIPM ve katalizör olarak antimon oksitten 0,2g alınarak 250-260 °C arasında önceden kısa bir süre azot geçirilerek, oksijenin uzaklaşmasını sağladıktan sonra vakumlu

ortamda 1 saat reaksiyona sokuldu. Daha sonra destile su ile yıkanarak mavi bantı süzgeç kağınından süzülerek çözünmeyen kısım ayrıldı, elde edilen suyu uzaklaştırdıktan sonra vakumlu etüvde 80 °C'de bekletilerek suyun tamamen uzaklaşması sağlandı.



Şekil 6.4 Polikondenzasyon ile poliester esaslı yüzey aktif madde eldesi, PEG400-PET-SIPM



Şekil 6.5 Polikondenzasyon ile poliester esaslı yüzey aktif madde eldesi, PPG 400-SIPM

6.4 Karakterizasyonlar

6.4.1 PET Numunesinin Karakterizasyonu

6.4.1.1 Molekül Ağırlığı

PET örneğinin molekül ağırlığı, Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak ve Mark-Houwink eşitliğinden yararlanılarak tespit edildi. Bu amaçla PET'in %5'lik trifluoro asetik asit çözeltisi hazırlandı ve 30 °C'de sabitlenmiş su banyosu içine yerleştirilmiş Ubbelohde viskozimetresinde farklı konsantrasyonlardaki akış süreleri bulunarak intrinsik viskozite tespit edildi. İntrinsik viskozite değeri, ilgili α ve K değerleri (Brandrub ve Immergut, 1989) Mark-Houwink-Sakurada (6.1) eşitliğinde yerine konularak viskozite molekül ağırlığı bulundu. Buna göre PET'in molekül ağırlığı: 80 000 g mol⁻¹'dir.

$$\alpha: 0.68 \quad K: 4,33 \times 10^{-4}$$

$$[\eta] : K M_V^\alpha \quad (6.1)$$

6.4.2 Glikoliz Numunelerinin Karakterizasyonları

6.4.2.1 Asit Sayısı

Asit sayısı (indisi), örneğin 1 g içindeki asidik bileşenlerin titrasyonu için gerekli olan baz miktarının KOH'in miligram cinsinden değeri şeklinde tanımlanır (David ve Staley, 1969).

Glikolize uğratılmış PET numunelerinin, yaklaşık 0,25 g örnek alınarak , 20 ml piridinde çözülerek , fenolftalein (piridindeki %1'lik çözeltisi) indikatörlüğünde 0,1 N metanollü NaOH çözeltisiyle titre edilmiştir. Bu değerler titrasyon ile tayin edildikten sonra aşağıdaki formülde yerine konularak glikoliz numunelerinin asit sayılarına ulaşıldı.

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times 56,1}{W_{\text{Numune}}} \quad (6.2)$$

6.4 Karakterizasyonlar

6.4.1 PET Numunesinin Karakterizasyonu

6.4.1.1 Molekül Ağırlığı

PET örneğinin molekül ağırlığı, Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak ve Mark-Houwink eşitliğinden yararlanılarak tespit edildi. Bu amaçla PET'in %5'lik trifluoro asetik asit çözeltisi hazırlandı ve 30 °C'de sabitlenmiş su banyosu içine yerleştirilmiş Ubbelohde viskozimetresinde farklı konsantrasyonlardaki akış süreleri bulunarak intrinsik viskozite tespit edildi. Sonrasında intrinsik viskozite değeri ve ilgili α ve K değerleri (Brandrub ve Immergut, 1989) Mark-Houwink-Sakurada (6.1) eşitliğinde yerine konularak molekül ağırlığı bulundu. Buna göre PET'in molekül ağırlığı: $80\,000\text{ g mol}^{-1}$ 'dir.

$$\alpha: 0,68 \quad K: 4,33 \times 10^{-4}$$

$$[\eta] : K M_V^\alpha \quad (6.1)$$

6.4.2 Glikoliz Numunelerinin Karakterizasyonları

6.4.2.1 Asit Sayısı

Asit sayısı (indisi), örneğin 1 g içindeki asidik bileşenlerin titrasyonu için gerekli olan baz miktarının KOH'in miligram cinsinden değeri şeklinde tanımlanır (David ve Staley, 1969).

Glikolize uğratılmış PET numunelerinin, literatürde (David ve Staley, 1969) uygulanan yöntem ile asit sayısı tayin edilmeye çalışıldı ancak, glikoliz numunelerinin, bu yöntemdeki çözücü karışımında (benzen, isopropil alkol, metanol) çözünmemesi sebebiyle, farklı bir yöntem uygulandı. Bu amaçla glikoliz numuneleri konsantrasyonu belli NaOH çözeltisinin fazlası ile muamele edildi ve manyetik karıştırıcı ile 4 saat karıştırıldıktan sonra standart HCl çözeltisi ile geri titre edilerek, örneğin ne kadar NaOH bağladığı bulundu. Bu değerler titrasyon ile tayin edildikten sonra aşağıdaki formülde yerine konularak glikoliz numunelerinin asit sayılarına ulaşıldı.

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times 56,1}{W_{\text{Numune}}} \quad (6.2)$$

: 1 g için gerekli KOH'in miligram sayısı.

V_{NaOH}	:	Numune için harcanan NaOH sarfiyatı.
N_{NaOH}	:	NaOH'in konsantrasyonu.
56,1	:	KOH'in molekül ağırlığı.
W_{Numune}	:	Reaksiyona sokulan numunenin ağırlığı.

6.4.2.2 Hidroksil Sayısı

Hidroksil sayısı (indisi) 1 g örneğe eşdeğer KOH'in miligram olarak ağırlığındadır (David ve Staley, 1969).

Hidroksil sayısının tayini için, hacimce 1:2 oranında hazırlanmış asetik anhidrit-piridin karışımı (asetillendirme reaktifi) ile numunelerin geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona girmeleri sağlandı. Sonra buz banyosunda soğutulan balona destile su ilave edildi ve ardından pH metre kullanılarak alkollü NaOH ile titrasyon yapıldı.

Tayin için 0, 30, 60 dakikalık sürelerde glikolize uğratılmış PET numunelerinden 0,25 g reaksiyon kabına alındı, üzerlerine hacimce oranları 1:2 olacak şekilde 5 mL asetik anhidrit, 10 mL piridin ilave edildi, şahit için içinde numune bulunmayan ayrı bir reaksiyon kabına yine aynı miktarlarda asetik anhidrit ve piridin konuldu, daha sonra bunların tümü geri soğutucu altında 4 saat boyunca ısıtıcı üzerine konularak reaksiyona sokuldu. 4 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulan numuneler, buz banyosuna yerleştirilerek üzerlerine 50 ml destile su ilave edildi. 1 gece bekleyen numuneler, alkollü 1 N NaOH ile titre edildi. Elde edilen sarfiyat değerleri, aşağıdaki formülde kullanılarak numunelerin hidroksil sayısı hesaplandı.

$$\text{Hidroksil Sayısı} = \frac{(V_{\text{Şahit}} - V_{\text{Numune}}) \times N_{\text{NaOH}} \times 56,1}{W_{\text{Numune}}} \quad (6.3)$$

Hidroksil Sayısı	:	1 g örneğe eşdeğer KOH'in miligram sayısı.
$V_{\text{Şahit}}$:	Şahit için harcanan NaOH sarfiyatı.
V_{Numune}	:	Numune için harcanan NaOH sarfiyatı.
56,1	:	KOH'in molekül ağırlığı.
W_{Numune}	:	Reaksiyona sokulan numunenin ağırlığı.
N_{NaOH}	:	NaOH'in Konsantrasyonu

6.4.2.3 Molekül Ağırlığı

PET-^{PG}EG numunelerinin molekül ağırlığı hidroksil sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi yararlanılarak tespit edildi. Bu amaçla hidroksil sayısının tanımından yola çıkılarak aşağıdaki formül kullanıldı (6.4).

$$\text{Hidroksil Sayısı} = \frac{112000}{M_A} \quad (6.4)$$

Hidroksil sayısının tanımı 1 g örneğe eşdeğer KOH'ın miligram sayısıdır. PET-^{PG}EG molekülünün 2 tane -OH grubu içermesinden dolayı formülde KOH miligram sayısı (56000x2) 112000 olarak alındı. PET-^{PG}EG numunelerinin bulunan molekül ağırlıkları aşağıda verildi.

Çizelge 6.1 PEG 400 -PET Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.

Glikoliz Numuneleri Ağırlıkça (PET/PEG)	Asit Sayısı	Hidroksil Sayısı	Molekül Ağırlığı g mol ⁻¹
1/1	48	395	283
1/2	37	420	266
10/1	33	490	228

Çizelge 6.2 PG-PET Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.

Glikoliz Numuneleri	Asit Sayısı	Hidroksil Sayısı	Molekül Ağırlığı g mol ⁻¹
0. Dakika	32	255	439
30. Dakika	25	359	311
60. Dakika	22	375	298

Çizelge 6.3 PPG400-PET Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.

Glikoliz Numuneleri	Asit Sayısı	Hidroksil Sayısı	Molekül Ağırlığı $g\ mol^{-1}$
0. Dakika	55	308	363
30. Dakika	39	310	361
60. Dakika	31	355	315

Çizelge 6.4 PG-SIPM Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.

Kondenzasyon Numuneleri	Asit Sayısı	Hidroksil Sayısı	Molekül Ağırlığı $g\ mol^{-1}$
60.dk	37	520	215

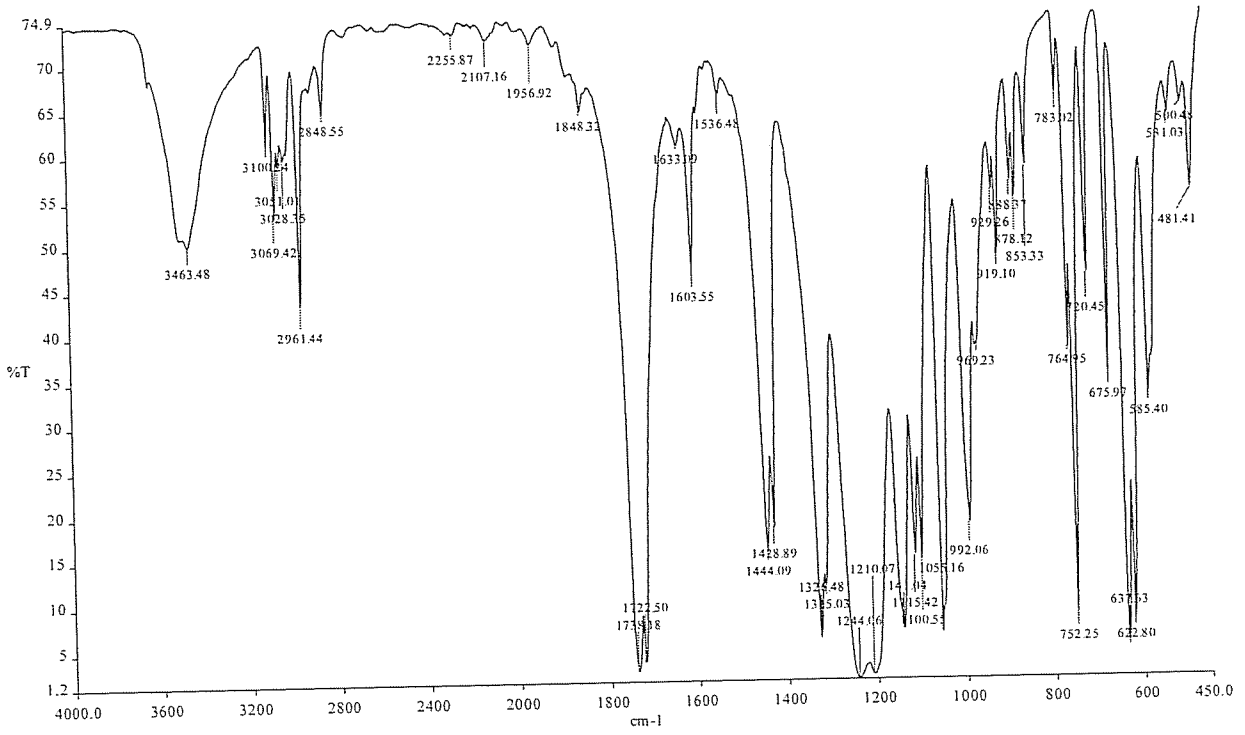
Çizelge 6.5 PPG400-SIPM reaksiyon numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.

Kondenzasyon Numuneleri	Asit Sayısı	Hidroksil Sayısı	Molekül Ağırlığı $g\ mol^{-1}$
60.dk	32	150	746

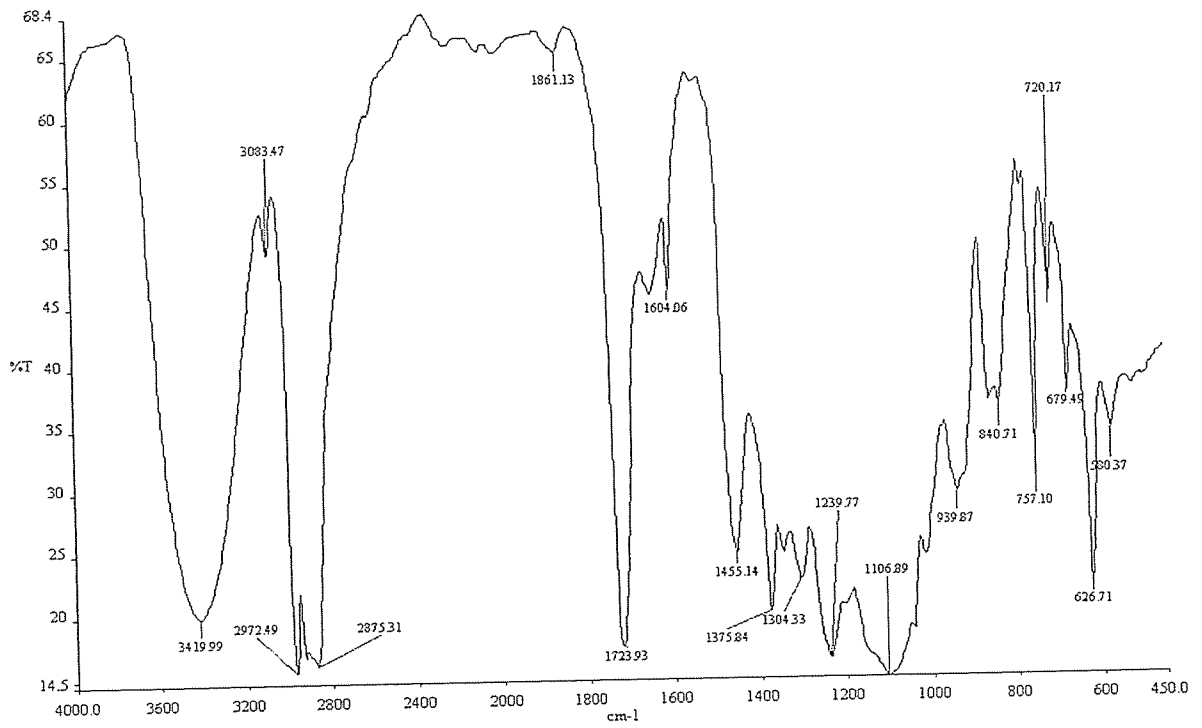
6.4.3 Poliester Esaslı Yüzey Aktif Maddenin Karakterizasyonu

6.4.3.1 Yapı Tayini

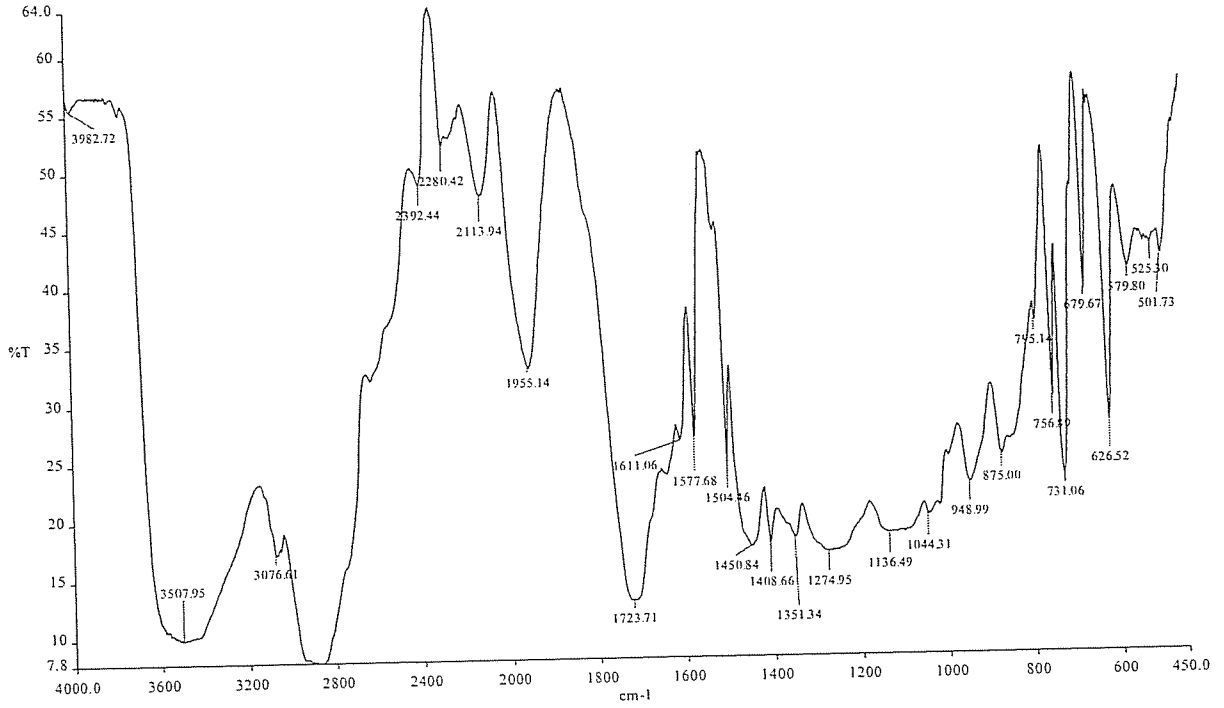
Yapı tayini için öncelikle FT-IR spektrumları bakıldı ve istenilen reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlandı. SIPM'nin FT-IR spektrumunda (Şekil 6.6) $2954\ cm^{-1}$ 'de görülen pik, yapıda alifatik $-CH_2$ gruplarının, asite ait $-C=O$ grubu $1720\ cm^{-1}$ 'de pik bulunduğunu gösterir. Ayrıca $1268\ cm^{-1}$ 'de görülen pik C-O-C bağının asimetric gerilmesini ve $1054\ cm^{-1}$ 'de görülen pik aynı bağın simetric gerilmesini gösterir ki bunlar da yapının ester grubu taşıdığını kanıtlamaktadır.



Şekil 6.6 SIPM'in FT-IR spektrumu

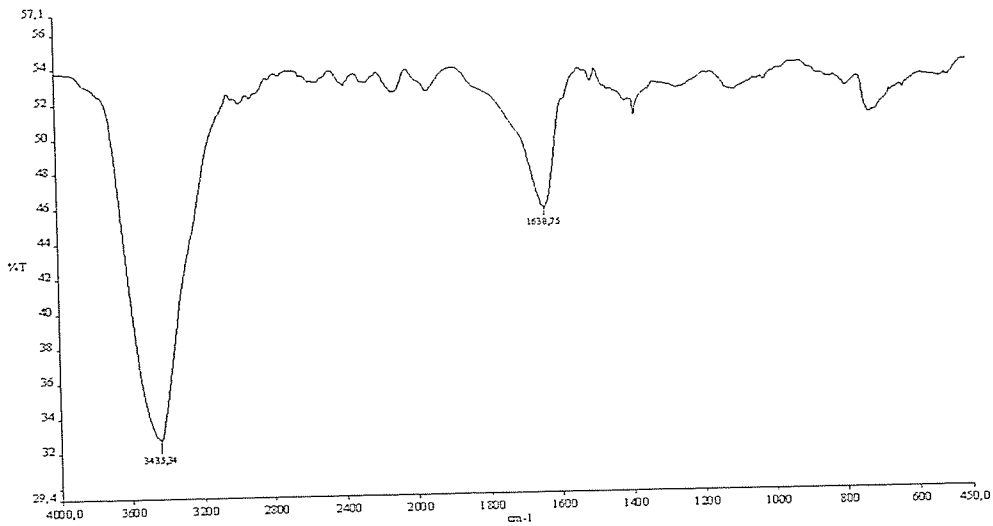


Şekil 6.7 PPG400-SIPM'nin FT-IR spektrumu



Şekil 6.8 PEG400-PET-SIPM'in FT-IR spektrumu

PPG400-SIPM ve PEG400-PET-SIPM'nin verdiği polikondenzasyon ürünlerinin distile suda çözülerek hazırlanan çözeltisi KBr tablete damlatılarak 3 saat boyunca 100 °C'deki etüvde bekletildi. KBr tabletin üzerinden alınan FT-IR spektrumları (Şekil 6.7 ve Şekil 6.8) yapıda $-SO_3$ gruplarının bulunduğunu kanıtladı. Örneğin 751 cm^{-1} 'de görülen pik trisüstitü benzene ait halka eğilmesini, 1044 ve 1113 cm^{-1} 'de görülen pikler S=O bağının simetrik titreşimini ve 1350 cm^{-1} 'de görülen pik ise S=O bağının asimetrik titreşimini gösterir.

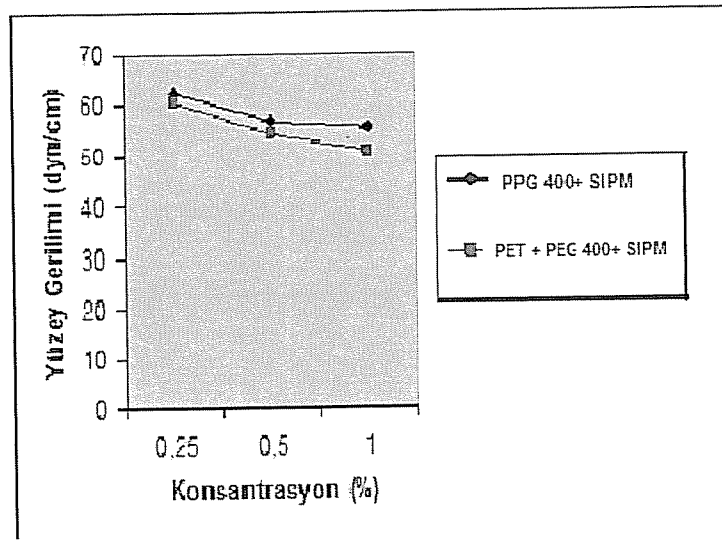


Şekil 6.9 PET'in FT-IR spektrumu

6.4.3.2 Yüzey Gerilimi

Suda çözünebilir PET örneğinin yüzey geriliminin tayini için, halka koparılması yöntemi ile ölçüm alınan KSV 701 marka yüzey gerilim tensiyometre cihazı kullanıldı. 25 °C'de saf suya karşı kalibre edilmiş cihazda PPG 400-SIPM ve PEG400-PET-SIPM ürününün % 0,25 , % 0,5 ve %1 olan sulu çözeltinin ölçülen yüzey gerilimine bakıldı.

PG-SIPM'in suda ve diğer çözücülerde (etil alkol, toluen , THF vb.) tam olarak çözünmemesi nedeniyle yüzey gerilimine tayin edilemedi.



Şekil 6.10 PPG 400-SIPM ve PEG400-PET-SIPM numunelerinin yüzey gerilimleri (dyn/cm)

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın değişik zaman aralıklarında propilen glikol, polipropilen glikol 400 ve polietilen glikol ile depolimerleşmesi, elde edilen glikoliz numuneleri (PET-PG , PET-PPG400 ve PET-PEG400) ve dimetil 5-sülfo izoftalat sodyum tuzu (SIPM) ile poli(etilen-ko-teraftalat)'ın glikoliz numunelerinin polikondenzasyonu ayrıca PG-SIPM ve PPG400-SIPM bu çalışmada incelendi. Bulunan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın (PET), PG , PPG400 ve PEG400 ile katalizör varlığında gerçekleştirilen depolimerleşme reaksiyonunda, PET'in artan süreyle doğru orantılı olarak zincir yapısının parçalanarak oligomerik yapılara dönüştüğü tespit edildi.
2. Dimetil 5-sülfo izoftalat sodyum tuzu (SIPM) ile poli(etilen-ko-teraftalat)'ın glikoliz numunelerinden PPG400-PET ile, Sb_2O_3 katalizörlüğünde, N_2 atmosferinde vakum altında 250-260 °C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilen polikondenzasyon reaksiyonu ile suda çözünebilir,yüzey aktif madde özelliğinde PET'e ulaşıldı. Elde edilen ürünün FT-IR spektrumları ve titrimetrik yöntemle tayin edilen molekül ağırlığı, istenilen reaksiyonun gerçekleştiğini ortaya koydu.
3. Suda çözünebilir poliester yapısındaki PET (PPG400-PET-SIPM) ve PPG 400-SIPM ürünlerinin tansiyometrede yüzey gerilimlerine bakıldı . Yüzey gerilimini düşürdüğü görüldü, sonuç olarak yüzey aktif madde olarak kullanılabileceği görüldü .
4. Yapılan bu sentezlerde istenilen yüzey aktif madde özelliği gözlemlendi. Daha sonraki çalışmalarımız da yaptığımız sentezlerin kullanım alanları daha ayrıntılı incelenecektir. Köpük yapması, dispergatör ve ıslatma özelliği gibi karakterizasyonlara devam edilerek kullanım yerleri açıkça ortaya çıkarılacaktır.
5. Sonuç olarak bu tez; PET'in farklı dioller ile bir reaksiyon dizisi yapılması , aradaki farklılıkların ortaya konması, yapılan reaksiyonların ürüne katacağı hidrofil karakterlerin gücü ve dolayısıyla yüzey aktif madde gücü sonraki çalışmalar için bize yol göstermiştir .

KAYNAKLAR

- Akşahin, B., (1987), Doymamış Poliester Reçineleri, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Arthanareeswaran, G., Srinivasan, K., Mahendran, R., Mohan, D., Rajendran, M. ve Mohan, V., (2004), "Studies on Cellulose Acetate and Sulfonated Poly(ether ether ketone) Blend Ultrafiltration Membranes", *European Polymer Journal*, 40:751-762.
- Azab M. M., Bader S. K., Shaaban A. F., (2001), "Preparation and evaluation of some water-soluble polyester surfactants", *Journal of Applied Polymer Science*, 81: 3413-3424.
- Baykut, S.; Biran, M., (1986), *Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası*, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Baysal, B., (1994), *Polimer Kimyası*, ODTÜ Fen ve Edebiyat Fakültesi Yayınevi.
- Beşergil, B., (2003), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi.
- Blackwell, R. I. ve Mauritz, K. A., (2004), "Dynamic Mechanical Properties of Annealed Sulfonated Poly(styrene-b-[ethylene/butylene]-b-styrene) Block Copolymers", *Polymer*, 45:3457-3463.
- Brandrub, J. ve Immergut, E. H. (1989), *Polymer Handbook Third Edition*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Bütün, V., (1999), *Synthesis, Characterisation and Evaluation of Novel Methacrylate Based Water-Soluble Block Copolymers*, Doktora Tezi, University of Sussex School of Chemistry, Physics and Environmental Science.
- David, D.J ve Staley, H.B. (1969), *Analytical Chemistry of the Polyurethans*, John Wiley & Sons, New York.
- Deimede, V., Voyiatzis, G. A., Kallitsis, J. K., Qingfeng, L. ve Bjerrum, N., (2000), "Miscibility Behaviour of Polybenzimidazole/Sulfonated Polysulfone Blends for Use in Fuel Cell Applications", *Macromolecules*, 33:7609-7617.
- Dunbar, S.G. ve Antle, J.L., (1979), US Patent 4 156 668.
- Elabd, Y. A. ve Napadensky, E., (2004), "Sulfonation and Characterization of Poli(styrene-isobutylene-styrene) Triblock Copolymers at High Ion-Exchange Capacities", *Polymer*, 45:3037-3043.
- Engelhardt, F., Hintermeier, K., Ribka, J. ve Beutler, H., (1979), US Patent 4 167 395.
- Fang, J., Chiu, H., Wu, J. ve Suen S., (2004), "Preparation of Polysulfone-Based Cation Exchange Membranes and Their Application in Protein Separation with A Plate-and-Frame Module", *Reactive & Functional Polymers*, 59:171-183.
- Galeoğlu, O., (1992), *Yüzey Aktif Maddeler*, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul.

- Ghosh, S. K., Bhattacharya, A. K., De, P. P., Khastgir, D., De S. K. ve Peiffer, D. G., (2001), "Effect of Degree of Neutralization on the Properties of Ionic Thermoplastic Elastomer Based on Sulfonated Maleated Styrene-Ethylene/Buthylene-Styrene Block Copolymer", *Rubber Chemistry and Technology*, 74(5):883-897.
- Kaya, M.A. , (2005) Suda Çözünebilir Poli(Etilen-Ko-Teraftalat)'ın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- Koenig, J.J. ve Hsieh, H.P., (1980), US Patent 4 183 843.
- Koul, S., Dhawan, S. K. ve Chandra, R., (2001), "Compensated Sulphonated Polyaniline-Correlation of Processibility and Crystalline Structure", *Synthetic Metals*, 124:295-299.
- Kučera, F. ve Jančar, J., (1998), "Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review", *Polymer Engineering and Science*, 38(5):783-792.
- Kučera, F., (2001), Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polystyrene, Doktora Tezi, BRNO University of Technology, Faculty of Chemistry, Chemistry of Materials.
- Laganis, D., (1979), US Patent 4 179 420.
- Laganis, D. ve Begley, P.M., (1979), US Patent 4 206 261.
- Lee, C. H., Hong, S. H., Kim, Y. M., Choi, S. H., Hong, M. Z., Lee, H. S. ve Kim, K., (2004), "Preparation and Evaluation of Sulfonated-Fluorinated Poly(arylene ether)s Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)", *Electrochimica Acta*, 49:2315-2323.
- Lin L.H., Chiang C.Y., Liu H.J. , Ming C.K. , (2002), "Preparation and properties of water-soluble polyester surfactants. I. Preparation and surface activity of poly(ethylene glycol)-dimethyl 5-sulfo-isophthalate sodium salt polyester surfactants" , *Journal of Applied Polymer Science* , 86: 2727-2731.
- Maddanimath, T., Mulla, I. S., Sainkar, S. R., Vijayamohanan, K., Shaikh, K. I., Patil, A. S. ve Vernekar, S. P., (2002), "Humidity Sensing Properties of Surface Functionalised Polyethylene and Polypropylene Films", *Sensors and Actuators B*, 81:141-151.
- Mecit, O., (2000), Atık Poli(etilen teraftalat)'tan Özel Blok Kopolimerler ve Çevre Dostu Alkid Reçine Üretimi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Meltzer, Y.L., (1981), *Water Soluble Polymers*, Noyes Data Corporation.
- Patzschke, H.P., (1979), US Patent 4 172 822.
- Pişkin, E., (1987), *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitapevi Yayın Sanayi ve Ticaret A.Ş.
- Saçak, M., (2002), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 02.06.1980

Doğum Yeri : Çankaya/Ankara

Lise : 1994-1998 Çorum Atatürk Lisesi / Yabancı Dil Ağırlıklı

Lisans : 1999-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat
Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans :2004-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya
Programı

Çalıştığı Kurumlar

2004-2006 Komanteks Tekstil Ürünleri Yıkama San.Tic. Ltd
Şti.