

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

16 8336

**SUDA ÇÖZÜNEBİLİR  
POLİ(ETİLEN-KO-TERAFTALAT)'IN  
SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Mehmet Arif KAYA

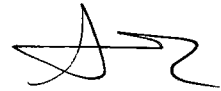
**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

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

**Üye : Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR (YTÜ)**

**Üye: Doç. Dr. Seyfettin ERTURAN (YTÜ)**



**İSTANBUL, 2005**

SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTIMA LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
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.....	18
2.3.1 Polimerlerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması.....	18
2.3.2 Polimerlerin Kimyasal Bileşimlerine Göre Sınıflandırılması.....	18
2.3.2.1 Polimerlerin Ana Zincirlerinin Kimyasal Bileşimine Göre Sınıflandırılması.....	19
2.3.2.2 Polimerlerin Zincirlerindeki Birimlerine Göre Sınıflandırılması.....	20
2.3.2.3 Polimerlerin Zincirlerindeki Dallanmaya Göre Sınıflandırılması.....	21
2.3.2.4 Polimerleri Oluşturan Monomere Göre Sınıflandırılması.....	22
2.3.3 Polimerlerin Sentez Yöntemlerine Göre Sınıflandırılması.....	22
2.3.4 Polimerlerin Isı Ve Çözücüye Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırılması.....	25
2.3.5 Polimerlerin Fiziksel Durumlarına Göre Sınıflandırılması.....	25
2.3.6 Polimerlerin Mekanik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	25
3. POLİMERİZASYON.....	29
3.1 Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sınıflandırılması.....	29
3.1.1 Polimerizasyon Reaksiyonlarının Mekanizmasına Göre Sınıflandırma.....	29
3.1.2 Stokiyometriye Göre Sınıflandırma.....	33
3.1.3 Çoğalan Taneciklerin Yapısına Göre Sınıflandırma.....	35
3.1.4 Başlama Yöntemine Göre Sınıflandırma.....	35
3.1.5 Reaksiyon Ortamına Göre Sınıflandırma.....	35
3.1.6 Ürün Yapısına Göre Sınıflandırma.....	43
3.1.7 Reaksiyona Giren Maddelerin Yapısına Göre Sınıflandırma.....	43
3.2 Polimerizasyon İşlemleri (Prosesler).....	43
3.2.1 Yığın İşlemi.....	43
3.2.2 Yarı Yığın (veya Yarı Sürekli) İşlemi.....	44
3.2.3 Sürekli İşlem.....	44

4.	POLİESTERLER.....	45
4.1	Tarihçesi.....	45
4.2	Poliesterlerin Özellikleri.....	45
4.2.1	Lineer Asiklik Poliesterler.....	45
4.2.2	Halka İçeren Poliesterler.....	46
4.2.3	Doymamış Poliester Reçineleri.....	49
4.3	Önemli Ticari Teraftalat Poliesterleri.....	50
4.3.1	Gelişme Safhası.....	50
4.3.2	Kimyasal Yapıları.....	51
4.3.3	Isısal Bozunumları.....	52
4.4	Poliester Sentez Yöntemleri.....	53
4.5	Teraftalat Poliester Üretim Prosesleri.....	54
4.5.1	Ester Değişim Prosesi.....	55
4.5.2	Doğrudan Esterleşme Prosesi.....	57
5.	SUDA-ÇÖZÜNEBİLİR POLİMERLER.....	59
5.1	Suda-Çözünebilir Polimerlerin Sınıflandırılması.....	59
5.1.1	Suda-Çözünebilir Polimerlerin Çözünürlüğe Göre Sınıflandırılması.....	59
5.1.2	Suda-Çözünebilir Polimerlerin Hidrofilik Gruplarına Göre Sınıflandırılması.....	60
5.1.2.1	Non-İyonik Suda-Çözünebilir Polimerler.....	61
5.1.2.2	Anyonik Suda-Çözünebilir Polimerler.....	63
5.1.2.3	Katyonik Suda-Çözünebilir Polimerler.....	65
5.1.3	Suda-Çözünebilir Polimerlerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması.....	67
5.2	Önemli Suda-Çözünebilir Polimerler.....	67
5.3	Suda Çözünebilir Poliesterler.....	71
5.4	Polimerlerin Sülfonlanması.....	72
6.	DENEYSEL KISIM.....	74
6.1	Kimyasal Maddeler.....	74
6.2	Kullanılan Aletler.....	75
6.3	Deneysel Yöntemler.....	75
6.3.1	Glikoliz Reaksiyonu.....	75
6.3.2	Sülfonlanma Reaksiyonu.....	76
6.3.3	Suda Çözünen PET'in Sentezi.....	78
6.4	Karakterizasyonlar.....	81
6.4.1	PET Numunesinin Karakterizasyonu.....	81
6.4.1.1	Molekül Ağırlığı.....	81
6.4.2	Glikoliz Numunelerinin Karakterizasyonu.....	81
6.4.2.1	Erime Noktası.....	81
6.4.2.2	Asit Sayısı.....	81
6.4.2.3	Hidroksil Sayısı.....	82
6.4.2.4	Molekül Ağırlığı.....	83
6.4.3	Sülfonlanan Numunelerin Karakterizasyonu.....	84
6.4.4	Suda Çözünebilir PET'in Karakterizasyonu.....	85
6.4.4.1	Yapı Tayini.....	86
6.4.4.2	Molekül Ağırlığı.....	89

6.4.4.3	Çözünürlük.....	89
6.4.4.4	Yüzey Gerilimi.....	89
6.4.4.5.	Viskozite.....	89
6.4.4.6 .	İyon Değiştirme Kapasitesi.....	89
6.4.4.7.	Süstitüsyon Derecesi.....	90
7.	SONUÇLAR.....	91
	KAYNAKLAR.....	93
	ÖZGEÇMİŞ.....	95



## SİMGE LİSTESİ

$\alpha$	Mark-Houwink sabiti
$D_p$	Polimerizasyon derecesi
$DP_n$	Polimerizasyon derecesi sayı ortalaması
$K$	Mark-Houwink sabiti
$M_p$	Polietilenin mol kütlesi
$M_V$	Polimerin viskozite-ortalama molekül ağırlığı
$M_A$	Molekül Ağırlığı
$n$	Yinelenen birim
$N_A$	Avagadro sayısı
$N_{HCl}$	HCl asitin 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

4G	1,4-Butandiol
ABS	Poli(akrilonitril-ko-butadien-ko-stiren)
AIBN	2,2 - azobisisobütironitril
AYPE	Alçak yoğunluklu Polietilen
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
CMC	Sodyum Karboksi Metil Selüloz
DMA	(2-(dimetil amino) etil metakrilat)
DMT	Dimetil teraftalat
DNA	Deoksiribonükleik asit
DOP	Dioktil ftalat
EC	Etil Selüloz
EG	Etilen glikol
EHEC	Etil Hidroksi Etil Selüloz
EPDM	Poli(etilen-ko-propilen-ko-dien) elastomeri
HBMC	Hidroksi Bütil Metil Selüloz
HEC	Hidroksi Etil Selüloz
HEMC	Hidroksi Etil Metil Selüloz
HOGOHO	Polieter makrodiol
HPC	Hidroksi Propil Selüloz
IR	Kızılötesi (Infra Red)
IUPAC	Uluslar arası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
MC	Metil Selüloz
m-SEBS	Maleatlanmış Poli(stiren-b-(etilen-ko-butilen)-b-stiren
P2VP	Poli(2-vinil piridin)
P4VP	Poli(4-vinil piridin)
PAA	Poli(akrilik asit)
PBT	Poli(butilen-ko-teraftalat)
PDMA	Poli(2-(dimetil amino) etil metakrilat)
PEG	Poli(etilen glikol)
PEI	Poli(etilenimin)
PEM	Proton değiştirici membran (proton exchange membrane)
PEO	Poli(etilen oksit)
PET	Poli(etilen-ko-teraftalat)
PET-EG	Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın etilen glikol ile glikolizlenmiş numuneleri
PMAA	Poli(metakrilik asit)
PNVP	Poli(N-vinil pirrolidon)
PNiPAM	Poli(N-izopropil akrilamid)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PSSA	Poli(4-stiren sülfonik asit)
PVA	Poli(vinil alkol)
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
SIPE	Dietilen glikol 5-sülfoizoftalat sodyum tuzu

SEBS	Poli(stiren-b-(etilen-ko-butilen)-b-stiren
TFAA	Trifluoroasetik asit
THF	Tetrahidrofurana
YYPE	Yüksek yoğunluklu Polietilen



Şekil 2.1	Etilenin polimerizasyonu.....	2
Şekil 2.2	Polietilenin yinelen birimi (mer).....	3
Şekil 2.3	Politetrafloroetilen ve poli(metil metakrilat)'ın yinelenen birimleri.....	4
Şekil 2.4	Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri.....	4
Şekil 2.5	Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisine uygun zigzag dizilişi.....	5
Şekil 2.6	Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar.....	6
Şekil 2.7	Polistiren, poli(vinilklorür), polipropilenin gösterimi.....	7
Şekil 2.8	Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri.....	7
Şekil 2.9	Dallanmış polietilen.....	8
Şekil 2.10	Polietilen örneği.....	9
Şekil 2.11	ABD'de 1975–1985 yılları arasında polimer üretimi.....	13
Şekil 2.12	İnorganik bir polimer: alumina silikat.....	19
Şekil 2.13	Organo-metalik bir polimer: polisiloksan.....	20
Şekil 2.14	Kopolimerlerin farklı konfigürasyonları.....	20
Şekil 2.15	Graft kopolimer örneğinin gösterimi.....	21
Şekil 2.16	Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin gösterimi.....	21
Şekil 2.17	Polimerleri oluşturan monomerlerin kimyasal adına göre polimerin adlandırılması.....	22
Şekil 2.18	Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması.....	23
Şekil 2.19	Vinil monomerlerinin benzoil peroksit ile polimerizasyonu.....	24
Şekil 2.20	Elastomer, yumuşak plastik, sert plastik ve fiber örneklerinin gerilme-gevşeme eğrileri.....	26
Şekil 3.1	Zincir-polimerizasyonu.....	31
Şekil 3.2	Zincir-reaksiyonu polimerizasyonunun şematik olarak tanımlanması.....	32
Şekil 3.3	Basamaklı-reaksiyon polimerizasyonunun şematik olarak tanımlanması.....	33
Şekil 4.1	Lineer asiklik poliesterlerin genel yapı formülleri.....	45
Şekil 4.2	PET'in kimyasal yapısı.....	51
Şekil 4.3	PET içindeki siklik oligomerik yapılar.....	52
Şekil 4.4	PET'in ısısız bozunumu.....	53
Şekil 4.5	Poliester sentez prosesleri.....	54
Şekil 4.6	Ester değişim prosesi ile PET üretimi.....	56
Şekil 4.7	Doğrudan esterleşme prosesi ile PET üretimi.....	58
Şekil 5.1	Polimerik yapılarda suda çözünürlüğü sağlayan tipik fonksiyonel gruplardan bazıları.....	60
Şekil 5.2	Bazı non-iyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları.....	61
Şekil 5.3	Poli(vinil alkol)ün poli(vinil asetat) yoluyla sentezi.....	61
Şekil 5.4	Bazı anyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları.....	64
Şekil 5.5	Bazı katyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları.....	65
Şekil 5.6	Ön amin monomeri kullanarak poli(vinil amin)'in sentezi.....	67
Şekil 6.1	PET'in etilen glikol ile glikolizi.....	76
Şekil 6.2	PET-EG'nin sülfonlandırılması.....	77
Şekil 6.3	SIP'ten etilen glikol ile SIPE eldesi.....	78
Şekil 6.4	Suda Çözünebilir PET'in polikondenzasyon ile eldesi.....	80
Şekil 6.5	SIP'in FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 6.6	SIPE'nin FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 6.7	Suda Çözünebilir PET'in FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 6.8	PET'in FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 6.9	Bishidroksietilteraftalat'ın kimyasal yapısı.....	91

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	1975–1985 Döneminde ABD’de çeşitli polimerlerin üretim kapasiteleri ve yıllık ortalama büyüme hızları.....	14
Çizelge 2.2	1995–1999 Yılları arasında Türkiye’de kişi başına düşen yıllık plastik tüketimi.....	15
Çizelge 2.3	Bazı ülkelerde 1999 yılı için kişi başına plastik tüketimi.....	16
Çizelge 2.4	Polimerlerin tarihsel gelişim süreçleri.....	17
Çizelge 2.5	Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması.....	18
Çizelge 3.1	Bazı kondenzasyon polimerleri.....	34
Çizelge 3.2	Polimerizasyon yöntemleri ve özellikleri.....	41
Çizelge 3.3	Sanayide uygulanan polimerizasyon yöntemleri.....	42
Çizelge 4.1	Homolog tekrarlanan üniteye sahip halka içeren poliestерlerin erime sıcaklıkları.....	48
Çizelge 4.2	PET’in fiziksel özellikleri.....	51
Çizelge 6.1	Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.....	84

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, çevre dostu olmaları sebebiyle son yıllarda hem endüstriyel hem de akademik çevrelerden artan bir ilgiye matuf olan suda çözünebilir polimer ailesinin yeni bir ferdi olan suda çözünebilir Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın sentezlendi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Bu tezde, deneysel kısımda yapılan çalışmaların daha iyi anlaşılabilmesi için öncelikle, polimerler, polimerizasyon, poliesterler, suda çözünebilir polimerler ve polimerlerin sülfonlanması ile ilgili bilgiler verildi ve daha önce yapılan çalışmalara değinildi.

Uzun ve zorlu bu ilk çalışmamda bilgisi ile bana yol gösteren, karşılaştığım zorluklarda cesaretimi yitirmememi sağlayan değerli hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM Beyefendiye,

Bu tezin meydana gelmesinde yine çok büyük emekleri olan, bilgisi ile bana yeni ufuklar açan, karşılaştığım zorlukları aşmam için her zaman parlak öneriler vermiş olan değerli hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR Beyefendiye,

Başta Doç. Dr. Ayfer SARAÇ Hanımefendi, Yrd. Doç Dr. Meral AYDIN Hanımefendi ve mesai arkadaşlarım Araş. Gör. Feyza KARASU, Araş. Gör. Demet KARACA, Araş. Gör. Hale BERBER, Araş. Gör. Sevnur KESKİN, Araş. Gör. Dolunay ŞAKAR olmak üzere tüm Fizikokimya ailesine gerek laboratuvar çalışmalarımnda gerekse tezimin diğer aşamalarında gösterdikleri yardım, özveri, destek ve anlayışlarından ötürü,

Aynı odayı ve dolayısıyla çoğu zaman aynı hayatı paylaştığım maddi ve manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim, kardeş Anabilim dalımız Anorganik ailesinin güzel insanları, mesai arkadaşından öte dost ve abilerim Araş. Gör. Ali ERDOĞMUŞ, Araş. Gör. Bahadır KESKİN ve Araş. Gör. İbrahim ERDEN'e,

Tezim ile ilgili ölçümleri almamda ve sayamayacağım bir çok konuda bana yardımları dokunan sayın Teknisyen Karabey EROĞLU'na,

Mensubu olmaktan gurur duyduğum Kimya Bölümü ailesine de beni aralarına kabul ettikleri için,

**SONSUZ TEŞEKKÜRLERİMİ SUNARIM.**

Sevgili ailem yaşadığınız zorluklar ve badirelere rağmen her zaman yanımda olduğunuz, yeni bir aile kurmamda gösterdiğiniz özveriniz, desteğiniz, güveniniz ve en önemlisi sevginiz için sizlere minnettarım, sizi çok seviyorum.

Ve Sevgili eşim, beraber kurduğumuz ailenin, hayatın bu en önemli zamanlarında gösterdiğin, büyük fedakarlıklar, özveriler, desteğin ve sevgin için sana minnettarım, seni çok seviyorum.

## ÖZET

Suda çözünebilir Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın (PET) sentezinde, önce Poli(etilen-ko-teraftalat) etilen glikol ile uygun koşullarda glikolize uğratıldı. Elde edilen glikoliz numuneleri (PET-EG), dietilen glikol 5-sülfo izoftalat sodyum tuzu (SIPE) ile polikondenzasyona sokuldu. Polimer ana zincirine giren dietilen glikol 5-sülfo izoftalat sodyum tuzunun yapısında bulunan  $-SO_3Na$  grubu sayesinde, polimer suda çözünebilir hale geldi. Sentezlenen suda çözünebilir Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın molekül ağırlığı, viskozitesi, yüzey gerilimi ve çözünürlük özellikleri tayin edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Suda çözünebilir poliester, suda çözünebilir Poli(etilen-ko-teraftalat), polimerlerin sülfonlanması, polikondenzasyon.



## ABSTRACT

In the synthesis of water soluble Poly(ethylene-ko-teraphthalate)(PET), firstly Poly(ethylene-ko-teraphthalate)(PET) glycolized by ethylene glycol. Then glycolized samples of Poly(ethylene-ko-teraphthalate) and diethylene glycol 5-sulfoisophthalate sodium salt polymerized via polycondensation. Due to  $-\text{SO}_3\text{Na}$  group of diethylene glycol 5-sülfoisophthalate sodium salt, polymer that obtained via polycondensation become a water soluble polymer. Molecular weight, viscosity, surface tension and solution properties of water soluble Poly(ethylene-ko-teraphthalate) determined.

**Keywords:** Water soluble polyester, water soluble poly(ethylene-ko-teraphthalate), polymer sulfonation, polycondensation.



## 1. GİRİŞ

Suda çözünebilir polimerler, endüstride yoğun bir kullanım alanına sahiptir. Su bazlı sistemlerin çevre dostu olmaları bu kullanım alanlarını gün geçtikçe daha da arttırmaktadır. Suda çözünebilir polimerlerin kaynaklarına göre doğal, yarı sentetik ve sentetik olarak üç grupta incelemek mümkündür. Doğal suda çözünebilir polimerler çok eski zamanlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Bu doğal suda çözünebilir polimerlerin değişik işlemlerle daha üstün özellikler kazandırılmış halleri olan yarı sentetik suda çözünebilir polimerler de uzun süredir kullanılmakta, özellikleri ve elde edilme yöntemleri bilinmektedir. Suda çözünebilir polimerlerin son halkasını teşkil eden sentetik suda çözünebilir polimerlerin üzerinde çalışmalar devam etmekte ve önemleri her geçen gün daha da artmaktadır. Polimerler, iyonik, polar ve/veya hidrojen bağı etkileşimleri sebebiyle, suyun varlığında hidrate olabilecek polar ve/veya yüklü gruplara (hidroksil, amin, amid, ve karboksilli asit v.b) sahip olmasına bağlı olarak suda çözünebilir özellik kazanmaktadırlar. Suda çözünebilir özelliğe sahip olmayan polimerler bu tip fonksiyonlu grupların yapılarına eklenmesi ile bu özelliği kazanabilirler.

Sülfonlama yoluyla polimer yapısına  $-SO_3Na$  grubunun eklenmesi, polimere suda çözünme özelliği kazandırabilir. Polimerlerin sülfonlanması, gerek suda çözünebilir polimerlerin gerek proton değiştirici membran (PEM) elde edilmesi için uygulanan bir yöntemdir.

Poli(etilen-ko-teraftalat) (PET), II. Dünya Savaşı yıllarında keşfedilmiş ve 1950'lerden beri hayatın bir çok alanında kendine yer bulmuş bir poliesterdir. PET, fotoğraflardan video kasetlerine, elektrik izolasyonundan yüzey kaplayıcı levhalara, dekorasyon ürünlerinden ambalaj malzemelerine ve en önemlisi de fiber üretimine uzanan bir uygulama alanına sahiptir.

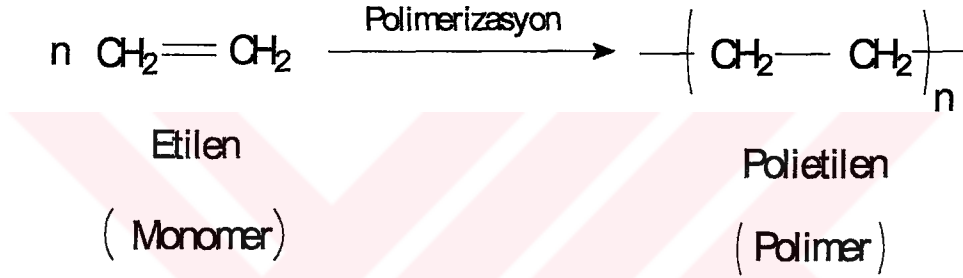
Bu çalışmada, suda çözünebilir Poli(etilen-ko-teraftalat) sentezi, PET'in glikoliz numuneleri ile dietilen glikol 5-sülfoizoftalat sodyum tuzunun (SIPE) polikondenzasyonu yoluyla gerçekleştirildi. Suda çözünebilir PET'in molekül ağırlığı, viskozite, yüzey gerilim değerleri ve çözünürlük özellikleri incelendi.

## 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).

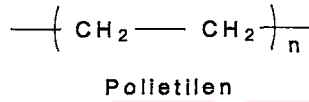
Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil endüstri ve fizik mühendisliği 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, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine

uygulanmasındaki güçlüktür. 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).



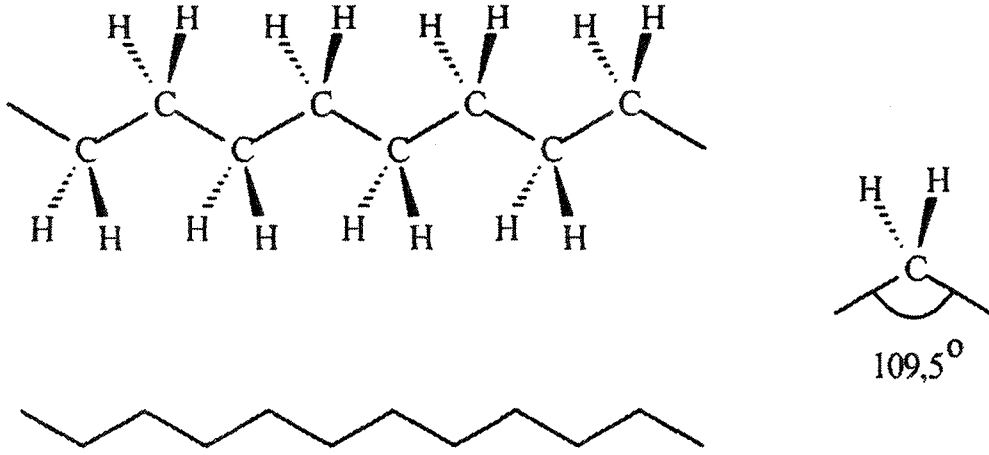
Şekil 2.2 Polietilenin yinelen birimi (mer) (Saçak, 2002).

Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Polietilenin yinelen biriminin yapısı, küçük moleküllü maddelerin yapılarına benzer şekilde  $\text{—CH}_2\text{—}$  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  $\text{—CH}_2\text{—}$  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 sezinlenir ( 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 2.5 Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisine uygun zigzag dizilişi. Her bir karbon atomu  $sp^3$  hibritleşmesi yapar (Saçak, 2002).

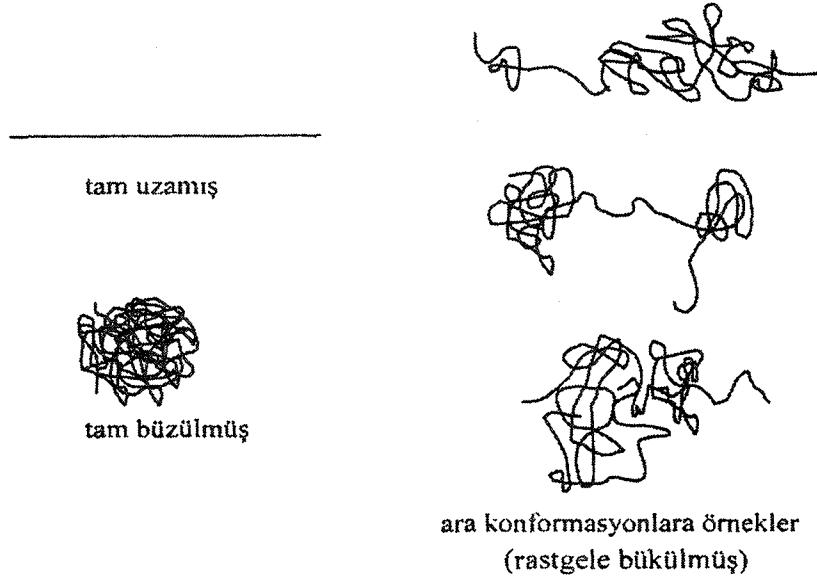
Düzgün dörtyüzlü geometrisinde, karbon-karbon bağı uzunluğu 0,154 nm kadardır. Zigzag dizilimde iki karbon arasındaki uzaklığın bir doğru üzerine izdüşümü yaklaşık 0,126 nm'ye düşer. Bu veriden, on karbon atomu ve dokuz karbon-karbon bağı bulunan dekan molekülünün tam uzamış haldeki boyunun 1,134 nm olduğu hesaplanır. 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 koşullara 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 bulunabilirler de, genelde, yukarıda değinilen iki uç konformasyon arasındaki geometrilere ( *rasgele*

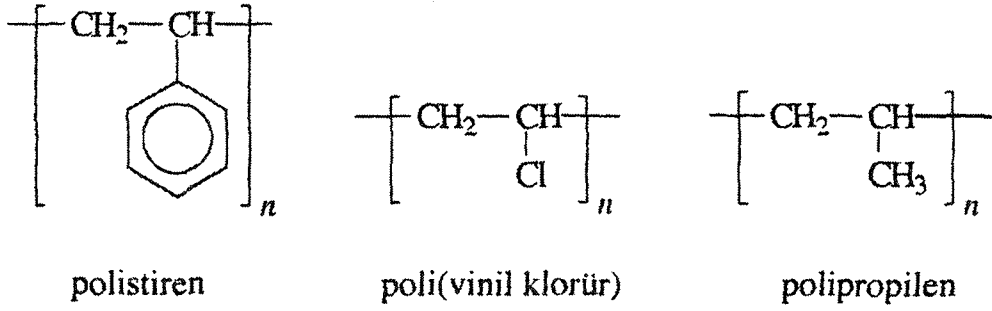
*bükülmüş*). Şekil 2.6'da polimer zincirlerinin tam bükülmüş, tam uzamış ve ara konformasyonlarına örnekler verilmiştir ( Saçak, 2002).



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).

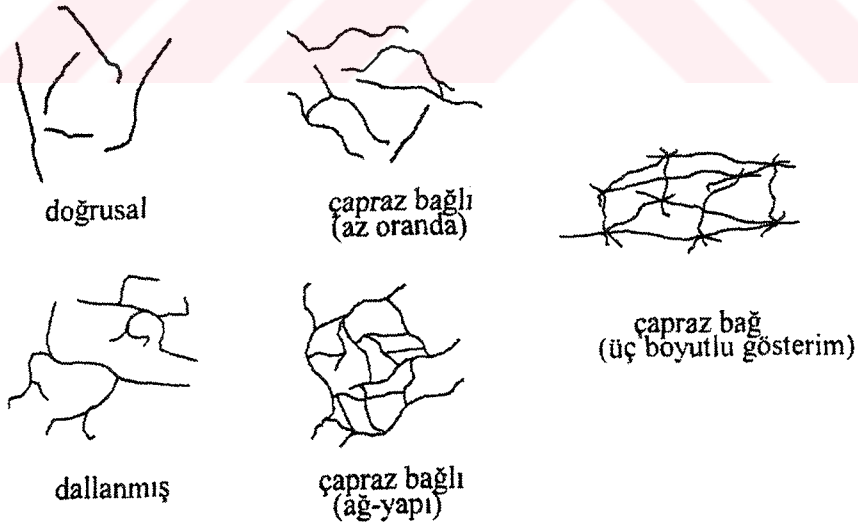
Polietilen ve politetrafloroetilen örneklerinde olduğu gibi yan grupları benzer polimer sayısı fazla değildir, çoğu polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Hidrojenle birlikte polistirende fenil, poli(vinilklorür)de klor, polipropilende metil yan grupları vardır (Şekil 2.7). Polimerlerin 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).

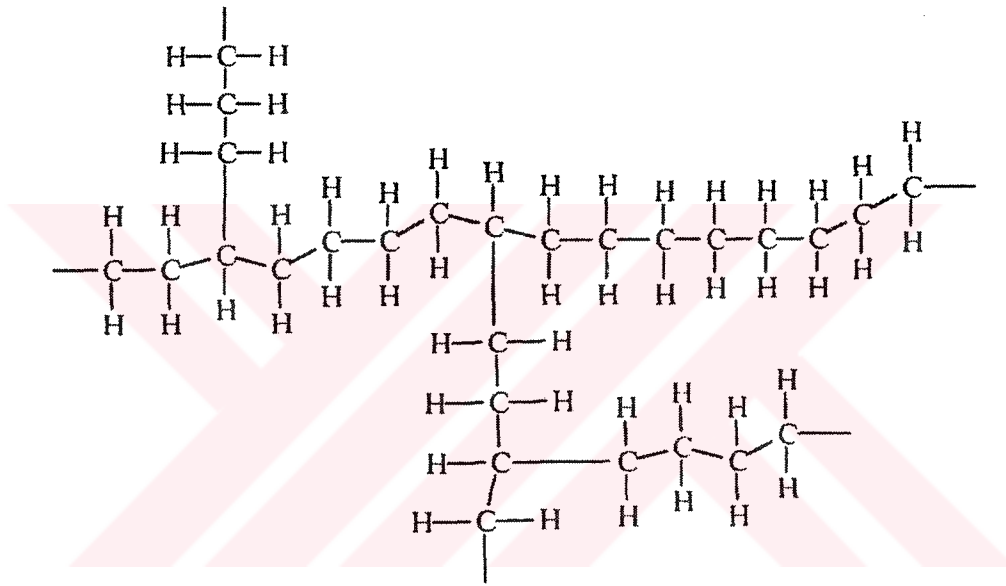
Bazı polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır (dallanmış polimer). Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde ayrıca başka dallarda bulunabilir (Şekil 2.8). Yan gruplar, yan dal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



Şekil 2.8 Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri. Ağ yapılı polimerler erimez ve çözünmezler ( Saçak, 2002).

Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinden farklıdır. Kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerinden ayrılırlar ( Saçak, 2002).

Yüksek basınçlarda üretilen polietilen (yüksek basınç polietileni, alçak yoğunluklu polietilen, AYPE) zincirleri dallanmıştır. Yan dalların engellemesi nedeniyle polimer zincirleri birbirlerine fazlaca yaklaşamaz ve polimerin yoğunluğu  $0,920 \text{ g/cm}^3$  gibi düşük düzeyde kalır (yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluğu:  $0,970 \text{ g/cm}^3$  dir). Aşağıda dallanmış polietilenin zincir yapısı görülmektedir (Şekil 2.9) ( Saçak, 2002).



dallanmış polietilen

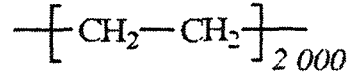
Şekil 2.9 Dallanmış polietilen ( Saçak, 2002).

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  $\text{g mol}^{-1}$  dır ( 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 örnekle aynı olacaktır ( $M_p = 56\ 000$ ) ( Saçak, 2002).

Polimerlerin mol kütlesinin 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 kullanımını 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, Perlön 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. İşlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sayılabilir. Bu ve diğer dezavantajları nedeniyle doğal gelişmenin sayısal olarak örneklendirilmesi için 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).

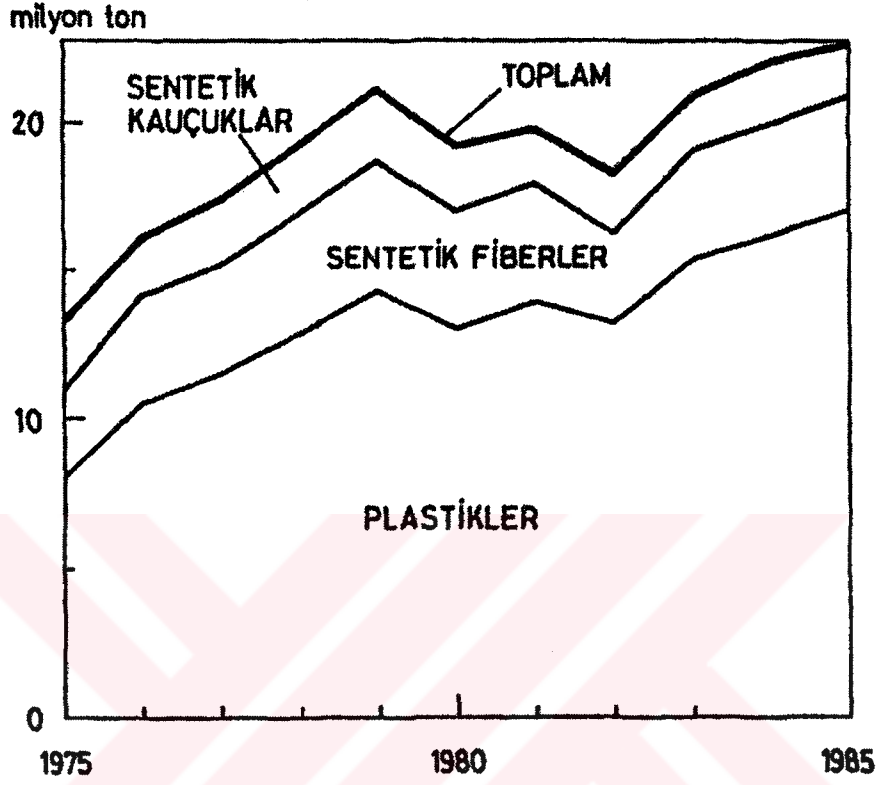
1952'de, Almanya'da Max Planck enstitüsü araştırmacılarından K. Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçla polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Ziegler ve İtalyan Giulio Natta stereospesifik polimerizasyonu diğer olefinlere de uygulamışlardır. 1953'de 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).

Sonraki yıllarda stiren - bütadien kauçuğu, poli(vinil klorür) ve polietilen kullanımı ve buna paralel olarak, üretimi hızla artmıştır. 1960'da yalnız bu üç polimerin üretimi yarım milyon ton değerini aşmıştır (Pişkin, 1987).

Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip polilimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütillereftalat, polieterketon, polifenil, v.b. gibi önemli plastikler geliştirilmiştir. 1979'da ABD'de plastik üretimi 19 milyon ton/yıl değerini aşarak 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 örneklemek 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).

Çizelge 2.1'de ise bu üç grupta yer alan bazı önemli polimerlerin 1975 ve 1985 üretim kapasiteleri sunulmuştur (Pişkin, 1987).

Çizelge 2.1 1975–1985 Döneminde ABD’de çeşitli polimerlerin üretim kapasiteleri ve yıllık ortalama büyüme hızları (Pişkin, 1987).

			1975 (Bin Ton)	1985 (Bin Ton)	Büyüme Hızı %
PLASTİKLER	Termosetler	Fenolik Reçineler	475,65	1186,86	9,6
		Üre Reçineleri	312,57	548,13	5,8
		Doymuş Poliesterler	375,99	552,66	3,9
		Epoksitler	144,96	176,67	6,9
		Melamin Reçineleri	77,01	86,07	5,3
	Termoplastikler	Düşük Yoğunluklu Polietilen	2174,22	4027,17	6,5
		Yüksek Yoğunluklu Polietilen	1118,91	3021,51	6,5
		PVC ve Kopolimerleri	2477,91	3066,81	6,4
		Polistiren	1204,98	1834,65	4,3
		Polipropilen	860,7	2328,42	10,5
SENTETİK FİBERLER	Selülozikler	Rayon	199,32	176,67	-1,1
		Asetat	140,43	95,18	-4,1
	Selülozik Olmayanlar	Poliesterler	1359,00	1513,02	1,1
		Naylon	842,58	1060,02	2,4
		Olefin	226,50	557,19	9,5
		Akrilik	240,09	285,39	1,9
SENTETİK KAUÇUKLAR	Stiren-Bütadien	1,18	0,81	-3,7	
	Polibütadien	0,29	0,33	1,3	
	Etilen-Propilen	0,08	0,22	9,9	
	Nitril	0,06	0,06	0,0	
	Diğerleri	0,33	0,50	4,2	

Dikkat edileceği gibi son on yılda başta polipropilen ve yüksek yoğunluklu polietilen olmak üzere termoplastiklerde önemli bir artış olmuştur. Sentetik fiberlerde toplam üretimde yılda %2 civarında bir artış gözlenmektedir. Selülozik fiberlerdeki azalmaya karşın bu artış, başta olefinler olmak üzere Nylon ve poliester fiberlerdeki artışın sonucudur. Sentetik kauçuklar polimerlerin hasta grubudur. Son on yılda stiren-bütadien kauçuğunun üretimindeki yılda ortalama %3,7'ye varan azalma, toplam sentetik kauçuk üretiminde yılda ortalama 0,2 azalmaya yol açmıştır. Polimer üretiminde toplam değerlere bakıldığında 1975–1985 döneminde ABD'de bu üç grup polimer üretiminin 1,5 milyon tondan, 2,5 milyon ton değerine ulaştığı görülmektedir (Pişkin, 1987).

Çizelge 2.2'de ise yıllara göre Türkiye'de kişi başına toplam plastik tüketim miktarları sıralanmıştır. Türkiye'de kişi başına plastik tüketimi 1995 ile 1998 yılları arasında yıllık 2,5-3 kg.'lık artış gösterirken 1999 yılında bu artış 1 kg. kadar azalmıştır (Saçak, 2002).

Çizelge 2.2 1995–1999 Yılları arasında Türkiye'de kişi başına düşen yıllık plastik tüketimi (Saçak, 2002).

YILLAR	TÜKETİM (kg/kişi)
1995	15,7
1996	17,5
1997	20,6
1998	23,9
1999	24,3

Çizelge 2.3 de bazı ülkelerde 1999 yılı için kişi başına plastik tüketimi (kg/kişi) verilmiştir. Çizelgede plastik malzemelerin yapımında ağırlıklı olarak kullanılan alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), poli(vinil klorür) (PVC), polipropilen (PP) ve polistiren (PS) polimerlerinin tüketimlerine yer verilmiştir. Türkiye'de kişi başına plastik tüketimi, Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve Batı Avrupa ülkeleri gibi çoğu ülkenin gerisindedir (Saçak, 2002).

Çizelge 2.3 Bazı ülkelerde 1999 yılı için kişi başına plastik tüketimi (kg/kişi) (Saçak, 2002).

ÜLKE	AYPE	YYPE	PVC	PP	PS	Diğerleri	TOPLAM
ABD	24,5	22,6	21,8	21,6	9,1	2,3	101,9
Kanada	25,2	18,1	13,8	21,1	6,7	2,1	87,0
Batı Avrupa	17,8	11,5	17,8	14,4	5,9	1,9	69,4
Malezya	9,0	6,6	9,8	4,9	6,4	4,4	41,1
Macaristan	10,2	6,5	9,6	8,9	5,3	0,2	40,7
Bulgaristan	5,7	1,1	6,2	9,2	3,5	0,1	25,9
TÜRKİYE	5,7	2,4	7,1	6,1	2,6	0,5	24,3
Polonya	5,7	3,8	3,9	6,6	11,3	0,1	21,4
Brezilya	4,2	3,8	3,7	3,8	1,5	0,3	17,2
Çin	2,7	1,7	2,6	2,4	1,5	1,1	11,9
Romanya	1,7	0,9	0,7	1,3	0,6	0,0	5,3
Hindistan	0,5	0,7	0,8	0,9	0,2	0,1	3,1

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 kullanılan polimerler, daha üstün hale getirilerek, istenilen özelliklere ve yeni kullanım alanlarına kavuşacaklardır.

Çizelge 2.4 'de yukarıda ayrıntıları verilen 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 selülöidi 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
<b>1930</b>	<b><i>Polimerlerin varlığının kabulü</i></b>
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 Selüloz ve türevleri Nişasta Agaroz Doğal Kauçuk v.b.	Polietilen Polipropilen Poli(etilen tereftalat) Polistiren Poli(vinil klorür) v.b.	Rejenere Selüloz ve türevleri Modifiye Nişasta 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).

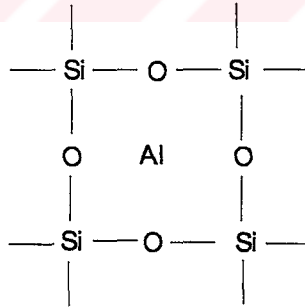
Polimerlerin kimyasal bileşimlerine göre incelerken de alt kategorilere ayırmak bu sınıflandırmanın daha sağlıklı yapılmasını sağlayacaktır.

### 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).

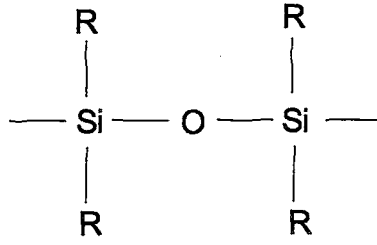
Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içerirler. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamaz. Kararlı 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 ısı 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).

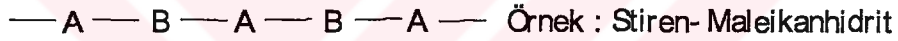


Şekil 2.13 Organo-metalik bir polimer: polisiloksan ( R: alkil grubu) (Pişkin, 1987).

### 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).

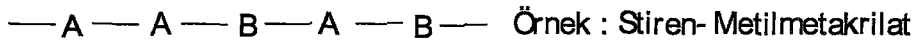
Ⓐ) Ardışık :



Ⓑ) Blok :



Ⓒ) Gelişigüzel :



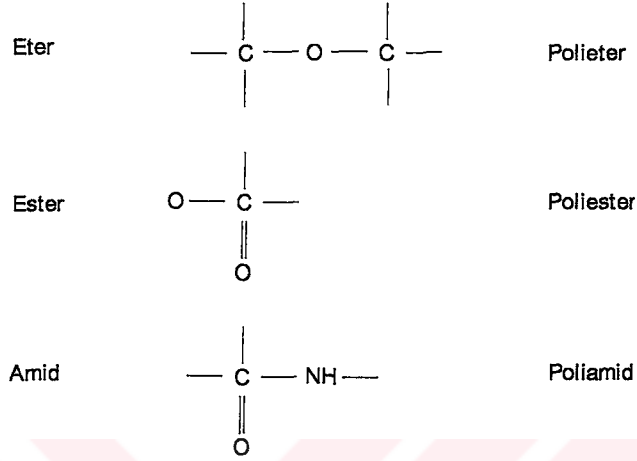
Şekil 2.14 Kopolimerlerin farklı konfigürasyonları (Pişkin, 1987).

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



### 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).

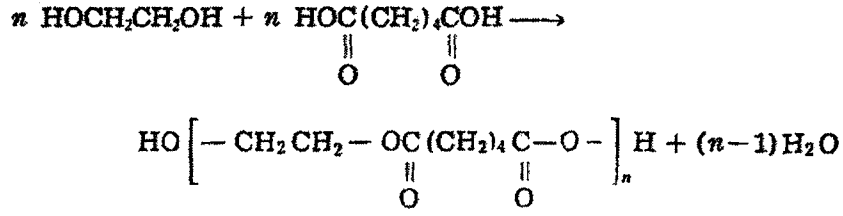


Şekil 2.17 Polimerleri oluşturan monomerlerin kimyasal adına göre polimerin adlandırılması (Pişkin, 1987).

### 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).

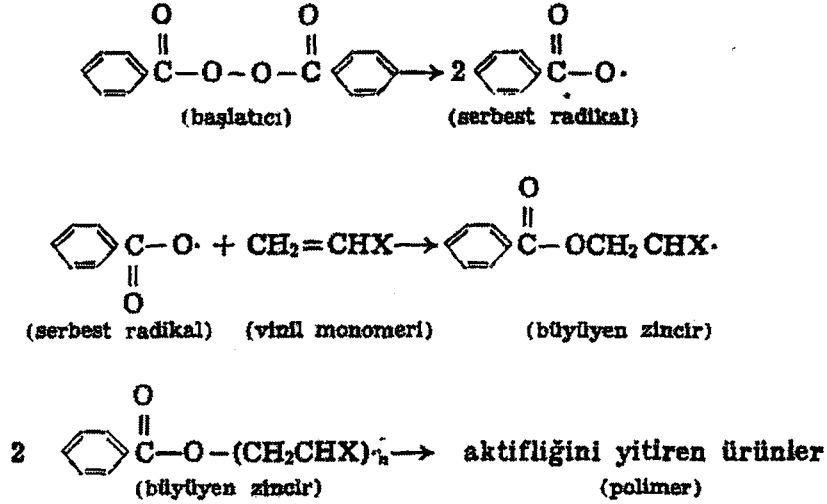
*Kondensasyon Polimerleri* kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak 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,
- 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).

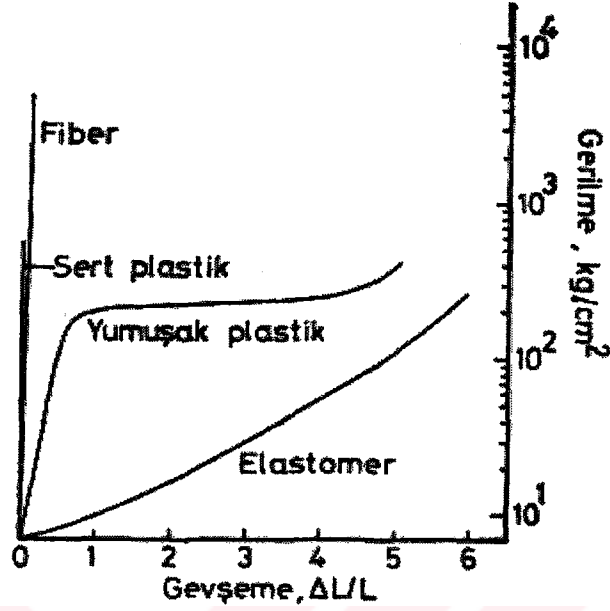
### 2.3.5 Polimerlerin Fiziksel Durumlarına Göre Sınıflandırılması

Polimerler fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin “amorf”, “kristalin”, “yarı kristalin” polimerlerden söz edilebilir. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbiri 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 değiştirmeğe 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, camsı 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. Uygulamaların çoğunda, sentetik polimerlerin üstün özellikleri (birçok durumda yetersizlikleri) bu tür maddelerin, hem kullanılma koşullarında ve hem de fabrikasyon sırasındaki mekanik özelliklerine dayanır (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).

Elastomer olarak bölümlenen polimerler, oldukça küçük gerilmelerle esnek bir uzama gösterir. Bu uzama, elastomer örneğinin başlangıçtaki boyunun 5-10 katına kadar tersinir olarak sağlanabilir (Baysal, 1994).

Belirli elastomer özellikleri gösterebilmesi için polimerin camsı geçiş sıcaklığının düşük ve tümü ile amorf olması gerekir. Ayrıca, polimer zincirlerinin çeşitli evinimleri kolayca yapabilmesi ve moleküller arası çekim kuvvetlerinin küçük olması zorunludur. Az miktarlardaki çapraz bağlar, esnekliğin tersinir olmasını sağlar. Doğal kauçuk (poliizopren)

tipik elastomer özellikleri gösterir: polimer ( $T_g$ :  $-73^\circ\text{C}$ ) amorf olup kolayca çapraz bağlanabilir. Doğal kauçuk gerildiği zaman başlangıç modülü düşüktür ( $<7 \text{ kg/cm}^2$ ). Gerilme ile zincirler uygulanan kuvvet doğrultusunda yönlendir ve bir miktar kristallenir. Böylece uzamaya karşı gittikçe artan bir direnç belirir. Uzama modülü, % 400 uzama için  $\sim 140 \text{ kg/cm}^2$ , % 500 uzama için ise  $\sim 210 \text{ kg/cm}^2$  değerlerine yükselir. Kopma noktasına erişilinceye kadar uzama tümü ile tersinirdir, bir başka deyişle örneğe uygulanan kuvvet kaldırılırsa, polimer başlangıçtaki boyunu alır. Yukarıda açıklandığı gibi yüksek modül, gerilme sırasında elastomerin kristallenmesi sonucu belirir. Öte yandan, elastomerde oluşan kristalin bölgelerin  $T_m$  erime noktası, gerilme kaldırıldığına elastomerin tersinir bir esneklikle başlangıçtaki durumuna dönebilmesi için, örneğin kullanıldığı sıcaklığın altında olmalıdır. Doğal kauçuğun camsı geçiş noktası düşük ( $T_g$ :  $14^\circ\text{C}$ ) olduğundan bu koşul kolayca sağlanmaktadır (Baysal, 1994).

Sentetik liflerin mekanik davranışları elastomerlerden büsbütün farklıdır. Bir polimerin lif (fiber) olarak kullanılabilmesi için, kristallik derecesinin çok yüksek olması, zincirleri arasında büyük çekim kuvvetleri bulunan polar gruplu moleküllerden oluşması gerekir. Nylon 66 olarak bilinen poli(hekzametilen adipat) tipik bir sentetik lifdir. Bu polimerin gerildiği zaman kristallik derecesi çok yüksektir. Zincirde bulunan amid grupları hidrojen bağları yaparak çok kuvvetli çekim kuvvetlerinin belirmesine yol açar. Polimerin gerilme ile uzaması küçük ( $<20\%$ ), kopma kuvveti ( $7\ 000 \text{ kg/cm}^2$ ) ve modülü ( $50\ 000 \text{ kg/cm}^2$ ) çok büyüktür. Polimerin camsı geçiş noktası  $T_g$ :  $265^\circ\text{C}$  olup, liflerden dokunan kumaşların temizleme ve ütöleme sırasında bozulmamasını sağlar (Baysal, 1994).

Öte yandan, erime noktası  $300^\circ\text{C}$ 'nin altında olduğundan eriyik halinde eğirip bükme kolaylığı bulunur ( $300^\circ\text{C}$ 'nin üstünde organik poliüre bozunabilir). Camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$ :  $53^\circ\text{C}$  olduğundan bu sentetik lif dokuma endüstrisi için elverişli bir polimerdir. Camsı geçiş sıcaklığı çok yüksek olursa, liflerin gerilmesi güçleşeceği gibi, ütöleme işlemi de zorlaşır. Camsı geçiş sıcaklığı çok düşük liflerden dokunan kumaşlar ise buruşuk olur (Baysal, 1994).

Sentetik plastiklerin mekanik davranışları elastomerler ile fiberler arasında yer alır. Plastikler çok çeşitli özellikler gösteren büyük bir polimer grubunu kapsar. Sert (rigid) ve yumuşak (flexible) plastiklerin mekaniksel davranışları oldukça farklıdır. Yumuşak plastiklere örnek olarak polietilen alınabilir. Bu polimerin kopma kuvveti  $250 \text{ kg/cm}^2$ , uzama modülü  $2\ 000 \text{ kg/cm}^2$ , kopma uzaması ise % 500'dür. Yumuşak polimerlerin kristallik oranı orta ile yüksek değerler arasında değişir;  $T_m$  ve  $T_g$  değerleri ise geniş bir bölgeyi kapsar. Polipropilen de

gevşek bir plastik verir. Gerilmemiş durumda plastiklik yüzdesi orta olan poli (hekzametilen adipat) yumuşak bir plastiktir. Yukarda belirtildiği gibi gerilme ile sağlam bir fibere dönüşür. Yumuşak plastiklerin kopma uzaması elastomerler kadar büyük olduğu halde, uzama tersinir değildir. Gerginlik kaldırıldığında esnek olmayan polimer örneği başlangıçtaki durumuna dönmez (Baysal, 1994).

Sert plastikler biçim değiştirmeye karşı büyük direnç gösterirler. Polistiren'in uzama modülü  $32\ 000\ \text{kg/cm}^2$ , kopma kuvveti  $500\ \text{kg/cm}^2$ , dolaylarındadır. Kopma uzaması ise % 3'den küçüktür. Sert zincirlerin oluşturduğu amorf polimerler sert plastikler verir. Polistirende, ana zincire bağlı büyük yan gruplar, camsı geçiş sıcaklığının yüksek ( $T_g:100^\circ\text{C}$ ) ve polimerin sert olmasını sağlar. Çapraz bağ oranı büyük olan polimerler de sert plastiklerin davranışlarını gösterir (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).

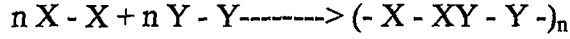
Zincir-reaksiyonu polimerizasyon reaksiyonları ise genel olarak dört grupta toplanabilir:

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).

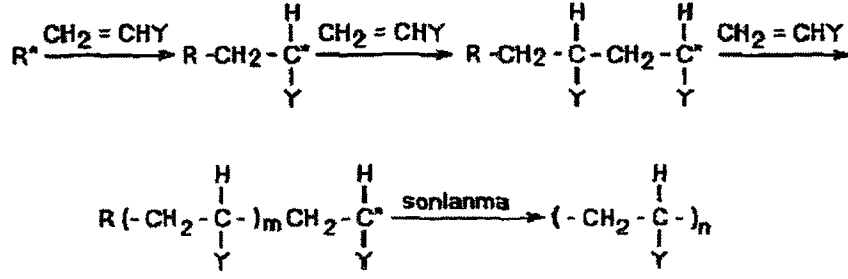
Basamaklı polimerizasyonda iki farklı bifonksiyonel monomer bulunur, bunların X ve Y grupları içerdikleri kabul edilirse, polimerizasyon aşağıdaki genel denklemle gösterilebilir.



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 moleküler 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).

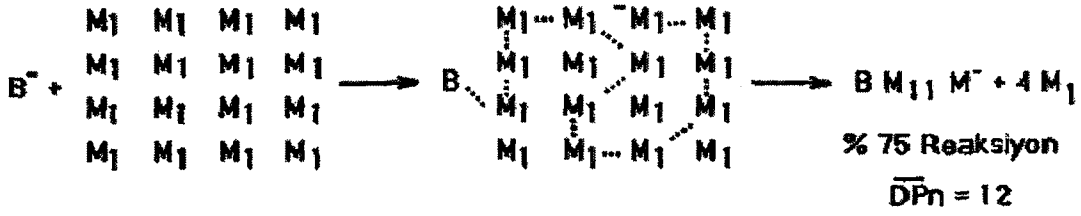
Reaktif merkezin herhangi bir sonlanma reaksiyonu ile bozulmasıyla polimer zincirinin büyümesi durur. Sonlanma reaksiyonlarının ilerleyişi, aktif merkezin bir radikal, bir anyon, bir katyon veya bir organometalik kompleksi olmasına bağlı olarak değişir. Yukarıdaki denklemde son üründe sadece tekrarlanan birim (yapı birimi) gösterilmiştir. 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).



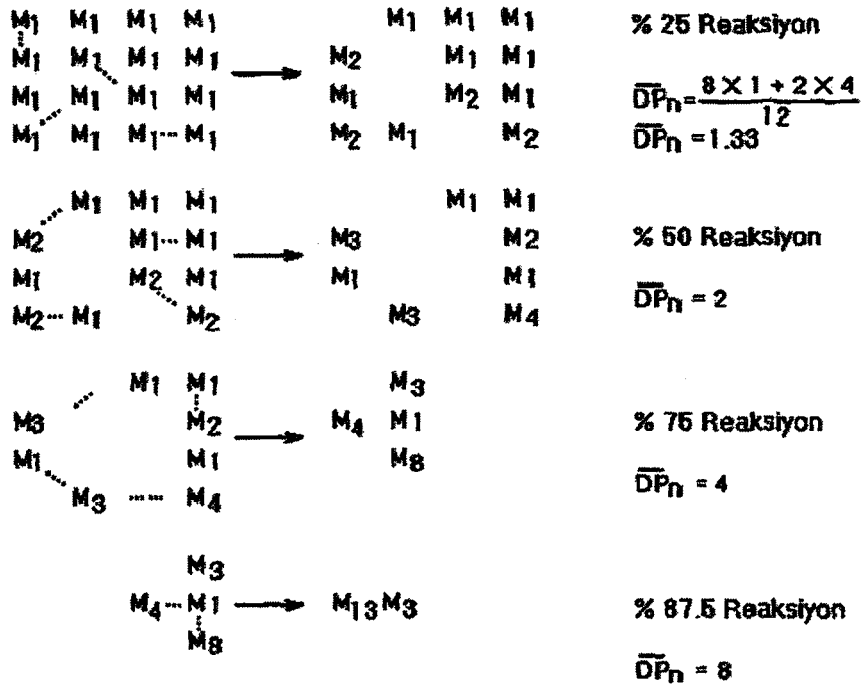
Şekil 3.2 Zincir-reaksiyonu polimerizasyonunun şematik olarak tanımlanması

(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 bir noktasında ürünlerdeki tüm moleküllerin polimerizasyon derecesi sayı-ortalaması  $DP_n$  ile gösterilmiştir.  $M_n$ 'nin alt sayıları o molekülün polimerizasyon derecesini gösterir; örneğin,  $M_1$  bir monomer,  $M_4$  bir 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 olarak 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 <sub>2</sub> O
Epoksi reçinesi	Epiklorhidrin + Bisfenol-A	HCl
Furan polimeri	Furfuril alkol	H <sub>2</sub> O
Poliasetal	Dialdehit + Dialkol	H <sub>2</sub> O
Poli(alkilen sülfür)	Alkil bromür + Potasyum-sülfür	KBr
Poliamid	Diasit + Diamin	H <sub>2</sub> O
Poliamin	Diamin + Dihalojen	HCl
Poliaminotriazol	Dinitril + Hidrazin	H <sub>2</sub>
Polianhidrit	Diasit	H <sub>2</sub> O
Polikarbonat	Diol + Fosgen	HCl
Polihidrazid	Fenil Diester + Dihidrazin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Poliimid	Tetrasit + Diamin	H <sub>2</sub> O
Polikinoksalin	Tetrakarbonil + Diamin	H <sub>2</sub> O
Polisakkarit	Monosakkarit	H <sub>2</sub> O
Polisülfür	Dihalojen + Polisülfür	Na <sub>2</sub> S <sub>x</sub>
Poliüre	Diamin + Fosgen	HCl
Protein	Diaminoasit	H <sub>2</sub> 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 stereopesifik 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).

Polimerlerin laboratuarda üretilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmalarla, monomer tiplerinin davranışları, reaksiyon mekanizmaları ve elde edilen polimerlerin özellikleri incelenir. Polimerlerin pek çoğu kütle polimerizasyonu (monomerin doğrudan polimere dönüştürülmesi) yöntemiyle üretilmektedir. Bu yöntemle, reaksiyon ısısının çok yüksek olması, yüksek erimiş hal viskozitesi ve polimerin istenilen son fiziksel hali gibi nedenler, araştırmacıları yukarıdaki diğer yöntemleri de geliştirmeye yöneltmiştir (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 ısını 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).

Poli(vinil klorür)de olduğu gibi, polimer monomerinde çözünmüyorsa reaksiyon sonunda monomer içinde katı halde polimer içeren bir çamur elde edilir. Bu durumda iki-kademeli bir işlem uygulanır. Birinci reaktörde dönüşüm %7–12 seviyesinde, ikinci reaktörde %80–85 seviyesinde tutulur. Düşük dönüşümlerde polimer çamuru hala akıcıdır. Polimer çökeltiler monomeri tutarak beraberce çökerler. %15–20 Dönüşümlerde, reaktörde monomer atmosferi içinde monomerle-şişmiş polimer bulunur. Karıştırıcılar büyük polimer kütlelerinin oluşmasını engeller. Çökelmiş polimer içine difüzyonlanmış olan aktif monomer polimerleşir, reaksiyona girmeyen monomer geri kazanılır (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 da 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 işlemini etkiler. Seyrelticinin 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 çözeltilen 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 çözeltilisinin bir arada kullanıldığı çözelti polimerizasyonları çok avantajlıdır. Bu yöntem tekstil endüstrisinde çok kullanılır. Reaksiyona girmemiş olan monomer ayrıldıktan sonra polimer çözeltilisi doğrudan doğruya bir plastifiyan (örneğin DOP) içine verilerek kullanılır (Beşergil, 2003).

Polimer ürününün katı halde pazarlanması için çözücüsünden ve katalizöründen ayrılması gerekir. Bu işlemler oldukça pahalı cihazlar ve enerji tüketimini gerektirir. Bu nedenle çözelti polimerizasyonlarında solvent/ monomer oranının azaltılması yönünde çalışmalar

yapılmaktadır. Optimum solvent/monomer oranı, viskozitesi yüksek ve fazla polimer içeren çözeltilerden elde edilen ürününün fiyatı ile solventin ayrılma ve geri kazanılma fiyatı arasındaki ekonomik dengeye göre saptanır. Solventin yeniden kullanılması için saflaştırma işlemine gereksinim olabilir (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 çözüldüğü, 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 seyrelticeden 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. Kondensasyon 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
<b>Kütle Polimerizasyonu</b>	
Homojendir; monomer, polimerin çözücüsüdür	Metil metakrilat,
Homojendir; çözücü ilavelidir ve monomer, polimer eriyiğinde çözünür.	Nylon-6,6
<b>Çözelti Polimerizasyonu</b>	
Homojendir; monomer ve polimer seyrelticide çözünür	Etil benzende stiren
Heterojendir; monomer ve polimer seyrelticide çözünür, katalizör çözünmez	Etilen ve propilenin bir hidrokarbona kopolimerizasyonu
Heterojendir; A polimeri B monomerinde çözünür, polimerde faz ayrılır.	Polibütadien kauçuğu ile yüksek darbe PS
<b>Süspansiyon veya Çökelti Polimerizasyonu</b>	
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
<b>Emülsiyon Polimerizasyonu</b>	
Heterojendir; monomer ve polimer bir yüzey aktif madde ile bir seyrelticide (su gibi) dağıtılır (kolloidal dağılma)	Bütadien ve stiren kopolimerleri
<b>Yüzeyarası Polimerizasyon</b>	
Heterojendir; monomer A ve B birbirinde karışmayan çözücülerde çözünürler	İnert organik çözücüde fosgen, sulu sodyum hidroksitte bisfenolA
<b>Katı Hal Polimerizasyonu</b>	
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. Kararlı bir hale ulaşamaz. 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. Yine de her yığın aynı özellikleri içermesi için reaksiyonların kontrollerinde sorunlarla karşılaşılır. Bunlar, geliştirilmiş kontrol sistemleriyle en aza indirilebilir (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 ortamdaki 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. Bazı ticari polimerler, istenilen fiziksel özellikleri karşılayabilmeleri için, sadece yığın teknikleriyle üretilirler (Beşergil, 2003).

## 4. POLİESTERLER

### 4.1 Tarihçesi

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

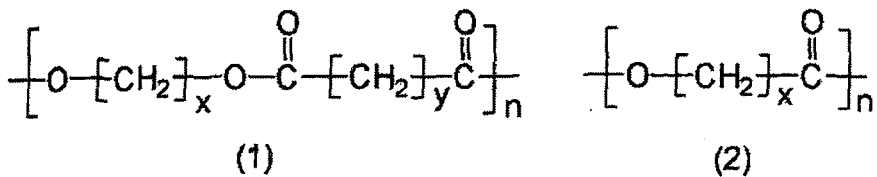
Poliesterler üzerine ilk araştırmalara 1833 yılında başlanmıştır. Ancak ilk sonuç verici çalışmalar 1920'lerde Kienle tarafından gerçekleştirilmiştir ki bu günümüzde halen üretilmekte olan alkid reçine teknolojisinin kaynağı olmuştur. Aynı zamanda Carother'sin poliesterlerle başlayan araştırmalarının, 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/cm<sup>3</sup> olan renksiz kristal katılardır. Molekül ağırlıkları arttıkça alifatik poliestерlerin mekaniksel mukavemetleri artmaktadır. Genel olarak bu tür poliestерler, 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 poliestерlerin ester bağının karboksil fonksiyonunu tuza ve hidroksil grubuna parçalayan primer ve sekonder aminlerde çok hızla bozunurlar. Poliestерlerin 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. Özellikle vakumda 200–250°C arasında Mg, Sn(II), Ce(II), Fe(III), titanyum alkoksitler 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 yapıları 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. Çizelge 4.1 homolog tekrarlanan üniteye sahip halka içeren poliestерlerin erime sıcaklıklarını göstermektedir (Mecit, 2000).

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 ünitedeki 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  $1,2-1,4 \text{ g/cm}^3$  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).

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 ( $T_m$ :  $175-180^\circ\text{C}$ ). Bununla birlikte asimetrik substitue olmuş poliestерlerde kristallilik, bileşenlerin türleri arasındaki oran ayarlanarak sağlanabilir. Bu sebepten poli(etilenflorotereftalat), poli(tetrametilenmetiltereftalat) ve poli(hekzametilen bromotereftalat) kristal yapıdadır (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 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-benzoat				>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	-

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  $R=$ ;  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-O-[CH_2]_4-O-$  gibi gruplar ise  $T_m$ 'ler  $150-200^\circ C$  arasında değişir. Fakat  $R=$ ;  $-SO_2-$ ,  $-N=N-$ ,  $-C\equiv C-$  gibi güçlü polar gruplar ise  $T_m$  değerleri yükselir (Mecit, 2000).
6. Seride ortohidrojen atomlarının sterik hacimlerinden dolayı  $C_6H_4-O-$  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 bağı” (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 bağı (cross-link) yapmasını sağlar. Kullanım oranı ne kadar yüksek ise çapraz bağı 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 bağı derecesi aynı zamanda reçinenin reaktivitesini etkiler, çapraz bağı 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 zamanlar bu tür poliesterler üreten firmalar U.K.'da ICI Ltd. U.S.A.'da E.I. Dupont başlıcalarıydı. O sıralar bu tür poliester elyafların ticari ismi Terilen ve Dacron olarak 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 şişelemede yararlanılmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek mukavemetinden dolayı endüstriyel sıvı ürünlerin depolanmasında da kullanılmaktadır (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 taşınım masraflarının azaltılması olarak sıralanabilir (Mecit, 2000).

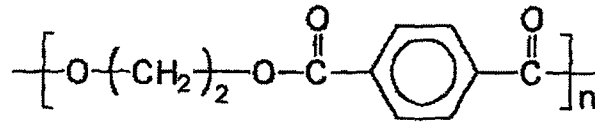
Birçok alanda kullanım üstünlüğü olan PET'in fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir (Mecit, 2000).

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

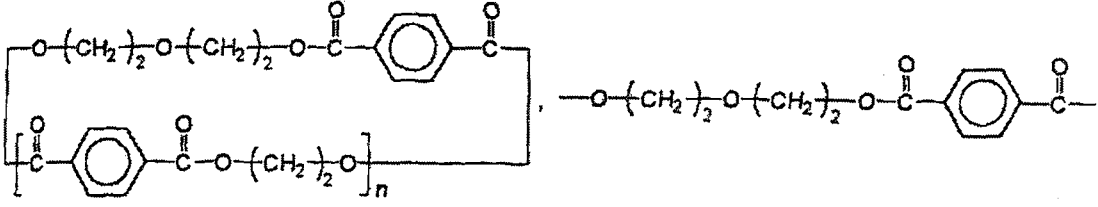
TERMAL ÖZELLİKLER	Özgül ağırlık	1.375
	Erime Sıcaklığı (°C)	255
	Özgül Isısı (mj/kg)	1.2
	Genleşme Katsayısı (K <sup>-1</sup> )	7 x 10 <sup>-5</sup>
	Yumuşama sıcaklığı (°C)	235
MEKANİK ÖZELLİKLER	% Uzama	4
	% Kopma Uzaması	70
	Gerilme modülü (N/m <sup>2</sup> )	2800
	Darbe Mukavemeti (kj/m <sup>2</sup>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

#### 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).



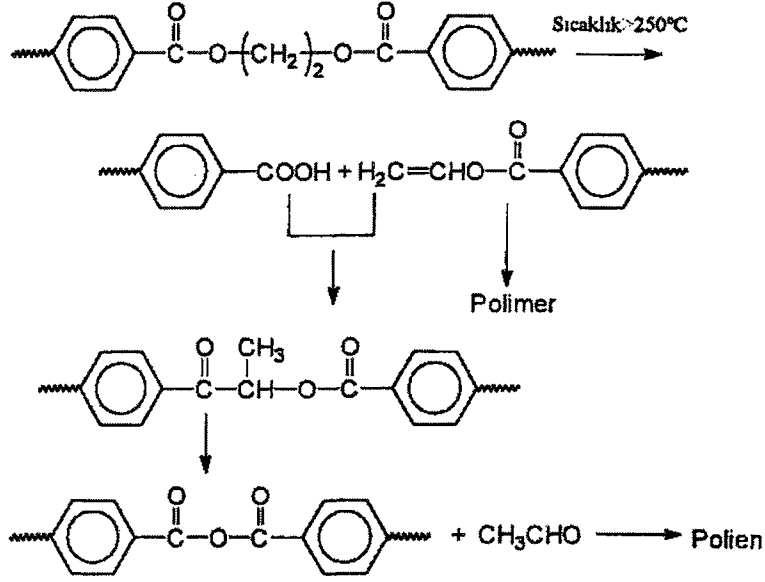
Şekil 4.3 PET içindeki siklik oligomerik yapılar (Mecit, 2000).

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 çıkartır.  $150^\circ\text{C}$ '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).



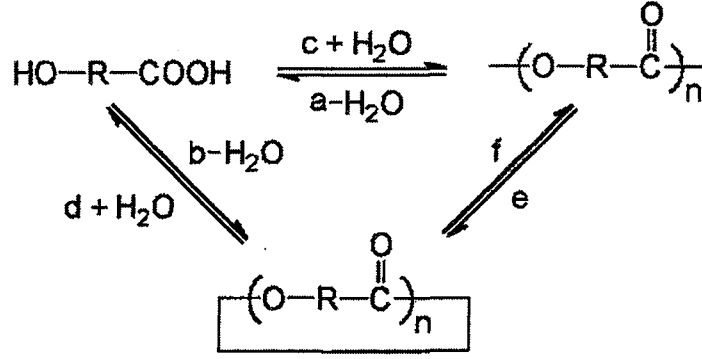
Şekil 4.4 PET'in ısısal bozunumu (Mecit, 2000).

#### 4.4 Poliester Sentez Yöntemleri

Lineer poliester sentezlemek için birçok reaksiyon türü mevcuttur. Fakat pratik ve sonuç açısından en önemlisi her kademedeki ester bağlarının ortaya çıkması ile gerçekleştirilmiştir. 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).

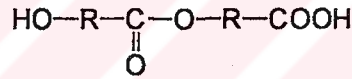


Şekil 4.5 Poliester sentez prosesleri (Mecit, 2000).

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 dimetiltereftalarla 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 soğutulur katı hale ve sonrasında granül hale getirilerek reaktörden azot atmosferde boşaltılır. Şekil 2.29'da böyle bir polimerleşme ile gerçekleşen poliester üretim prosesi görülmektedir (Mecit, 2000).

Özellikle elyaf olarak kullanılan poliester ürünlerin özellikleri fiziksel olarak kullanım koşullarına ve polimerin yapısına bağlıdır. Örneğin ısısal 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 magnezyum, mangan asetatlar, polimerleşme için ise antimontrioksitlerdir. Polimerleşme için başlangıç maddelerinin yanı sıra stabilizatörler, triarilfosfit ve triarilfosfat gibi katalitik elementlerin çözünmeyen tereftalat tuzlarının çökmesini engelleyen renk geliştiriciler kullanılır (Mecit, 2000).

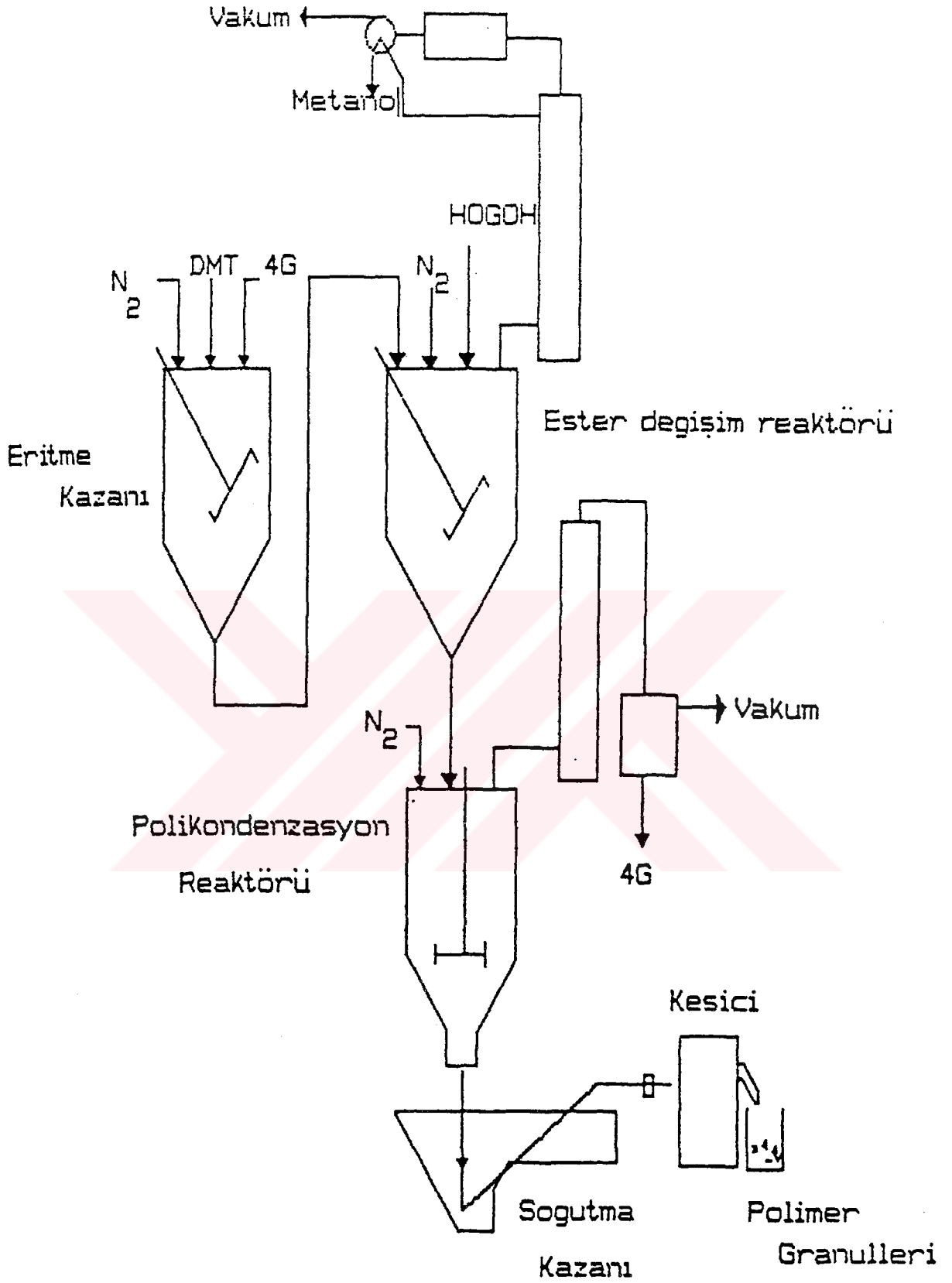
Şekil 4.6'da ester değişim prosesi ile PET üretimi verilmektedir ve bu akış diyagramında;

DMT: Dimetilteraftalat,

HOGOHO: polietermakrodiol,

4G: 1,4-butandiol

olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Ester değişim prosesi ile PET üretimi (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. Bu yüksek dayanıklılık gerektiren poliester ipliklerin sahip olması gereken değerden küçüktür. Daha yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek intrinsik viskozite değerlerine ulaşmak için daha önce bahsedilen 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  $250^{\circ}C$  ve 21 kPa (40 psig) 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  $245^{\circ}C$  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  $255^{\circ}C$ 'den başlayarak adım adım  $275^{\circ}C$ '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  $298^{\circ}C$  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).



## 5. SUDA-ÇÖZÜNEBİLİR POLİMERLER

Suda-çözünebilir polimerler, son yıllarda gerek akademik, gerekse endüstriyel çevrelerden artan bir ilgiye matuf olmuştur. Bu tip polimerler hem nükleik asitler, proteinler, polisakkaritler, selülozikler ve nişastalar gibi biyopolimerleri hem de poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(akrilik asit), poli(laktik asit), poli(vinil piridin)ler ve poli(N-vinil pirrolidon) gibi sentetik makromolekülleri kapsar. Sentetik suda-çözünebilir polimerler endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptir, örneğin; kozmetik endüstrisinde, saç şekillendiricilerinde, şampuanlarda, emülsiyonlar için süspanse ajanı, saç için parlaklık verici ve düzleştirici etkiye sahip ürünlerde, likit makyaj malzemelerinde, jellerde, reoloji modifiye edici olarak kullanılır (Bütün, 1999).

Artan kirlilik problemleri açısından bakıldığında, suda-çözünebilir polimerlerin kullanımı yeni bir öneme sahip olmuştur. Suda-çözünebilir polimerler organik-bazlı solventler yerine suyun kullanımını sağlamıştır. Su bazlı sistemler su ve hava kirliliğini azaltma olanağına sahiptir. Buna ek olarak son 15 yılda, sentetik ve yarı sentetik suda-çözünebilen polimerlerin BOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı) azaltıcı etkisi olduğu tespit edilmiştir (Meltzer, 1981).

### 5.1 Suda-Çözünebilir Polimerlerin Sınıflandırılması

Genel olarak suda-çözünebilir polimerlerin sınıflandırılmasında çözünürlük, polimerlerin hidrofil gruplarının türü, polimerlerin kaynağı (doğal, sentetik, yarı-sentetik v.b.) gibi kıstaslar kullanılmıştır.

#### 5.1.1 Suda-Çözünebilir Polimerlerin Çözünürlüğe Göre Sınıflandırılması

Suda-çözünebilir polimerler adlı bölümde bahsi geçen uygulamalar, polimerin kolloidal dispersiyonları stabilize etme ve arayüzeylerine absorblama yeteneğine bağlıdır. Diğer yandan, çoğu uygulama polimerin suda çözünme derecesi tarafından belirlenir. Böyle uygulamalar;

- **Çok Çözünen**

Farmasotik kapsüller ve dikiş ipi.

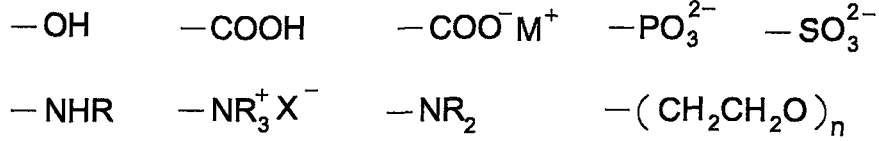
- **Oldukça Çözünen**

Tepsi, çatal, bıçak, bardak gibi tek kullanımlık yemek servis malzemeleri, parlak dergiler ve pigment taşıyıcılar gibi kağıt ve karton kaplamaları, tarımsal filmler ve golf topu ayağı.

- **Az Çözünen**

Yiyecek paketlenme, çocuk bezi, medikal şişeler, kaplar ve cihazlar (Bütün, 1999).

Polimerlerin çözünürlüğünün derecesi, iyonik, polar ve/veya hidrojen bağı etkileşimleri sebebiyle, suyun varlığında hidrate olabilecek polar ve/veya yüklü gruplara (hidroksil, amin, amid, ve karboksilli asit v.b) sahip olmasına bağlıdır (Bütün, 1999).



Şekil 5.1 Polimerik yapılarda suda çözünürlüğü sağlayan tipik fonksiyonel gruplardan bazıları (Bütün, 1999).

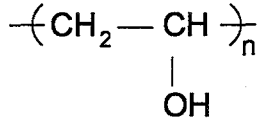
Çoğu suda-çözünebilir polimerin sulu çözeltisinde sıcaklık arttırıldığında çökelti meydana gelir. Bu ısıtma ile gözlenen ters sıcaklık çözünürlüğüne polar veya yüklü grupların dehidrasyonu sebep olur. Çökelti meydana getiren sıcaklık bulutlanma noktası (cloud point) olarak bilinir (Bütün, 1999).

### 5.1.2 Suda-Çözünebilir Polimerlerin Hidrofilik Gruplarına Göre Sınıflandırılması

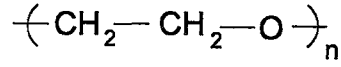
Suda-çözünebilir polimerler hidrofilik gruplarının doğasına göre dört kategoride incelenebilir:

- Non-İyonik Suda-Çözünebilir Polimerler
- Anyonik Suda-Çözünebilir Polimerler
- Katyonik Suda-Çözünebilir Polimerler (Bütün, 1999).

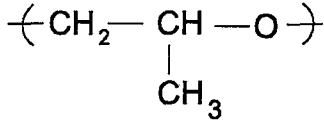
### 5.1.2.1 Non-İyonik Suda-Çözünebilir Polimerler



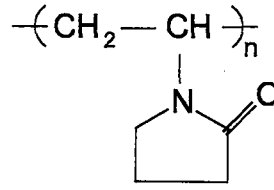
Poli(vinil alkol)



Poli(etilen oksit)



Poli(propilen oksit)

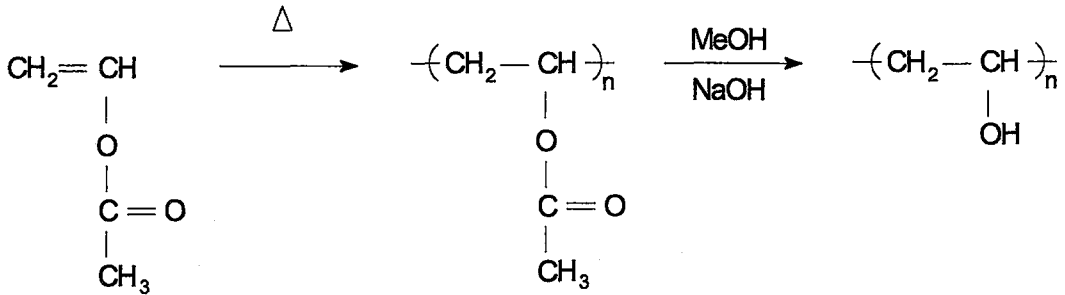


Poli(N-vinil pirrolidon)

Şekil 5.2 Bazı non-iyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları (Bütün, 1999).

#### A. Poli(vinil alkol) (PVA)

Monomerik yapıdaki vinil alkolün asetaldehit tautometrisi yüzünden stabil olmaması yüzünden poli(vinil alkol) (PVA), ticari olarak poli(vinil asetat)'ın hidrolizi ile üretilir (Bütün, 1999).



Şekil 5.3 Poli(vinil alkol)ün poli(vinil asetat) yoluyla sentezi (Bütün, 1999).

Poli(vinil asetat) (PVAc) yoğun bir şekilde göreceli olarak geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sebebiyet veren serbest-radikal kimyasıyla sentezlenir. Son yıllarda bazı araştırma

grupları, benzil vinil eter ve tert-butil vinil eter gibi korunmuş monomerleri kullanarak canlı (living) katyonik polimerizasyonu yoluyla PVA'ün dar dağılımlı kontrollü sentezini bildirmişlerdir (Bütün, 1999).

PVA'ün sulu çözeltilerde çözünürlüğü polimerizasyon ve hidroliz derecesine bağlıdır. Örneğin molce %2–3 oranında artık asetat gruplarının varlığı, 40–60 °C'deki çözünürlükte önemli değişikliklere neden olur. Tamamen hidroliz olmuş PVA az çözünürken, %97 oranında hidroliz olmuş PVA tamamen çözünür. 80 °C'nin üzerinde tamamen çözünme için ise uzun süreli ısıtma gereklidir. Zıt şekilde, hidroliz derecesi %88 olan PVA oda sıcaklığında çözünebilirken, %80 hidrolizlenmiş PVA sadece 10–40 °C sıcaklık aralığında çözünür ve 40 °C'nin üstünde çöker. Tamamen hidrolizlenmiş PVA'ün çözünürlüğü, polimerizasyon derecesinin düşmesiyle artarken, %88 hidrolizlenmiş PVA'ün çözünürlüğü polimerizasyon derecesinden bağımsızdır. PVA sulu çözeltisinden çeşitli inorganik tuzların (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Mg SO<sub>4</sub>, KCl veya KNO<sub>3</sub> gibi) ilavesi ile çöktürülerek ayrılabilir. PVA ve kopolimerleri, tekstil haşılama, yapıştırıcılarda, kâğıt imalinde ve kozmetiklerde kullanıldığı kadar geniş ölçüde vinil klorür'ün süspansiyon polimerizasyonunda stabilizatör olarak kullanılır. Hidrofilik VA (vinil alkol) ve hidrofobik VAc (vinil asetat) kalıntılarının her ikisini içeren kısmî hidrolizlenmiş PVA, tamamen hidrolizlenmiş PVA'den daha yüksek bir yüzey aktivitesine sahiptir (Bütün, 1999).

## **B. Poli(etilen oksit)**

Poli(etilen oksit) (PEO) oldukça tanınan bir suda-çözünebilir polimerdir (Şekil 5.2). Etilen oksit halka açılması anyonik polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilebilir. PEO suda ve geniş bir organik solvent yelpazesinde kolaylıkla çözünebilir. PEO ~96±3 °C'lik bir bulutlanma noktası (cloud point) ile suda molekül ağırlığı ile ters orantılı bir çözünürlüğe sahiptir, artan molekül ağırlığı bulutlanma noktasını (cloud point) düşürür. Buna ek olarak, viskozite ölçümleriyle belirlendiğine göre, sulu çözeltilerinde yaklaşık -10 °C'de çökme gerçekleşir. Düşük molekül ağırlıklı PEO 100 °C'nin üstünde çöker, buna zıt olarak, organik solventlerdeki bulutlanma noktası (cloud point) çözünürlük için normal sıcaklığa bağlılık gösterir, mesela ısıtmayla polimer daha çok çözünür. pH 2–10 arasında, bulutlanma noktası (cloud point) çok az etkilenirken, pH 10'un üstünde yükselir. PEO ışıktaki ve oksijen varlığında sulu çözeltilerinde stabil olmayan bir polimerdir ve 10–20 günlük bir peryotta bozunurlar, buna polimer zincir boyunca bulunan zayıf bağlar sebep olur. Sulu çözeltide ve oksijen varlığında PEO, polieterlerin karakteristik bozunma reaksiyonu olan oksidasyon geçirirler (Bütün, 1999).

Poli(propilen oksit) veya poli(butilen oksit) ile PEO'in blok kopolimerleri, miselleşme ve jelleşme özelliklerinin ikisini birden sergilerler ve polimerik surfaktant ve ilaç salınımı uygulamalarında kullanılırlar (Bütün, 1999).

### C. Poli(N-vinil pirrolidon)

Poli(N-vinil pirrolidon) (PNVP) bir non-iyonik suda-çözünebilir polimerdir (Şekil 5.2), sulu çözeltilerinden  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gibi çeşitli tuzların ilavesiyle çöktürülebilir. Her bir monomer birimi 0,5 mole kadar su bağlayabilecek oranda higroskopiktir. N-vinil pirrolidon, AIBN (azo-izo-butiro Nitril) veya hidrojen peroksitin başlatıcı olarak kullanılmasıyla serbest-radikal kimyası yoluyla polimerleştirilebilir. PNPV kalınlaştırıcı, emülsiyon stabilize edici ve hassasiyet azaltma özellikleri sebebiyle kozmetik ve makyaj malzemelerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. PNVP, boyar maddelerle kompleks yapması ve surfaktant benzeri özelliklere sahip olması nedeniyle fiber boyanması ve pigment dispersiyonlarında görev alır. PNVP, taninler ve fenollerle çözünmez kompleksler verebilir. Bunun için PNVP, meyva suları, bira ve şarap gibi içeceklerin berraklığını arttırmak için içecek endüstrisinde kullanılır (Bütün, 1999).

### 5.1.2.2 Anyonik Suda-Çözünebilir Polimerler

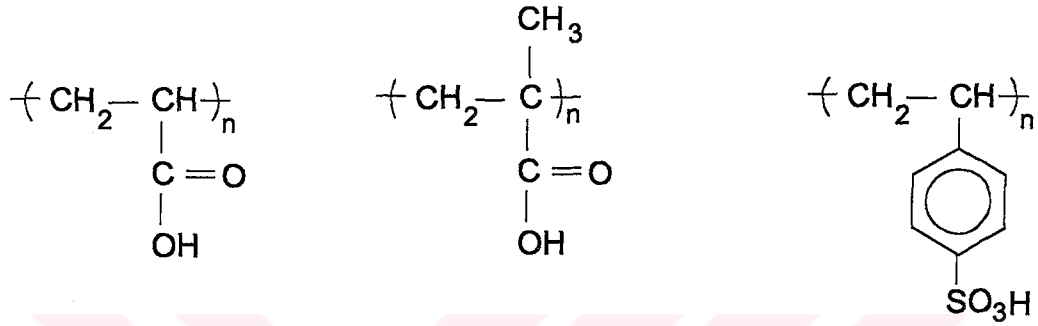
#### A. Poli(akrilik asit) ve Poli(metakrilik asit)

Poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit) (Şekil 5.4) molekül ağırlıkları 1.000.000. veya daha üzerinde oldukları zaman bile suda yüksek oranda çözünürler. Bu polimerler oda sıcaklığında 10 dakika içinde %8'e varan oranlarda nem absorblarlar. PAA (poli(akrilik asit))'in çözünürlüğü daha düşük sıcaklıklarda azalır, fakat çözelti konsantrasyonu ve polimerin molekül ağırlığı çok yüksek olmadıkça, çökme normal olarak gerçekleşmez. Diğer yandan, sıcaklık arttıkça PMAA (poli(metakrilik asit)) daha az çözünür hale gelir. Buna ek olarak, bu polimerlerin çözünürlükleri aynı zamanda tuz konsantrasyonu ve çözelti pH'ına da bağlıdır. pH'ın düşmesiyle PMAA'in çözünürlüğü azalırken, tersine PAA'in çözünürlüğü artar. Artan molekül ağırlığı PMAA'in bulutlanma noktasını (cloud point) düşürürken, PAA'in bulutlanma noktasını (cloud point) yükseltir (Bütün, 1999).

PMAA ve PAA, benzen gibi susuz ortamda, sulu çözeltide, kütle halinde rutin serbest-radikal polimerizasyonu ile kolaylıkla hazırlanabilir. Sulu ortamdaki polimerizasyon hızı kuvvetli bir biçimde ortamın pH'ına bağlıdır. Düşük ve yüksek pH larda polimerizasyon hızı yüksektir ve pH 6–7 civarında minimuma düşer (Bütün, 1999).

### B. Poli(4-stiren sülfonik asit)

Poli(4-stiren sülfonik asit) (PSSA) (Şekil 5.4), serbest asitin veya sodyum/potasyum tuzunun serbest-radikal polimerizasyonu ile hazırlanabilir. Sülfonlamayı takiben stirenin canlı (living) anyonik polimerizasyonu yoluyla da PSSA'nın üretimi olasıdır. Serbest asitin higroskopik karakteri nedeniyle PSSA tuzları uzun süreli muhafaza ve depolama için tercih edilir. Ataktik PSSA, suda, metanolde ve etanolde çözünürken, hidrokarbonlarda çözünmez, tuz formu ise sadece suda çözünür (Bütün, 1999).



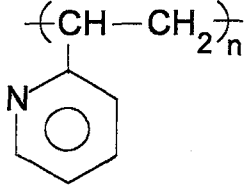
Poli(akrilik asit)

Poli(metakrilik asit)

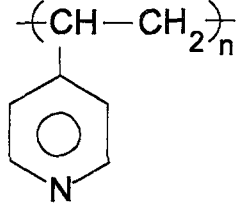
Poli(4-stiren sülfonik asit)

Şekil 5.4 Bazı anyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları (Bütün, 1999).

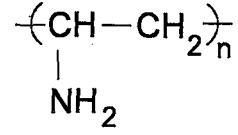
### 5.1.2.3 Katyonik Suda-Çözünebilir Polimerler



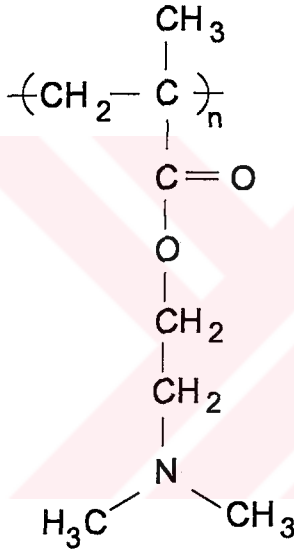
Poli(2-vinil piridin)



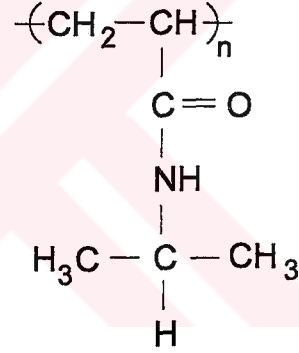
Poli(4-vinil piridin)



Poli(vinil amin)



Poli[2-(dimetil amino) etil metakrilat]



Poli(N-izopropil akrilamid)

Şekil 5.5 Bazı katyonik suda-çözünebilir polimerlerin kimyasal yapıları (Bütün, 1999).

#### A. Poli(2-(dimetil amino) etil metakrilat)

Poli(2-(dimetil amino) etil metakrilat) (PDMA) (Şekil 5.5) tersiyer amin gruplarının protonlanması sebebiyle nötral ve asidik ortamlarda suda-çözünebilir zayıf bir polibazdır. PDMA, çözelti sıcaklığı (>32°C) arttırılırsa suda çözünmez hale gelir. Kuarterner formunda bulutlanma noktası (cloud point) gözlenmez ve 100 °C'ye kadar polimere çözünür. Son yıllarda birçok araştırma grubu canlı (living) polimerizasyon teknikleri yoluyla DMA (2-(dimetil amino) etil metakrilat) bazlı monodisperse- yakın kopolimerlerin sentezini tam olarak açıklamışlardır (Bütün, 1999).

### B. Poli(vinil piridin)ler

Poli(2-vinil piridin) (P2VP) ve poli(4-vinil piridin) (P4VP) (Şekil 5.5) nötral pH'larda çözünmeyen, asidik ortamda ise suda çözünebilir zayıf polielektrolitlerdir. P2VP ve P4VP polimerlerinin her ikisi de serbest-radikal ve canlı (living) anyonik polimerizasyon teknikleri ile monomerlerinden sentezlenebilirler. 1960'ların başında 2-vinil piridin anyonik olarak polimerleştirilmiştir, öte yandan 4-vinil piridin'in anyonik polimerizasyonu 1990'ların başında gerçekleşmiştir. Son yıllarda Creutz ve arkadaşları 4-vinil piridininin 0°C'de ve 9:1 piridin:THF gerçekleştirilen homopolimerizasyonunun "canlı" (living) karaktere sahip olduğunu rapor etmişlerdir. P2VP ve P4VP alkil halojenürler kullanılarak, kuvvetli katyonik polielektrolitler haline getirmek için, kuarterner yapıya ulaştırılabilirler. Kuarterner poli(vinil piridin)ler yumaklaştırıcı (flokulant) olarak anyon-değiştirici reçinelerde ve asidik ortamda emülsiyon polimerizasyonları için stabilizatör olarak da kullanılırlar. Vinil piridinlerin PAA ve PMAA ile kopolimerleri ilaç sanayinde kaplama materyali olarak kullanılırlar (Bütün, 1999).

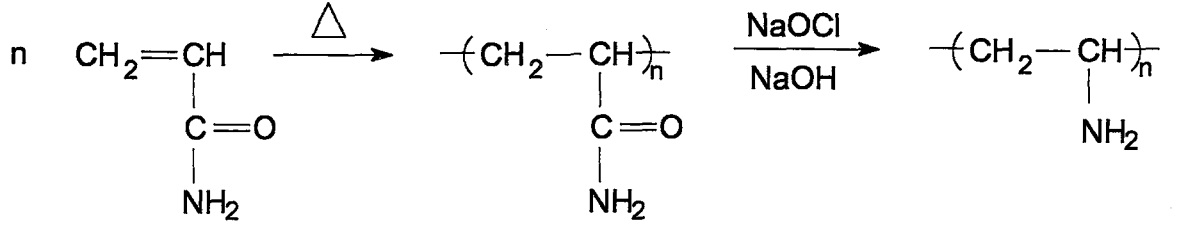
### C. Poli(N-izopropil akrilamid)

Poli(N-izopropil akrilamid) (PNiPAM) (Şekil 5.5) sulu çözeltilerinde yaklaşık 32 °C'de keskin bir faz geçişi (bulutlanma-noktası) gösterir. N-izopropil Akrilamid serbest-radikal polimerizasyonu ile veya "canlı" (living) karakter sergileyen iyon redoks sistemi ile polimerleştirilir. PNiPAM'in ısıya duyarlı davranışları, bu polimerin membran ve ısıya duyarlı geçirgenlik karakteristiğine sahip jellerin üretiminde ilgiyi üzerine toplamasına sebep olmuştur (Bütün, 1999).

### D. Poli(vinil amin)

Poli(vinil amin) (PVAm) (Şekil 5.5), non-iyonize formunda bile suda-çözünabilir bir polimerdir. Monomer izole edilemediğinden, PVAm, vinil amin monomerinin direkt polimerizasyonu ile sentezlenemez. Bu nedenle, PVAm, poli(akril amid), poli(vinil ftalimid) veya poli(tert-butil N-vinil karbamat) gibi ön bir polimer kullanılarak dolaylı yoldan sentezlenir (Şekil 5.6) (Bütün, 1999).

PVAm, güçlü bazik karaktere sahiptir ve genellikle HCl tuzu şeklinde depolanır. Bu formdaki PVAm kolaylıkla suda çözünebilir, fakat hidrofilik (non-aqueous) solventlerde çözünmez. PVAm, sentetik fiberlerde boya reseptörü olarak, fotoğraf uygulamalarında ve tuz formunda penisilinin terapötik etkisini uzatmak için penisilinle karışım halinde kullanılır (Bütün, 1999).



Şekil 5.6 Ön amin monomeri kullanarak poli(vinil amin)'in sentezi (Bütün, 1999).

### 5.1.3 Suda-Çözünebilir Polimerlerin Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması

Ticari olarak, suda-çözünebilir reçineler, hidrojel, hidrokolloidler ve gumlar olarak adlandırılan suda-çözünebilir polimerlerin daha spesifik sınıflandırılması aşağıda verilmiştir (Meltzer, 1981):

#### 1. Sentetik Suda-Çözünebilir Polimerler;

Akrilamid polimerleri, akrilik asit polimerleri, metakrilik asit polimerleri, etilen oksit polimerleri, poli(etilenimin) (PEI) polimerleri, poli(vinil alkol) (PVA) polimerleri ve poli(N-vinil pirrolidon) (PNVP) polimerleri (Meltzer, 1981).

#### 2. Yarısentetik Suda-Çözünebilir Polimerler;

Selüloz eterler, modifiye nişastalar, nişasta türevleri ve doğal gum türevleri (Meltzer, 1981).

#### 3. Doğal Suda-Çözünebilir Polimerler;

Doğal gumlar ve ticari nişastalar (ararot nişastası, mısır nişastası, patates nişastası, pirinç nişastası, tapyoka nişastası ve buğday nişastası gibi) (Meltzer, 1981).

## 5.2 Önemli Suda-Çözünebilir Polimerler

### 1. Akrilamid Polimerleri

**Ürün:** Suda-çözünebilir anyonik, katyonik ve nötral sentetik polimerler.

**Genel Üretim Metodu:** Akrilamid' in sulu çözeltisinin polimerizasyonu.

**Kullanım Alanları:** Yapıştırıcılar, çimento, patlayıcılar, maden uygulamaları, petrol sondaj uygulamaları, kâğıt işleme, su kirlilik kontrolü (Meltzer, 1981).

## 2.Akrilik Asit ve Metakrilik Asit Polimerleri

**Ürün:** Akrilik ve metakrilik asitin suda-çözünebilir polimerleri.

**Genel Üretim Metodu:** Monomerlerin sulu çözeltisinin polimerizasyonu.

**Kullanım Alanları:** Yapıştırıcılar, kozmetik, film, medikal uygulamalar, metal imali, petrol-kuyusu sondaj çamuru, kâğıt üretimi, farmosatik, kauçuk lateksleri, tekstil haşılama (Meltzer, 1981).

## 3.Etilen Oksit Polimerleri

**Ürün:** Suda-çözünebilir yüksek molekül ağırlıklı (100 000 ve üzeri) polimerler.

**Genel Üretim Metodu:** Etilen oksidin katalitik polimerizasyonu.

**Kullanım Alanları:** Yapıştırıcılar, seramikler, kaplamalar, deterjanlar, filmler, yiyecekler, yağ alma uygulamaları, boyalar, baskı (Meltzer, 1981).

## 4.Guar Gum

**Ürün:** Suda-çözünebilir Leguminosae ailesinden Cyamopsis tetragonoloba'dan elde edilir. Galaktomannan'ın karbonhidrat polimeri.

**Genel Üretim Metodu:** Cyamopsis tetragonoloba tohumlarının öğütülmesiyle.

**Kullanım Alanları:** Krem peynirler, patlayıcılar, dondurma, madencilik, petrol kuyusu sondaj çamuru, kâğıt, farmosotikler, tekstil (Meltzer, 1981).

## 5.Gum Arabic

**Ürün:** Leguminosael ailesinden, akasya ağacının çeşitli türlerinin kabuğundan elde edilen bir heteropolisakkarit olan Arabic asitin kalsiyum tuzu. Gum Arabic çeşitli isimlerle bilinir. Örneğin: gum hashab, kordofan gum, Senegal gum ve sudan gum.

**Genel Üretim Metodu:** Sudan başta olmak üzere sistematik ekimi yapılan ve Afrika'nın çeşitli kısımlarında yabani olarak yetişen akasya ağacından elde edilir.

**Kullanım Alanları:** Yapıştırıcılar, içecekler, kozmetikler, yiyecekler, mürekkepler, boyalar, farmosotikler, tekstil ve taş baskı (Meltzer, 1981).

## 6. Gum Tragacanth (Doğal Gum)

**Ürün:** Leguminosael ailesinden astragalus türlerinin çalılardan bir reçine olarak elde edilir. Asidik ve nötral polisakaritlerin bir karışımıdır. Asidik bileşenlerin hidrolizi fukoz, galaktoz, galaktronik asit ve ksilos, nötral bileşenlerin hidrolizi L-arabinoz ve D- galaktozu verir.

**Genel Üretim Metodu:** Çöl ve kısmen çöl benzeri alanlardaki canlılıklardan toplanarak elde edilir.

**Kullanım Alanları:** İçecekler, şekerleme, peynir, kozmetikler, pastel boyalar, diyet yiyecekleri, el losyonları, dondurma, mürekkepler, medikal uygulamalar, salata sosu, şerbet (Meltzer, 1981).

## 7. Locust Bean Gum

**Ürün:** Leguminosael ailesinden ceratonia, silikua Akdeniz akasyasının tohumlarından elde edilen bir Galaktomannan polimeridir. Carabgum, carab çekirdeği, gum gato, gum hevo ve tragosol olarak ta bilinir. Hidrolizlendiğinde mannoz ve galaktoz veren bir karbonhidrattır.

**Genel Üretim Metodu:** Akasya tohumlarının kırılması ve öğütülmesiyle.

**Kullanım Alanları:** İshal ilacı, kekler, peynir, kozmetikler, dondurma, madencilik, petrol kuyusu sondaj çamuru, kâğıt işleme, farmosatikler, salata sosları, tekstil (Meltzer, 1981).

## 8. Metil Selüloz ve Alkil Selülozlar (Selüloz Eterleri)

**Ürün:** Suda-çözünebilir alkilselüloz eter yarı sentetik polimerleri:

Etil Selüloz (EC)

Etil Hidroksi Etil Selüloz (EHEC)

Hidroksi Bütil Metil Selüloz (HBMC)

Hidroksi Etil Selüloz (HEC)

Hidroksi Etil Metil Selüloz (HEMC)

Hidroksi Propil Selüloz (HPC)

Metil Selüloz (MC)

**Genel Üretim Metodu:** Genellikle ağaçtan veya pamuktan elde edilen selüloz ile sodyum hidroksitin sulu çözeltisi ve sonrasında bir eterifiye ajanı ile reaksiyonu. **Kullanım Alanları:** Yapıştırıcılar, tarım, seramikler, kaplamalar, kozmetikler, filmler, yiyecekler, saç preparatları,

mürekkepler, petrol kuyusu sondaj çamurları, boyalar, kâğıt işleme, farmosatikler, şampuanlar, tekstil (Meltzer, 1981).

### 9. Poli(etilen glikol) (PEG)

**Ürün:** Suda-çözünebilir etilen oksit polimerlerinden (PEO) molekül ağırlığı yönünden farklılanan etilen oksitin suda-çözünebilir sentetik bir polimeridir. PEG (poli(etilen glikol)) genellikle 20.00'e kadar bir molekül ağırlığına sahiptir, ancak PEG 100.000 lik bir molekül ağırlığına kadar sınıflandırmaya tabii tutulur. Etilen oksit polimerleri 100.000 ve daha üzeri molekül ağırlıklarına sahiptir.

**Genel Üretim Metodu:** Etilen oksit, su ile sürekli katılım üzerinden PEG oluşturmak üzere reaksiyon verir. Etilen glikol, etilen oksit ile reaksiyona girerek dietilen glikolü verir, sonraki etilen oksitin katılımları trietilen glikolu verir, etilen oksitin sürekli katılımı PEG elde edilinceye kadar yüksek kondenzasyon ürünleri verir.

**Kullanım Alanları:** Yapıştırıcılar, kaplamalar, kozmetikler, deterjanlar, yiyecekler, mürekkepler, medikal uygulamalar, yağ alma, boyalar, kâğıt, tekstil haşılama (Meltzer, 1981).

### 10. Poli(etilen imin) (PEI)

**Ürün:** Oldukça higroskopik bir suda-çözünebilir alkilen imin sentetik polimeri.

**Genel Üretim Metodu:** Monomerin katılma polimerizasyonu.

**Kullanım Alanları:** Yapıştırıcılar, iyon değiştirici reçineler, kâğıt üretimi, tekstil, fotoğraf, su kirlilik kontrolü (Meltzer, 1981).

### 11. Poli(vinil alkol) (PVA)

**Ürün:** Suda-çözünebilir, lineer polihidroksi sentetik polimeri.

**Genel Üretim Metodu:** Monomerin katılma polimerizasyonu.

**Kullanım Alanları:** Yapıştırıcılar, bağlayıcılar, seramikler, tutkallar, kozmetikler, filmler, ambalajlar, kâğıt ve çelik üretimi, tekstil haşılama (Meltzer, 1981).

### 12. Poli(N-vinil pirrolidon) (PNVP)

**Ürün:** Suda-çözünebilir, poli(vinil amid).

**Genel Üretim Metodu:** N-vinil-2-pirrolidon'un polimerizasyonu.

**Kullanım Alanları:** Yapıştırıcılar, kozmetikler, kâğıt üretimi, içecekler, deterjan, taşbaskı, medikal uygulamalar, farmasotikler, fotoğraf, tekstil (Meltzer, 1981).

### 13. Sodyum Karboksi Metil Selüloz (CMC)

**Ürün:** Suda-çözünebilir, anyonik selüloz eter yarısentetik polimer.

**Genel Üretim Metodu:** Genellikle ağaç ve pamuktan elde edilen selülozün sodyum hidroksitin sulu çözeltisiyle ve sonrasında sodyum monoklorür asetat'ın reaksiyonu ile elde edilir.

**Kullanım Alanları:** Deterjan, yiyecekler, petrol kuyusu sondaj çamurları, boyalar, kağıt, farmasotikler, kirlilik kontrolü, tekstil (Meltzer, 1981).

### 14. Nişasta

**Ürün:** Doğal olarak meydana gelen  $\alpha$ -glikozit yapılı bir glikol polimeri, bir karbonhidrattır. Nişastalar bileşim yönünden amiloz ve amilopektin bileşenlerinden oldukça farklıdır.

**Genel Üretim Metodu:** Doğal halden nişasta eldesi için çeşitli ayırma metotları kullanılır. Çeşitli çözücülerdeki bulamaç işlemleri kullanılarak nişasta elde edilir ve sonrasında yıkanır ve kurutulur.

**Kullanım Alanları:** Yiyecekler, kağıt, tekstil, yapıştırıcılar (Meltzer, 1981).

### 5.3 Suda Çözünebilir Poliesterler

Bu konu ile ilgili olarak yapılan literatür araştırmalarında suda çözünebilir poliesterlerle ilgili patent çalışmalarına ulaşıldı. Bu patentler, solventler yerine suyun ikame edilmesi ile çevre dostu hale getirilen kaplamalar, bağlayıcılar, vernikler, boyalar ve boyalar içinde zor disperse olan pigmentlerin kolayca disperse olmasını sağlayan bileşimleri içermektedir. Ayrıca bu patentlerde tekstil sanayinde fiberlerin boyutlandırılması ve haşılama işlemlerinde kullanılan suda çözünebilir poliesterler de ele alınmaktadır. Bu çalışmalar, suda çözünebilir poliester yapılarına ulaşmak için suda çözünürlüğü sağlayan asit grupları, polar eter grupları, sülfon grupları gibi çeşitli grupların poliesterlerin yapısına dahil edilmesinden ve bunların özelliklerinden bahsetmektedir (Koenig ve Hsieh, 1980), (Laganis. ve Begley, 1979), (Patzschke, 1979), (Engelhardt vd, 1979), (Laganis, 1979), (Login, 1979), (Dunbar ve Antle, 1979), (Turpin, 1980).

### 5.4 Polimerlerin Sülfonlanması

Polimerik yapılara sübstitüsyon ile  $-SO_3H$  grubunun kazandırılması, gerek polimere suda çözünme yeteneği, gerekse yakıt pillerinde kullanılan proton değiştirici membran (PEM) yapılarına ulaşmak için hedeflenmiş ve başarılı bir işlemdir. Polimerlere sülfon gruplarının

eklenmesi işlemi, son yıllarda su bazlı sistemlerin önem kazanması ve yenilenebilir, çevre dostu, yeni enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç sonunda üzerinde yoğun bir çalışmaya sahne olmuştur. Bu amaçla genel olarak iki farklı yöntem kullanılmıştır:

- I. Polimerik yapılara farklı sülfondırma reaktifleri ile  $-SO_3H$  gruplarının eklenmesi,
- II. Monomer gruplarına  $-SO_3H$  katılması ve sonrasında polimerik yapılara ulaşma.

Bu yöntemleri daha detaylı incelersek;

### I. Polimerlerin Sülfonlanması:

Genel olarak polimer sülfonlanması, heterojen reaksiyonlarla veya hidrokarbonlar veya klorlu çözücüler içinde homojen reaksiyonlarla gerçekleştirilebilir. Sülfondırma bileşenleri olan  $SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $ClSO_3H$ , asetil sülfat,  $C_{12}$ -lauril sülfat,  $C_{18}$ -stearil sülfat ve  $SO_3$ 'nın alkilfosfatlar ve dioksan kompleksleri yaygın olarak polimerlerin sülfondırılması için kullanılırlar. Bu reaktifler kullanılarak sülfondırılan polimerler ve bu amaçla kullanılan reaktifler aşağıda verilmiştir (Kuçera, 2001):

Polistiren	:	Asetil sülfat (Homojen reaksiyon) $SO_3$ (g) (Heterojen reaksiyon) (Kuçera, 2001).
Poli(stiren-izobutilen-Stiren)	:	Asetil sülfat (Elabd ve Napadensky, 2004).
Polietilen	:	$SO_2 + Cl_2$ (Tricoli ve Carretta, 2002).
Polietilen & Polipropilen	:	Oleum (Maddanimath ve Mulla, 2002).
Polisülfon	:	Klorosülfonik asit (Deimede ve Voyiatzis,2000).
	:	Trietil fosfat + $H_2SO_4$ (Fang, 2004).
Poli(stiren-b-(etilen-ko-butilen)-b-stiren		
SEBS	:	Asetil sülfat (Blackwell ve Mauritz, 2004).
Maleatlanmış Poli(stiren-b-(etilen-ko-butilen)-b-stiren		
m-SEBS	:	Asetil sülfat (Ghosh ve Peiffer, 2001).
Polianilin	:	Oleum (Koul ve Chandra, 2001).
Poli(arilen eter)	:	Oleum (Lee ve Hong, 2004).
Poli(eter eter keton)	:	$H_2SO_4$ (Arthanareeswaran ve Srinivasan, 2004).

## II. Monomerlerin Sulfonlanması:

Bu yöntemde; sulfonlanmış polimerler ulaşmak için makromoleküler yapının sulfonlanması yerine, öncelikle yapıyı oluşturacak monomerlerin sulfonlanması ve sonrasında  $-SO_3H$  grubuna sahip bu monomerlerin polimerizasyonu ile arzu edilen sonuç alınma yoluna gidilmiştir.



## 6. DENEYSEL KISIM

### 6.1 Kimyasal Maddeler

Denemelerde kullanılan,

<i>Poli(etilen-ko-terafatalat) (PET)</i>	: Plaskim Ltd. Şti'den granül halinde temin edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı
<i>Etilen Glikol (EG)</i>	: Plaskim Ltd. Şti'den temin edildi ve distillenerek kullanıldı.
<i>Trifluoro asetik asit (TFAA)</i>	: Merck firmasından temin edildi ve >%99 saflıktadır.
<i>5-sülfo izoftalik asit (SIP)</i>	: Lancaster firmasından temin edildi ve >%99 saflıktadır.
<i>5-sülfo izoftalik asit etilen glikol esteri (SIPE)</i>	: Sentezlendi ve saflaştırıldı.
<i>Asetik anhidrit</i>	: Teknik saflıktadır ve saflaştırma uygulanmadı.
<i>Piridin</i>	: Merck firmasından temin edildi >%99 saflıktadır.
<i>Sodyum Hidroksit</i>	: Merck firmasından temin edildi >%99 saflıktadır.
<i>Titanyum tetraizopropilat</i>	: Plaskim Ltd. Şti'den temin edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadı
<i>Hegzan</i>	: Merck firmasından temin edildi >%99 saflıktadır.
<i>Oleum</i>	: Merck firmasından temin edildi %99 saflıkta ve %65 oranında SO <sub>3</sub> içermektedir.
<i>Kalsiyum klorür</i>	: Merck firmasından temin edildi >%99 saflıktadır.
<i>Antimon oksit</i>	: Merck firmasından temin edildi >%99 saflıktadır.
<i>Benzen</i>	: Merck firmasından temin edildi >%99 saflıktadır.
<i>İsopropil alkol</i>	: Akkimya firmasından temin edildi ve PURE saflıktadır.
<i>Metanol</i>	: Merck firmasından temin edildi >%99 saflıktadır.
<i>Hidroklorik asit</i>	: Merck firmasından temin edilmiştir >%99 saflıktadır.

## 6.2 Kullanılan Aletler

Deneysel çalışmalarda,

Erime Noktası Tayin Cihazı : Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı

pH metre : Metrohm 654 marka pH metre

Yüzey Gerilim Tayini Cihazı : White Elect. Inst. Co. Ltd. Torsion Balance marka yüzey gerilim tayin cihazı

Viskozimetre : Brookfield DVII marka viskozimetre

FT-IR : Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR cihazı

kullanıldı.

## 6.3 Deneysel Yöntemler

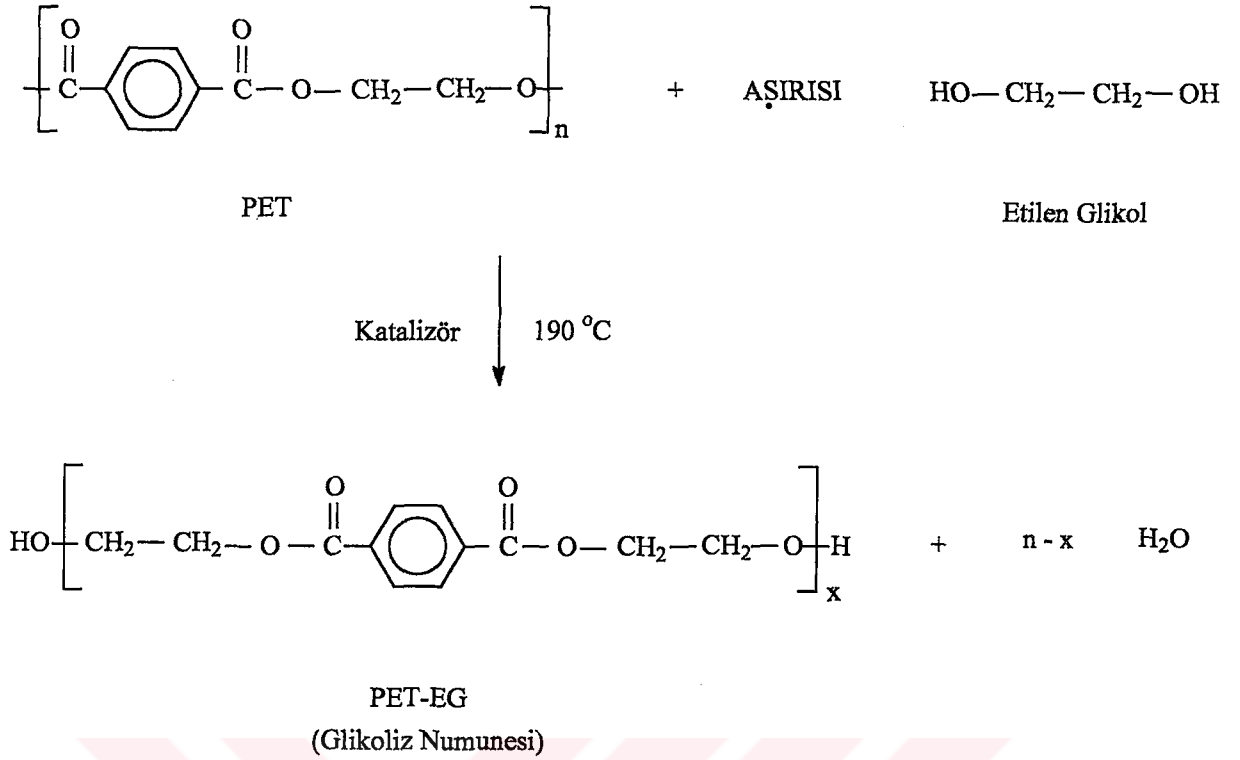
### 6.3.1 Glikoliz Reaksiyonu

Bu çalışmada PET'in monoetilen glikol ile titanyum tetraizopropilat katalizörlüğünde farklı zaman aralıklarında glikolizlenmesi ile depolimerleşmesi sağlanarak, daha düşük molekül ağırlıklı oligomerik PET yapılarına ulaşılması gerçekleştirildi.

PET'in glikolizi için 2 boyunlu 500 mL lik bir balona 140 g granül halinde PET numunesi, 360 mL monoetilen glikol ve 1,2 mL titanyum tetraizopropilat konuldu ve geri soğutucu altında 190 °C sıcaklığa ulaşıldıktan ve PET granüllerinin tamamı monoetilen glikol 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 monoetilen glikolün artıklarından kurtarılacak için destile su ile yıkandı.

Katı haldeki ürün 110 °C'de etüvde kurutuldu.

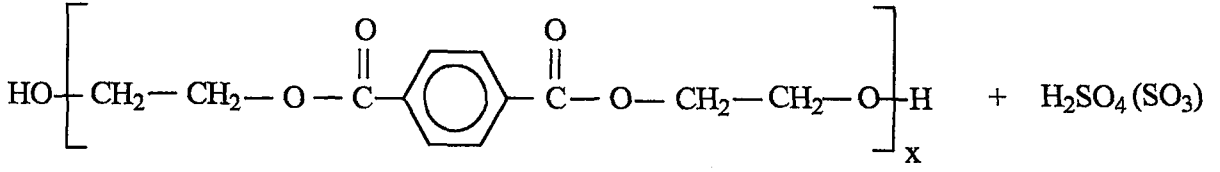


Şekil 6.1 PET'in Etilen glikol ile glikolizi.

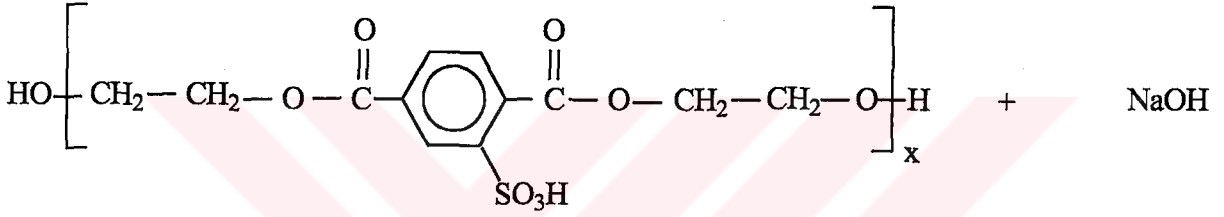
### 6.3.2 Sülfonlama Reaksiyonu

Sülfonlanma reaksiyonu, glikoliz işlemi sonrasında elde edilen glikoliz numuneleri (PET-EG) ve glikolize uğratılmamış, mekanik etki ile toz haline getirilmiş PET örneklerinin hegzan içinde manyetik karıştırıcı ile süspansiyon edilerek, buz banyosu içinde değişik hacimlerdeki oleum damlatma hunisi yardımı ile bu süspansiyona sıcaklık 5–10 °C aralığında olacak şekilde eklenmesi ile gerçekleştirildi. Damlatma hunisinin ucuna oleumun havadan nem kapmaması için CaCl<sub>2</sub> ile doldurulmuş kurutucu başlık ve yine benzer şekilde PET ve PET-EG numunelerinin süspansiyon edildiği hegzanın ortamdaki uzaklaşmaması için kullanılan geri soğutucunun ucuna da birinin NaOH ve diğerinin içinde CaCl<sub>2</sub> bulunan yıkama şişelerine bağlanmıştır.

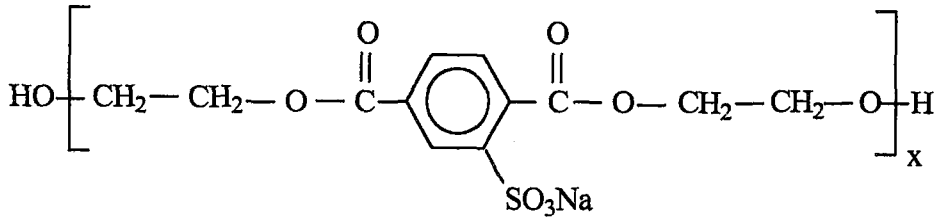
Sülfonlanan ürün su ile yıkandı ve süzme işlemi uygulandı. Daha sonra katı haldeki ürün suda çözünabilir yapıya ulaşması için asit yapısındaki -SO<sub>3</sub>H grubu, ürünün 0,1 N NaOH çözeltisi ile muamelesiyle tuz yapısına (-SO<sub>3</sub>Na) dönüştürüldü. NaOH çözeltisinde çözünen kısım süzme yöntemi ile ayrıldı ve süzüntü alınarak karakterizasyon yapıldı.



PET-EG (Glikoliz Numunesi)



Sülfonlanmış PET-EG (Glikoliz Numunesi) Asit Formu



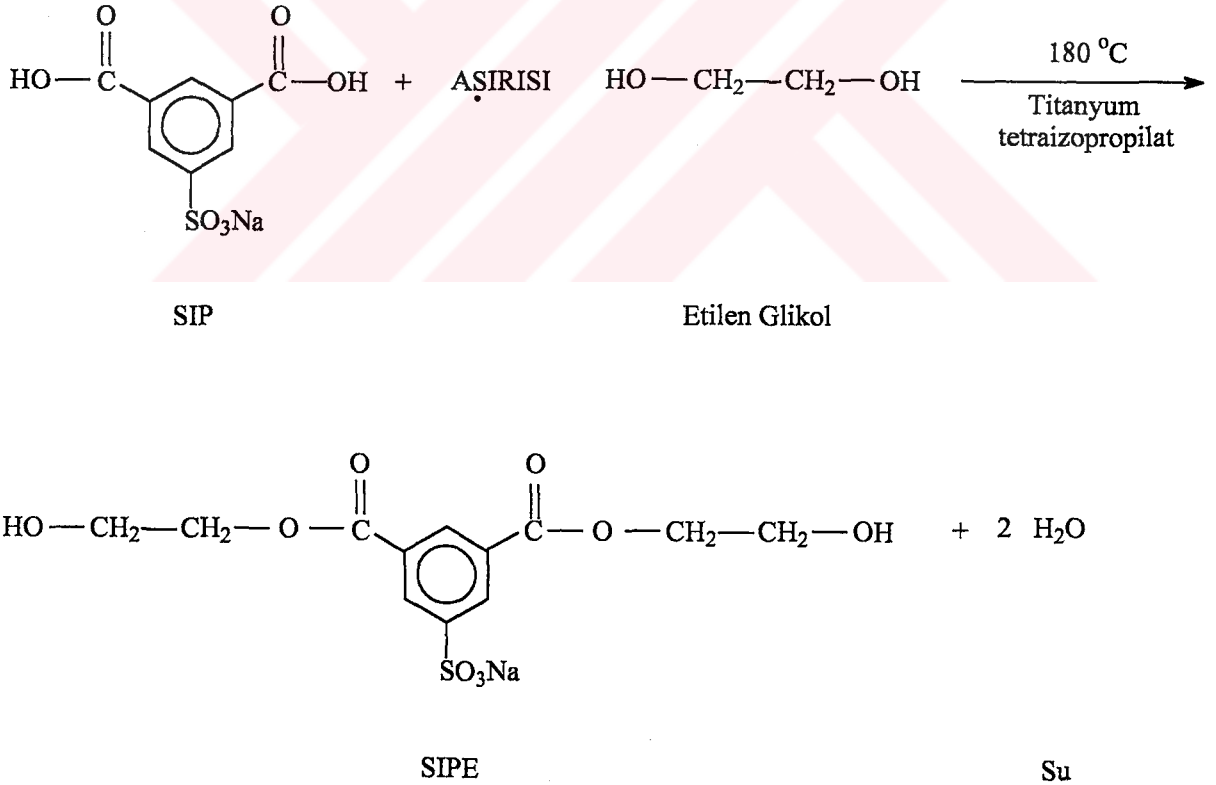
Suda Çözünebilir PET

Şekil 6.2 PET-EG'nin sülfonlanması.

### 6.3.3 Suda Çözünen PET'in Sentezi

PET ve PET-EG numunelerinin sülfolanması işlemi arzu edilen sonucu vermediğinden suda çözünebilir PET'e, aromatik halkaya suda çözünürlüğü sağlayacak  $-\text{SO}_3\text{Na}$  grubunun bağlı olduğu 5-sülfoizoftalik asit sodyum tuzu (SIP) ile PET-EG oligomerik yapılarının polikondenzasyonu ile ulaşılmaya çalışıldı. Bu amaçla öncelikle SIP monoetilen glikol ile reaksiyona sokularak dietilen glikol 5-sülfoizoftalat sodyum tuzu (SIPE) elde edildi. Bunun için 0,1 mol olacak şekilde 26,8 g SIP, fazlası olacak şekilde 120 mL monoetilen glikol ve katalizör olarak titanyum tetraizopropilattan 2 mL alınarak  $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona sokuldu ve 0,2 mol yani 3,6 mL su düz soğutucunun ucundaki ölçü kabında birikince reaksiyon durduruldu.

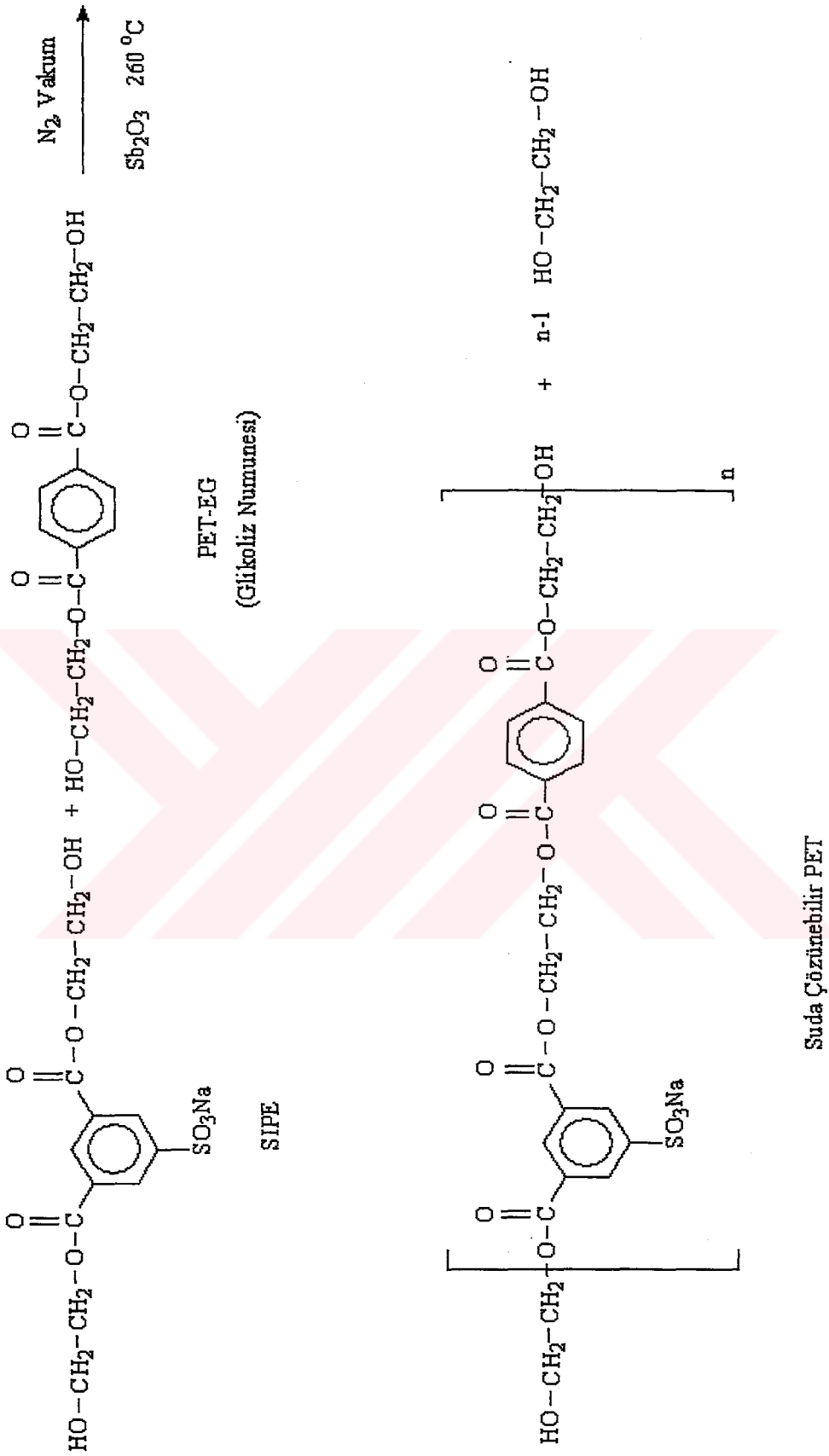
Balon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu ve monoetilen glikolün içinde çözüldüğü buna karşılık ürünün içinde çözünmediği asetonda çöktürme yapılarak ve sonrasında süzme ve yine aseton ile yıkama işlemi ile reaksiyona girmeyen monoetilen glikol ortamdan uzaklaştırılarak ürün saflaştırıldı ve karakterize edildi.



Şekil 6.3 SIP'ten etilen glikol ile SIPE eldesi.

PET-EG numunelerinin molekül ağırlığı viskozimetrik yöntemle ve GPC ile oligomerik yapılarda olması sebebiyle tayin edilemediğinden, hidroksil sayısının tanımından yararlanılarak tespit edildi. Polikondenzasyon reaksiyonu için molekül ağırlığı hidroksil sayısından yararlanılarak  $400 \text{ g mol}^{-1}$  olarak bulunan PET-EG numunesi tercih edildi.

Elde edilen SIPE ve PET-EG, polikondenzasyon reaksiyonuna sokularak nihai ürün olan suda çözünebilir PET'e ulaşılmaya çalışıldı. Bu amaçla 1:1 (mol:mol) oranında olacak şekilde 3,56 g (0,01 mol) SIPE ve 4,00 g (0,01 mol) PET-EG (0. dakika), balona alındı üzerlerine katalizör olarak, ağırlıkça %1 olacak şekilde 0,07 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ilave edildi. Balon içeriği azot atmosferinde ve vakum altında 255–260 °C sıcaklıkta, 4 saat süreyle reaksiyona sokulduktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine destile su ilave edilerek çözünmesi için manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile uygulanan süzme işlemi sonunda, çözünmeyen kısmın yaklaşık olarak 0,05 g olduğu tayin edildi. Çözünen kısmın film yapma özelliği bulunduğu da tespit edildi. Karakterizasyonlar bu çözelti fazı üzerinden gerçekleştirildi.



Şekil 6.4 Suda Çözünabilir PET'in polikondenzasyon ile eldesi.

## 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  $\alpha$  ve K değerleri ( $\alpha$ : 0,68 ve K:  $4,33 \times 10^{-4}$ ) (Brandrub ve Immergut, 1989) Mark-Houwink (6.1) eşitliğinde yerine konularak molekül ağırlığı bulundu. Buna göre PET'in molekül ağırlığı: 80 000 g mol<sup>-1</sup>'dir.

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

### 6.4.2 Glikoliz Numunelerinin Karakterizasyonları

#### 6.4.2.1 Erime Noktası

Glikoliz numunelerin erime noktaları Gallenkamp Marka erime noktası tayin cihazı ile tayin edildi buna göre erime noktaları;

0. Dakikalık Glikoliz Numunesinin Erime Noktası	: 109,5 °C
30. Dakikalık Glikoliz Numunesinin Erime Noktası	: 109 °C
60. Dakikalık Glikoliz Numunesinin Erime Noktası	: 108 °C

#### 6.4.2.2 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.

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

Asit Sayısı : 1 g örneğin asidik bileşenlerini titre etmek için gerekli KOH'ın miligram sayısı.

$V_{\text{NaOH}}$  : Numune için harcanan NaOH sarfiyatı.

$N_{\text{NaOH}}$  : NaOH'in konsantrasyonu.

56,1 : KOH'in molekül ağırlığı.

$W_{\text{Numune}}$  : Reaksiyona sokulan numunenin ağırlığı.

Yukarıdaki formüle (6.1) göre hesaplanan glikoliz numunelerine ait asit sayıları aşağıda verildi:

0. Dakikalık Glikoliz Numunesinin Asit Sayısı : 221

30. Dakikalık Glikoliz Numunesinin Asit Sayısı : 224

60. Dakikalık Glikoliz Numunesinin Asit Sayısı : 240

#### 6.4.2.3 Hidroksil Sayısı

Hidroksil sayısı (veya indisi) 1 g örneğe eşdeğer KOH'ın miligram sayısı olarak tanımlanır (David ve Staley, 1969).

Hidroksil sayısının (veya indisinin) 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 pH metre yardımıyla pH:7

oluncaya dek 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.

$V_{\text{Numune}}$  : Numune için harcanan NaOH sarfiyatı.

56,1 : KOH'in molekül ağırlığı.

$W_{\text{Numune}}$  : Reaksiyona sokulan numunenin ağırlığı.

$N_{\text{NaOH}}$  : NaOH'in Konsantrasyonu

Yukarıdaki formüle (6.3) göre hesaplanan glikoliz numunelerine ait hidroksil sayıları aşağıda verildi:

0. Dakikalık Glikoliz Numunesinin Hidroksil Sayısı : 280

30. Dakikalık Glikoliz Numunesinin Hidroksil Sayısı : 315

60. Dakikalık Glikoliz Numunesinin Hidroksil Sayısı : 449

#### 6.4.2.4 Molekül Ağırlığı

PET-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'in miligram sayısıdır. PET-EG molekülünün 2 tane -OH grubu içermesinden dolayı formülde KOH miligram sayısı (56000x2) 112000 olarak alındı. PET-EG numunelerinin bulunan molekül ağırlıkları aşağıda verildi.

0. Dakikalık PET-EG Numunesinin Molekül Ağırlığı : 400 g mol<sup>-1</sup>  
 30. Dakikalık PET-EG Numunesinin Molekül Ağırlığı: 356 g mol<sup>-1</sup>  
 60. Dakikalık PET-EG Numunesinin Molekül Ağırlığı: 249 g mol<sup>-1</sup>

Çizelge 6.1 Glikoliz numunelerinin özelliklerinin toplu gösterimi.

Glikoliz Numuneleri	Erime Noktası °C	Asit Sayısı	Hidroksil Sayısı	Molekül Ağırlığı g mol <sup>-1</sup>
0. Dakika	109,5	221	280	400
30. Dakika	109	224	315	356
60. Dakika	108	240	449	249

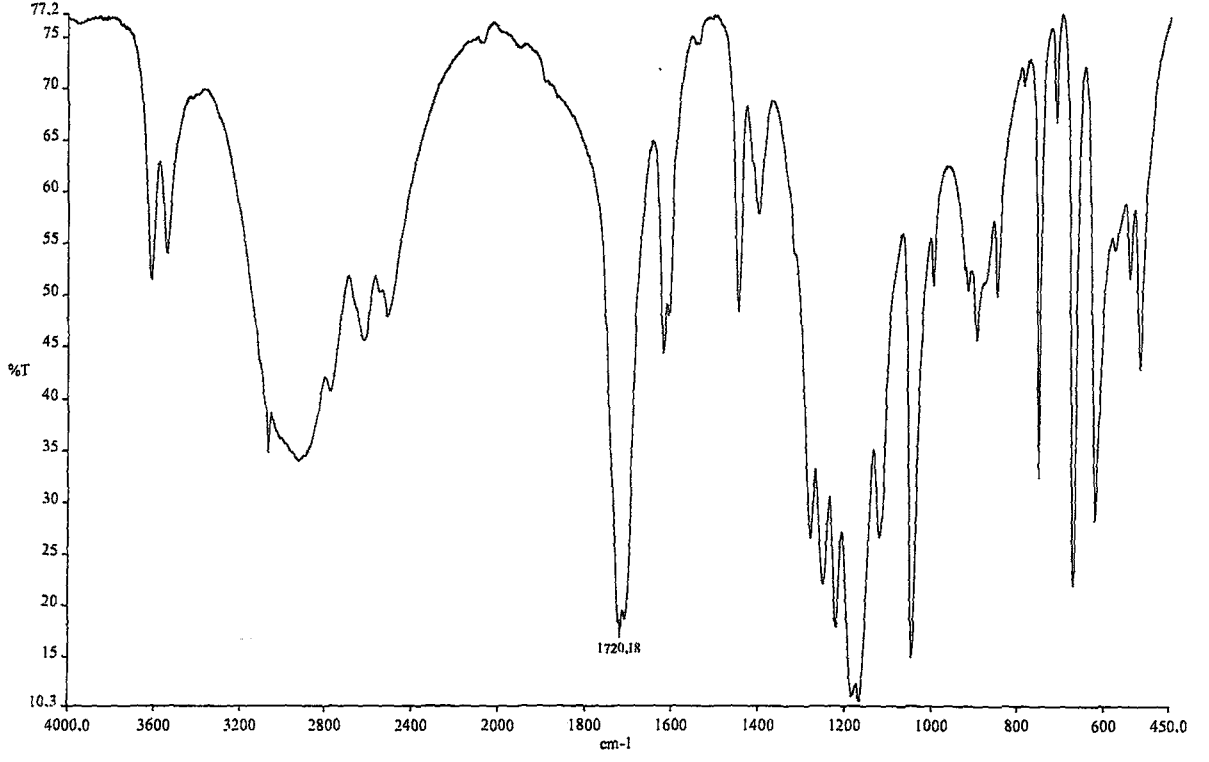
#### 6.4.3 Sülfonlanan Numunelerin Karakterizasyonu

Glikolize uğratılmış PET numunelerinin (PET-EG) ve mekanik etki ile toz haline getirilmiş PET örneklerinin, sülfonlanması ile elde edilen numunelerin karakterizasyonları için yapılan FT-IR analizleri ve -SO<sub>3</sub>H miktarının tayini için yapılan titrimetrik analizler, örneklerin oleum tarafından degrede edildiğini ve arzu edilen sülfonlanmanın gerçekleştirilemediğini ortaya koydu. Bu sonuç -COOH gruplarının birbirlerine göre para konumunda olduklarında, aromatik halkaya yeni bir sübstitüentin girmesini engellediklerini gösterdi. Ayrıca alınan bu sonuçlar, oleumun polimerler için sülfonlanma reaksiyonlarında kullanımının çok uygun olmadığını ortaya koydu. Literatür taramaları ve oleum ile başka aromatik halka taşıyan polimerlerle yapılan sülfonlanma denemeleri (dikloro etanda çözünerek hazırlanmış polistiren ve poli(stiren-b-[etilen-ko-bütlen]-b-stiren) örnekleri ile çalışıldı) bu sonucu destekledi. Bu nedenle suda çözünebilir PET sentezi için başka yöntemler kullanılmasının gerekliliği sonuç olarak elde edildi.

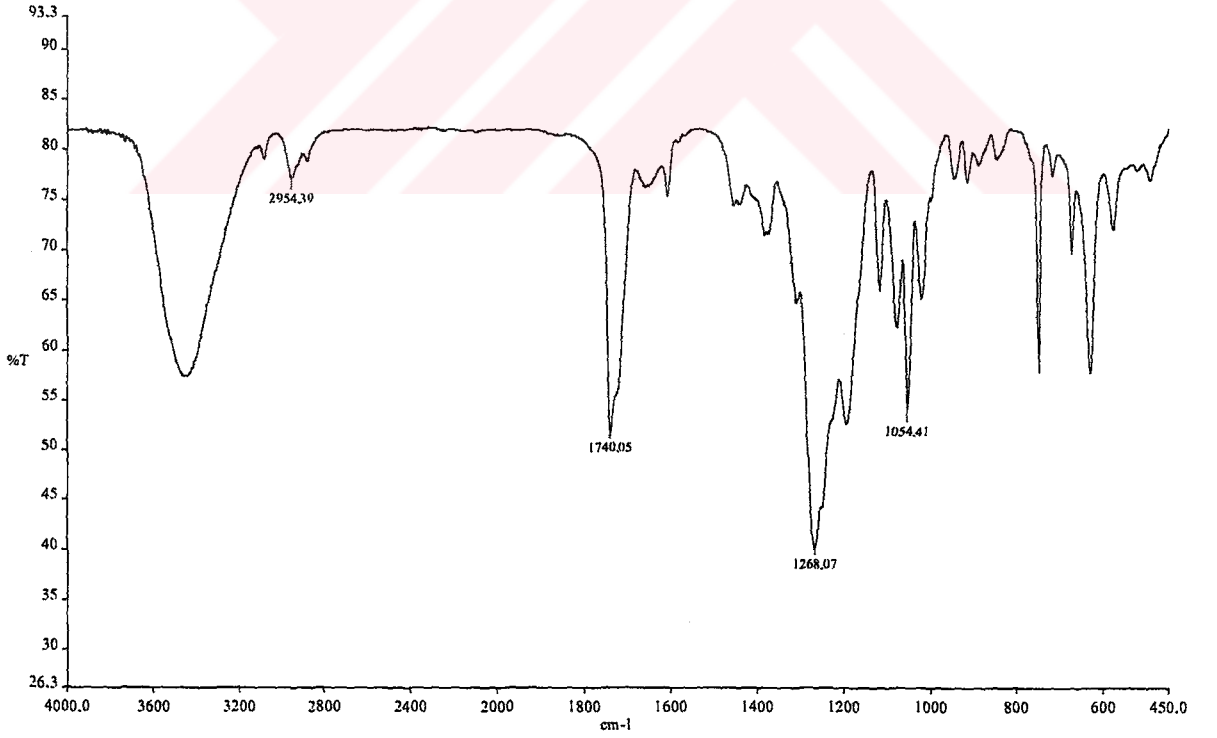
## 6.4.4 Suda Çözünebilir PET'in Karakterizasyonu

### 6.4.4.1 Yapı Tayini

Suda çözünebilir PET sentezinin ilk basamağı olan 5-sülfo izoftalik asit sodyum tuzunun (SIP), etilen glikol ile esterleştirilmesinden (SIPE) elde edilen beyaz katı toz ürünün, KBr ile tablet yapılarak FT-IR spektrumları alındı ve erime noktası tayin edildi. SIP'ın erime noktası 373-375°C iken yapıya giren etilen glikolün erime noktasını 235°C ye düşürdüğü bulundu. FT-IR spektrumları (Şekil 6.5 ve Şekil 6.6) ve erime noktasındaki düşüş, arzu edilen reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlandı. SIPE'nin FT-IR spektrumunda (Şekil 6.6) 2954  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik, yapıda alifatik  $-\text{CH}_2$  gruplarının bulunduğunu, SIP'ın FT-IR spektrumundaki (Şekil 6.5) asite ait  $-\text{C}=\text{O}$  grubu 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'de pik verirken, SIPE'nin FT-IR spektrumunda (Şekil 6.6)  $-\text{C}=\text{O}$  grubunun pikinin 1740  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi ester bağlarının varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca 1268  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik C-O-C bağının asimetric gerilmesini ve 1054  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik aynı bağın simetrik gerilmesini gösterir ki bunlar da yapının ester grubu taşıdığını kanıtlamaktadır.



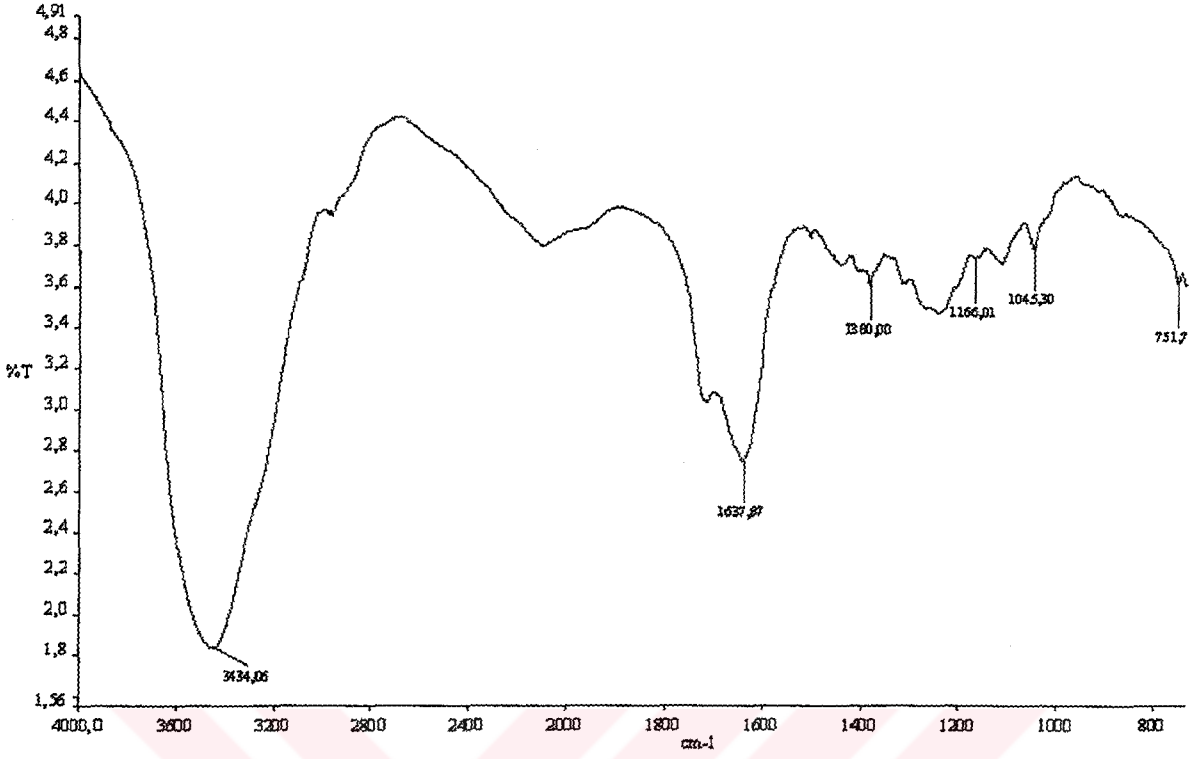
Şekil 6.5 SIP'in FT-IR spektrumu



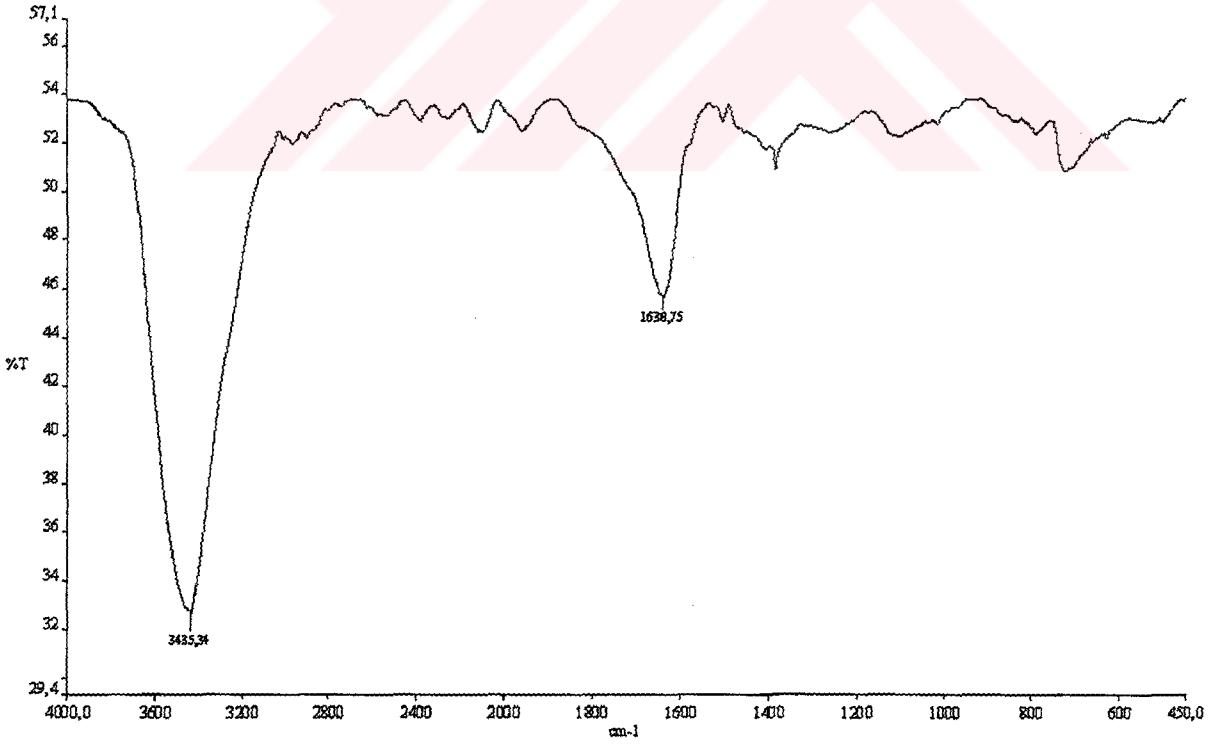
Şekil 6.6 SIPE'nin FT-IR spektrumu

SIPE ve PET-EG'nin verdiği polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ürünün (Suda Çözünebilir PET) distile suda çözülerek hazırlanan çözeltilisi 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  $751\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik trisübstitüe benzene ait halka eğilmesini,  $1045$  ve  $1166\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler S=O bağının simetrik titreşimini ve  $1380\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise S=O bağının asimetric titreşimini gösterir.





Şekil 6.7 Suda Çözünebilir PET'in FT-IR Spektrumu.



Şekil 6.8 PET'in FT-IR spektrumu.

#### 6.4.4.2 Molekül Ağırlığı

Suda çözünebilir PET örneğinin molekül ağırlığı, Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak ve Mark-Houwink eşitliğinden yararlanılarak tespit edildi. Bu amaçla suda çözünebilir 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 tayin edildi. Sonrasında intrinsik viskozite değeri ve ilgili  $\alpha$  ve K değerleri ( $\alpha$ : 0,68 ve K:  $4,33 \times 10^{-4}$ ) (Brandrub ve Immergut, 1989) Mark-Houwink (6.5) eşitliğinde yerine konularak molekül ağırlığı bulundu. Buna göre suda çözünebilir PET'in molekül ağırlığı:  $22\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ 'dir.

$$[\eta] : K M_v^\alpha \quad (6.5)$$

#### 6.4.4.3 Çözünürlük

Suda çözünebilir PET, pH:2 ve daha aşağısındaki pH larda sudaki çözeltisinde çöktüğü, pH:9 ve daha yüksek pH larda ise jel yapısına ulaştığı gözlemlendi bu da suda çözünebilir PET'in polielektrolit özelliğinin bulunduğunu gösterdi.

#### 6.4.4.4 Yüzey Gerilimi

Suda çözünebilir PET örneğinin yüzey geriliminin tayini için, halka koparılması yöntemi ile ölçüm alınan White Elect. Inst. Co. Ltd. Torsion Balance marka yüzey gerilim tayin cihazı kullanıldı. 25 °C'de saf suya karşı kalibre edilmiş cihaz ile %5 oranında polimer içeren sulu çözeltinin ölçülen yüzey gerilimi: 53,05 dyn/cm dir.

#### 6.4.4.5 Viskozite

Suda çözünebilir PET örneğinin viskozitesinin tayini için, Brookfield DV II marka viskozimetre cihazı kullanıldı. 20 °C'de Spindle No:1 ile 60 rpm de %5 oranında polimer içeren sulu çözeltinin ölçülen viskozitesi:10,5 cP dir.

#### 6.4.4.6 İyon Değiştirme Kapasitesi

İyon değiştirme kapasitesi, 1 g polimerdeki iyonların miliekivalent sayısını belirtir. Suda çözünebilir PET örneğinin iyon değiştirme kapasitesinin tayini için HCl ile çöktürülerek asit formuna dönüştürülmüş kuru polimer örneğinden tartım alınarak NaOH çözeltisi içinde 12 saat bekletildi. Sonra konsantrasyonu belli HCl ile numune ve boş şahit için fenol ftalein

İndikatörlüğünde titrasyon yapıldı ve iyon değiştirme kapasitesi aşağıdaki formül (6.6) yardımıyla hesaplandı.

$$\text{İyon Değiştirme Kapasitesi} = \frac{(V_{\text{şahit}} - V_{\text{Numune}}) \times N_{\text{HCl}}}{W_{\text{Polimer}}} \quad (6.6)$$

İyon Değiştirme Kapasitesi : 1 g polimerdeki iyonların miliekivalent sayısı.

$V_{\text{şahit}}$  : şahit için harcanan HCl sarfiyatı.

$V_{\text{Numune}}$  : Numune için harcanan HCl sarfiyatı.

$N_{\text{HCl}}$  : HCl asitin konsantrasyonu

$W_{\text{Polimer}}$  : Titrasyon için alınan polimerin ağırlığı.

Buna göre suda çözünebilir PET örneğinin iyon değiştirme kapasitesi: 0,8 meğg g<sup>-1</sup> bulundu.

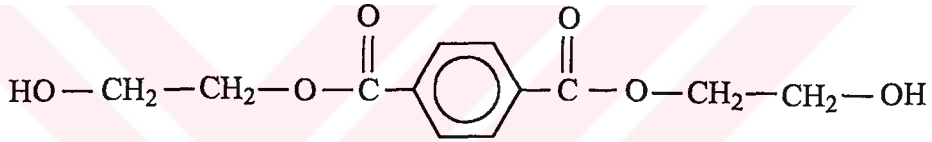
#### 6.4.4.7 Sübstitüsyon Derecesi

Sübstitüsyon derecesi, polimerdeki sülfon gruplarının ortalama sayısını verir. İyon değiştirme kapasitesinden yararlanılarak suda çözünebilir PET'in iğerdiği sülfon grupları tayin edilmiştir. Buna göre suda çözünebilir PET'in sübstitüsyon derecesi 0,416 edg/mol ve sülfon gruplarının yüzdesi % 41,6 dır.

## 7. SONUÇLAR

Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın değişik zaman aralıklarında etilen glikol ile depolimerleşmesi, elde edilen glikoliz numuneleri (PET-EG) ve mekanik etki ile toz haline getirilen poli(etilen-ko-teraftalat)'ın numunelerinin sülfonlanması, dietilen glikol 5-sülfo izoftalat sodyum tuzu (SIPE) ile poli(etilen-ko-teraftalat)'ın glikoliz numunelerinin (PET-EG) polikondenzasyonu bu çalışmada incelendi. Bulunan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Poli(etilen-ko-teraftalat)'ın (PET), etilen glikol (EG) ile katalizör varlığında 190 °C'de gerçekleştirilen depolimerleşme reaksiyonunda, PET'in artan süreyle doğru orantılı olarak zincir yapısının parçalanarak oligomerik yapılara dönüştüğü tespit edildi. Ayrıca 60 dakika sonunda elde edilen ürünün erime noktası 108 °C ve hidroksil sayısı 449 olarak tayin edildi. Bu değerler bishidroksietilteraftalat'ın değerleri ile aynıdır. Bu da PET'in 60 dakikalık süre sonunda tamamen depolimerleştiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 6.9 Bishidroksietilteraftalat'ın kimyasal yapısı.

2. PET ve PET-EG numunelerinin %65 SO<sub>3</sub> içeren oleum ile hegzan ortamında yapılan sülfonlama reaksiyonlarından, birbirlerine göre para konumunda bulunan -COOH gruplarının halkayı deaktive etmeleri, meta yönlendirici olmaları ve sterik engellemeleri yüzünden, PET'in yapısında bulunan aromatik halkaya yeni bir sübstitüent girmesini engelledikleri dolayısıyla sülfonlanmanın gerçekleşmediği sonucu elde edildi. Ayrıca oleumun polimerlerin sülfonlanmasında kullanımının çok uygun olmadığını ortaya koydu. Farklı polimerlerle yapılan sülfonlama reaksiyonları (polistiren ve poli(stiren-b-[etilen-ko-bütillen]-b-stiren)'in dikloro etandaki çözeltisi ile çalışıldı) ve literatür incelemeleri bu sonucu destekledi. Oleumun yoğunluğu ve suya karşı gösterdiği karakterin (oldukça hidrofil), sülfonlama reaksiyonlarında kullanılan çözücü ve süspansiyon sistemlerindeki çözücülerin yoğunlukları ve suya karşı gösterdikleri karakterlerin (hidrofob), farklı olmaları nedeniyle polimer ile sülfonlamayı sağlayacak reaktif olan oleumun uygun etkileşime girememeleri ve reaksiyonun polimerin degrades edilmesi ile sonuçlanması, bunun en önemli sebebidir.

3. Suda çözünebilir PET sentezinin ilk basamağı olan 5-sülfo izoftalik asit sodyum tuzunun (SIP), etilen glikol ile katalizör varlığında 190 °C'de esterleştirilmesi reaksiyonundan, dietilen glikol 5-sülfo izoftalat sodyum tuzu (SIPE) elde edildi. Beyaz katı toz ürünün, FT-IR spektrumlarından ve erime noktasından yararlanılarak yapısı aydınlatıldı ve arzu edilen reaksiyonun gerçekleştiği saptandı.
4. Dietilen glikol 5-sülfo izoftalat sodyum tuzu (SIPE) ile poli(etilen-ko-teraftalat)'ın glikoliz numunelerinin (PET-EG), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlüğünde, N<sub>2</sub> atmosferinde vakum altında 255-260 °C'de 4 saat süreyle gerçekleştirilen polikondenzasyon reaksiyonu ile suda çözünebilir PET'e ulaşıldı. Elde edilen ürünün FT-IR spektrumları ve viskozimetrik yöntemle tayin edilen molekül ağırlığı, istenilen reaksiyonun gerçekleştiğini ortaya koydu.
5. Suda çözünebilir PET numunelerinin pH:2 ve daha düşük pH larda çöktüğü ve pH:9 ve daha yüksek pH larda şişerek jel yapısına ulaştığı gözlemlendi. Bu sonuç suda çözünebilir PET'in polielektrolit özelliğinin bulunduğunu gösterdi.
6. Suda çözünebilir PET numunelerinin titrimetrik analizlerle iyon değiştirme kapasitesi ve süstitüsyon derecesi, viskozimetrik yöntemle molekül ağırlığı tayin edildi. Bulunan değerlerin suda çözünebilir poliesterlerle ilgili patent çalışmalarındaki (Engelhardt vd, 1979), (Login, 1979) değerlerle uyumlu olduğu bulundu.

**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.

Baysal, B., (1994), Polimer Kimyası, ODTÜ Fen ve Edebiyat Fakültesi Yayınevi.

Beşergil, B., (2003), Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi.

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.

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/Butylene-Styrene Block Copolymer", *Rubber Chemistry and Technology*, 74(5):883-897.

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.

Login, R.B., (1979), US Patent 4 158 083.

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.

Tricoli, V. ve Carretta, N., (2002), "Polymer Electrolyte Membranes Formed of Sulfonated Polyethylene", *Electrochemistry Communications*, 4:272-276.

Turpin, E.T., (1980), US Patent 4 195 102.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi : 21.08.1980

Doğum Yeri : Dursunbey/Balıkesir

Lise : 1994-1997 Balıkesir Lisesi

Lisans : 1997-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat  
Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans :2002-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri  
Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya  
Programı

**Çalıştığı Kurumlar**

2002-...

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat  
Fakültesi Araştırma Görevlisi