

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOFURAN İÇEREN POLİMETAKRİLAT'IN BAZI TİCARİ
POLİMERLERLE BLENDLERİNİN HAZIRLANMASI: BLEND VE
KOPOLİMERLERİNİN BİYOLOJİK VE FİZİKSEL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülşen EROL
091117129

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Fen Bilim. Enstitüsü

Danışman: Doç. Dr. Zülfiye İLTER

ŞUBAT-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOFURAN İÇEREN POLİMETAKRİLAT'IN BAZI TİCARİ
POLİMERLERLE BLENDLERİNİN HAZIRLANMASI: BLEND VE
KOPOLİMERLERİNİN BİYOLOJİK VE FİZİKSEL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülşen EROL
091117129

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :04.03.2014
Tezin Savunulduğu Tarih :05.02.2014

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Zülfiye İLTER**
Diğer Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sevda KIRBAĞ**
Yrd. Doç. Dr. Fatih COŞKUN

ŞUBAT-2014

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanması ve yürütülmesi aşamasında bana yol gösteren, destek ve ilgisini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Zülfiye İLTER' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU ve Prof. Dr. Sevda KIRBAĞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını ve dostluklarını esirgemeyen Gülben TORĞUT ve Güzin PIHTILI' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yine çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen Ferda GÖZTOK ve Fatih BİRYAN'a teşekkür ederim.

Beni büyük fedakârlıklarla büyütüp bu günlere getiren babam İlhami EROL ve annem Gülten EROL' a her türlü destekleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Gülşen EROL
ELAZIĞ-2014

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLOLAR LİSTESİ	X
KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerler	1
1.1.1. Monomer, Polimer	2
1.1.2. Homopolimer	2
1.1.3. Kopolimer	2
1.1.4. Kopolimer Türleri	2
1.2. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	5
1.2.1. Isısal Geçişler.....	5
1.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	5
1.2.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	6
1.2.4. Termogravimetrik Metod (TGA).....	6
1.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	6
1.2.6. Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi (IR)	7
1.3. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri	8
1.4. Polimerlerin İletkenlikleri.....	9
1.5. Blend.....	10
1.5.1. Polimer-Polimer Karışımları	10
1.5.2. Polimer Blendlerinin Önemi.....	11
1.5.3. Blend Yapıları.....	12
1.5.4. Polimer-Polimer Karışabilirliği	13
1.5.5. Kopolimer ile Blend Arasındaki Farklar	14
1.5.6. Blend Çeşitleri	14
1.5.6.1. Karışabilen Blendler	14
1.5.6.2. Kısmen Karışabilen Blendler.....	14

1.5.6.3.	Karışmayan Blendler	15
1.5.7.	Polimer Blendi Hazırlama Teknikleri.....	15
1.5.8.	Poliblend Türleri	16
1.6.	Blendlerle İlgili Yapılan Literatür Çalışmaları.....	16
2.	MATERYAL VE METOT.....	19
2.1.	Kullanılan Cihazlar	19
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
2.3.	Stiren homopolimerinin sentezi	19
2.4.	Akrilonitril Homopolimerinin Sentezi.....	20
2.4.	ABM Homopolimeri, ABM-St, ABM-AN Kopolimerlerinin Sentezi	20
2.5.	Asetil Benzofuran Metakrilat-Stiren Blend Hazırlanması.....	21
2.5.1.	%50 ABM- %50 St, %20 ABM-%80 St, %80 ABM-%20 St Blendlerinin Hazırlanması	21
2.6.	Asetil Benzofuran Metakrilat-Akrilonitril Blend Hazırlanması	22
2.6.1.	%80 ABM-%20 AN, %20 ABM-%80 AN Blendlerinin Hazırlanması	22
2.7.	Blendlerin Mikrobiyolojik Özellikleri	23
2.7.1.	Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması ve Aşılama	23
2.7.2.	Disk Diffüzyon Yöntemi	23
2.8.	Blendlerin İletkenlik Özellikleri	24
3.	SONUÇLAR.....	25
3.1.	Asetil Benzofuran Metil Metakrilat-Stiren Blendlerinin Karakterizasyonu.	25
3.1.1.	%50 ABM-%50 St Blendinin Karakterizasyonu	25
3.1.2.	%20 ABM-%80 St Blendinin Karakterizasyonu	26
3.1.3.	%80 ABM-%20 St Blendinin Karakterizasyonu	27
3.2.	Asetil Benzofuran Metil Metakrilat-Akrilonitril Blendlerinin Karakterizasyonu	28
3.2.1.	%80 ABM-%20 AN Blendinin Karakterizasyonu	28
3.2.2.	%20 ABM-%80 AN Blendinin Karakterizasyonu	28
3.3.	Kopolimerlerin karakterizasyonu	29
3.4.	Blendlerin Termal Analizleri	31
3.4.1.	Blendlerin TGA Ölçümleri	31
3.4.2.	Blendlerin DSC Eğrileri	34
3.5.	Blendlerin GPC Ölçümleri	37

3.6.	Blendlerin Dielektrik Özellikleri	38
3.7.	Blendlerin Mikrobiyolojik Özellikleri	48
3.8.	Blendlerin İletkenlik Özellikleri	48
	TARTIŞMA.....	49
	KAYNAKLAR	53
	ÖZGEÇMİŞ	56

ÖZET

Bu çalışmada asetil benzofuran metakrilat (ABM) polimeri ve kopolimerleri önceden Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya laboratuvarlarında sentezlenmiştir. Daha önceden sentezlenmiş olan ABM polimerinin Stiren (St) ve Akrilonitril (AN) polimerleri ile farklı yüzdelerde blendleri hazırlandı. Varolan kopolimer ve hazırlanan blendler FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edildi. Kopolimer ve blendlerin fiziksel ve biyolojik özellikleri araştırıldı. Biyolojik araştırmalar sonucunda blendlerin antimikrobiyal özellik göstermediği bulundu.

Blendlerin termal özellikleri ve ortalama molekül ağırlıkları DSC, TGA ve GPC teknikleri ile incelendi. Sonuçlar incelendiğinde ABM-St blendlerinde homojen bir dağılım görülmemesine rağmen ABM-AN blendlerinde homojen dağılım görüldü. Yapılan GPC ölçümleriyle de bu sonuçları desteklendi.

Kopolimer ve blendlerin frekansa karşı dielektrik sabitleri ve sıcaklığa karşı dielektrik sabitleri (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve $\ln\sigma$ değerleri ölçüldü. Dielektrik ölçümlerinde blendlerin yalıtkan özellik gösterdiği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Asetil benzofuran metakrilat (ABM), Blend, Dielektrik sabiti, İletkenlik, Antimikrobiyal

SUMMARY

PREPARATION OF BLENDS WITH SOME COMMERCIAL POLYMERS OF POLY(METHACRYLATE) BEARING BENZOFURANE: INVESTIGATION OF BIOLOGICAL AND PHYSICAL BEHAVIOR OF BLEND AND THEIR COPOLYMERS

In this study acetyl benzofuran methacrylate polymer and its copolymers have been synthesized in chemistry laboratory of Firat University before. The blends of ABM polymer, synthesized before, were prepared using styrene and acrylonitrile polymers for various percentages. Available copolymer and prepared blends were characterized by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ techniques. The physical and biological properties of copolymer and blends were investigated. As a result of research of biological, was found to not show the antimicrobial property of blends.

Thermal properties and average molecular weight of blends examined by DSC, TGA and GPC techniques. When examining the results, although not seen ABM-AN showed a homogeneous distribution in the blends, seen a homogeneous distribution of ABM-St blends. These results were supported by the GPC measurement.

The dielectric constants, dielectric loss factors and $\ln\sigma$ parameters of copolymer and blends were measured as a function of frequency and temperature. Dielectric properties of blends were determined.

Keywords: Acetyl benzofuran methacrylate, blend, dielectric constant, conductivity, antimicrobial

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Aşı kopolimerlere örnek yapılar.....	4
Şekil 1.1.Kırmızı Ötesi Spektroskopisi şematik gösterimi	7
Şekil.2.1 Polistiren sentezi	20
Şekil.2.2 Poliakrilonitril sentezi	20
Şekil.2.3. Poli(ABM- ko- St) sentezi	21
Şekil.2.4. Poli(ABM- ko- AN) sentezi	21
Şekil 2.5 ABM-Stiren blendi.....	22
Şekil 2.6. ABM-Akrilonitril blendi	22
Şekil 3.1. %50 ABM-%50 St blendi ¹ H-NMR spekturumu (D-Aseton).....	25
Şekil 3.2. %50 ABM-%50 St blendi FT-IR spekturumu	26
Şekil 3.3. %20 ABM-% 80 St blendi FT-IR spekturumu	26
Şekil 3.4. %80 ABM-%20 St blendi FT-IR spekturumu	27
Şekil 3.5. %80 ABM-%20 AN blendi FT-IR spekturumu.....	28
Şekil 3.6. %20 ABM-%80 AN blendi FT-IR spekturumu.....	28
Şekil 3.7. %50 Poli(ABM-ko-St) FT-IR spekturumu	29
Şekil 3.8. %70 Poli(ABM-ko-AN) FT-IR.....	30
Şekil 3.9. %50ABM-%50St blendinin TGA eğrisi	31
Şekil 3.10. %20ABM-%80St blendinin TGA eğrisi	32
Şekil 3.11. %80ABM-%20St blendinin TGA eğrisi	32
Şekil 3.12. %80ABM-%20AN blendinin TGA eğrisi.....	33
Şekil 3.13. %20ABM-%80AN blendinin TGA eğrisi.....	33
Şekil 3.14. %50ABM-%50St blendinin DSC eğrisi	34
Şekil 3.15. %20ABM-%80St blendinin DSC eğrisi	35
Şekil 3.16. %80ABM-%20St blendinin DSC eğrisi	35
Şekil 3.17. %80ABM-%20AN blendinin DSC eğrisi	36
Şekil 3.18. %20ABM-%80AN blendinin DSC eğrisi	36
Şekil 3.19. %80ABM-%20St GPC eğrisi.....	37
Şekil 3.20. %80ABM-%20AN GPC eğrisi	38
Şekil 3.21. %50ABM-%50St blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi.....	38
Şekil 3.22. %20ABM-%80St blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi.....	39
Şekil 3.23. %80ABM-%20St blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi.....	39

Şekil 3.24.	%80ABM-%20AN blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi	40
Şekil 3.25.	%20ABM-%80AN blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi	40
Şekil 3.26.	%10AN kopolimerinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	41
Şekil 3.27.	%10AN kopolimerinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi	41
Şekil 3.28.	%10AN kopolimerinin $\ln\sigma$'nın sıcaklıkla değişim grafiği.....	42
Şekil 3.29.	%30AN kopolimerinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	42
Şekil 3.30.	%30AN kopolimerinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi	43
Şekil 3.31.	%30AN kopolimerinin $\ln\sigma$'nın sıcaklıkla değişim grafiği.....	43
Şekil 3.32.	%50ABM-%50St blendinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	44
Şekil 3.33.	%50ABM-%50St blendinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi ..	44
Şekil 3.34.	%50ABM-%50St blendinin $\ln\sigma$'nın sıcaklıkla değişim grafiği.....	45
Şekil 3.35.	%80ABM-AN blendinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	45
Şekil 3.36.	%80ABM-AN blendinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 3.37.	%80ABM-AN blendinin $\ln\sigma$'nın sıcaklıkla değişim grafiği.....	46
Şekil 3.38.	%20ABM-AN blendinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	47
Şekil 3.39.	%20ABM-AN blendinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi	47
Şekil 3.40.	%20ABM-AN blendinin $\ln\sigma$'nın sıcaklıkla değişim grafiği.....	48

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. %50 ABM-%50 St blendi ^1H -NMR sonuçları (ppm).....	25
Tablo 3.2. ABM-St blendleri FT-IR sonuçları	27
Tablo 3.3. ABM-AN blendleri FT-IR sonuçları	29
Tablo 3.4. Poli(ABM-ko-St) FT-IR sonuçları	30
Tablo 3.5. %70 Poli(ABM-ko-AN) FT-IR sonuçları.....	31
Tablo 3.6. Blendlerin TGA eğrilerinden hesaplanan sonuçlar	34
Tablo 3.7. Blendlerin yumuşama sıcaklıkları	37
Tablo 4.1. Blendlerin TGA verileri.....	50
Tablo 4.2. 1 kHz ve 340 K için elektriksel veriler.....	52
Tablo 4.3. 1 kHz ve 400 K için elektriksel veriler.....	52

KISALTMALAR

IR	: İnfrared spektrsokopisi	
THF	: Tetrahidrofuran	
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans	
TGA	: Termogravimetrik Analiz	
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi	
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi	
Mn	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı	(g/mol)
Mw	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı	(g/mol)
Mv	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı	(g/mol)
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı	(°C)
w	: Kütle	(g)
t	: Zaman	(s)
Mw/Mn	: Heterojenlik indisi	
ε	: Dielektrik sabiti	
ε''	: Dielektrik kayıp faktörü	
σ	: İletkenlik	

1.GİRİŞ

Polimer maddelerin geçmişi çok eskiye dayanmaktadır. Ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğdayın ve patatesin yapısındaki nişasta polimer türü maddelerdir [1]. Yani insanlığın varoluşundan beri polimer maddeler de insanlığın yaşantısında vardı. Ama insanoğlu günümüzde polimer türü maddelerle daha fazla içiçe bulunmaktadır. Bugün yatak sngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik poşetlerden otomobillerin i aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler, ülke ekonomisinde büyük yer tutarlar [1,2]. Bu nedenle günümüz teknolojisinde asıl hedeflenen istenilen özelliklere sahip ve ucuz polimerik madde üretmektir. Polimerik maddelerden üretilen malzemeler diğer maddelerle üretilen malzemelere göre pek çok üstün özelliğe sahiptirler. Örneğin; işlenebilirlikleri kolaydır, kimyasal dayanımları yüksektir, maliyetleri düşüktür ve düşük yoğunluğa sahip olmaları sebebiyle hafıftırlar [3].

Bu gelişen süreçte var olan polimerler tüm ihtiyaçları karşılayamadığı için bilim adamları çareyi ya yeni polimer sentezlemek de, ya da var olan polimerleri karıştırarak poliblend oluşturmak da bulmuşlardır. Poliblend retimi yeni polimer üretmekten ya da polimerizasyon yolları geliştirmekten, hem daha ucuzdur, hem de daha az zaman alması nedeni ile tercih edilen yöntem olmuştur [4].

Polimer blendlerinin otomotiv, elektrik ve elektronik, ambalajlama, inşaat sektörü ve ev malzemelerinin yapımında kullanılması son yıllarda pazar payında artış göstermiştir. Bu nedenle poliblendlerin kullanım alanında ve üretiminde ilerleyen yıllarda da artış sağlamak amaçlanmıştır [2].

1.1. Polimerler

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu stn özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacılardan değil; kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir.

Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açışından 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 her zaman açıklanamaz. Polimerler ile ilgili öncelikli olarak bilinmesi gereken temel tanım ve kavramlar şöyledir;

1.1.1. Monomer, Polimer

Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly-* ve tanecik, küçük parça anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türemiştir. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir [1]. Polimer de tekrar eden bu birimlere “mer” ismi verilir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az iki, en fazla da sonsuz olabilir [2].

1.1.2. Homopolimer

Homopolimer, tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere verilen addır. Yani aynı monomerlerin birbirine bağlanması ile oluşur.

1.1.3. Kopolimer

Kopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı iki veya daha çok monomer birimi bulunan polimerdir, yani yinelenen birimi birden fazla olan polimerlere denir. Kopolimer zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunursa *terpolimer* tanımlaması kullanılır.

Basamaklı polimerizasyon veya katılma polimerizasyonu yöntemleriyle kopolimerler sentezlenebilse de, katılma polimerizasyonu kopolimer sentezine daha uygundur ve ticari kopolimerlerin çoğu bu yöntemle üretilir.

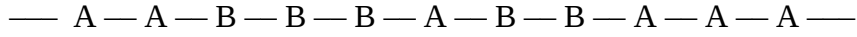
1.1.4. Kopolimer Türleri

Uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması, A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir

boyunca diziliş biçimini etkileyebilmektedir. A ve B birimleri *rastgele*, *ardışık* veya *bloklar* halinde ana zincirlerde yer alabilirler.

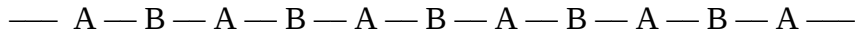
Bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerleştirilmesiyle veya iki farklı homopolimer kullanılarak, kopolimerlerin bir başka türü olan *aşı kopolimerler* hazırlanabilir.

a) Rastgele Kopolimer : Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Olefinlerin radikalik kopolimerizasyonu genelde rastgele kopolimerler verir. Rastgele kopolimerlerin özellikleri çoğu kez kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.



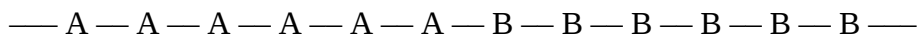
Rastgele kopolimer

b) Ardışık Kopolimer : Ardışık kopolimerde, A ve B monomer birimleri polimer zincirinde bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.

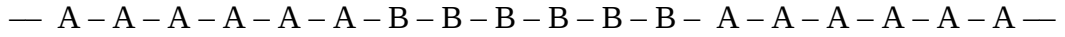


Ardışık kopolimer

c) Blok Kopolimer : Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirlerinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerlerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu yer alır. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse *üç bloklu kopolimere* geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı arttırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır.

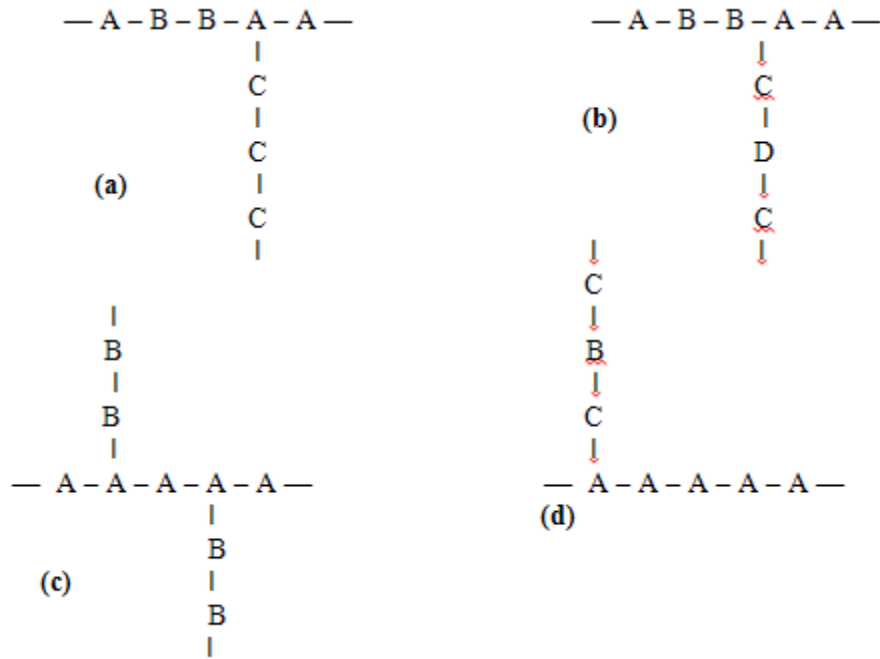


İki bloklu kopolimer



Üç bloklı kopolimer

d) Aşı Kopolimer : Aşı kopolimerlerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının (aşılama noktaları) sayısı az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerin özellikleri, genelde, homopolimerlerinin özellikleri arasında bir yerdedir [1].



Şekil 1.1 Aşı kopolimerlere örnek yapılar.

- a) ana zincir kopolimer, aşılınmış zincirler homopolimer
- b) ana zincir ve aşılınmış zincirler kopolimer
- c) ana zincir ve aşılınmış zincirler homopolimer
- d) ana zincir homopolimer, aşılınmış zincirler kopolimer

1.2. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.2.1. Isısal Geçişler

Termal analiz, uluslararası termal analiz konfederasyonu (ICTA) tarafından, “maddedeki fiziksel ve kimyasal değişimleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir dizi ölçme tekniğinin toplamıdır” şeklinde tanımlanmıştır [5].

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' in altında olmalıdır. Diğer yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g ' nin üzerinde T_m ' nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m ' de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g ' de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m ' nin belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan ve ek birtakım bilgilerin edinildiği termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır.

1.2.2.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

1.2.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir [6].

1.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

1.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Bu yöntem hem polimerin molekül ağırlığı dağılımını verir hem de molekül ağırlıklarını verir. Bu yöntemde polimer çözeltisi oldukça gözenekli ve gözenek büyüklükleri çok farklı iyonik olmayan bir reçine veya dolgu maddesi içinden geçirilir. Kolon önce çözücü ile doldurulur. Böyle bir kolona polidispers bir polimerin çözeltisi gönderilince büyük moleküller küçük gözeneklere giremeyeceği için kolonu daha çabuk terk ederken, küçük moleküller daha çok gözeneklere girip çıkabileceği için kolon içinde daha çok kalırlar [1].

1.2.6. Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi (IR)

Çalışma ilkesi: Moleküllerin IR ışığını ($0,78 - 1000 \mu\text{m}$ dalga boyu veya $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

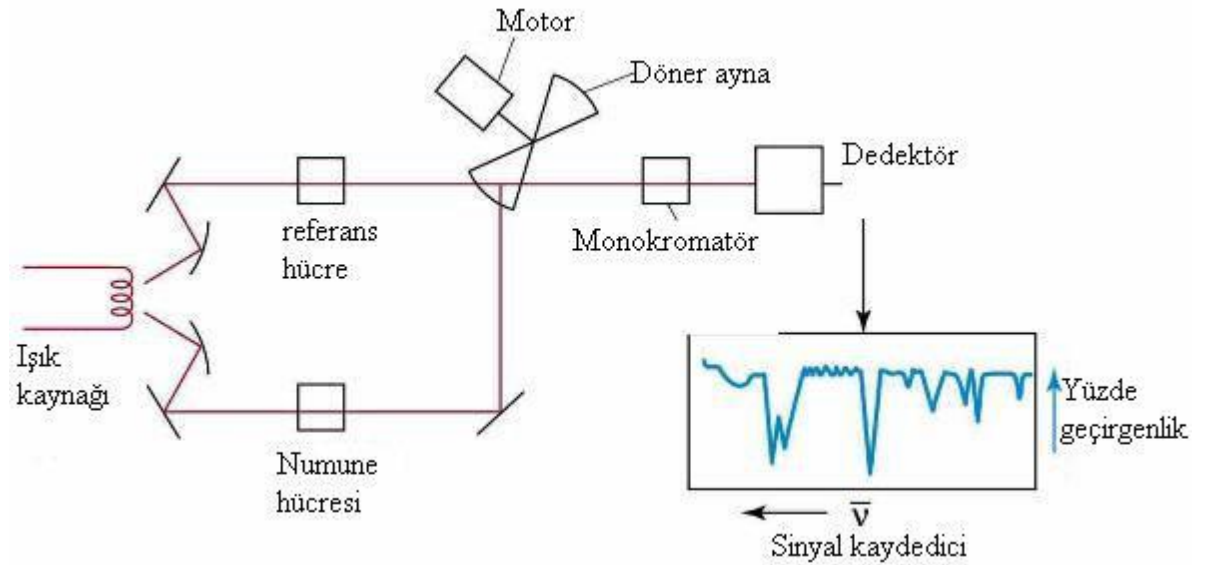
Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

İnfrared Bölgesi üçe ayrılır:

1. Yakın ($0,78 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$),
2. Orta ($2,5 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$),
3. Uzak infrared ($25 \mu\text{m} - 1000 \mu\text{m}$)

Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Dalga sayısı ($1/\lambda$), hem enerji ve hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir.



Şekil 1.1. Kırmızı Ötesi Spektroskopisi şematik gösterimi

Kırmızı ötesi spektrometrelerinin spektrum kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunları olduğu bilinir. Kaynaktan çıkan ışımanın hepsi örnekten geçip detektöre gitmediği, fakat yarığın darlığı nedeniyle kaybolduğu için duyarlık azalır. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkısındaki maddelere uygulanamadı.

Günümüzde Kırmızı ötesi spektrumunun kaydı için yeni bir yöntem de uygulanmaktadır. Kırmızı ötesi ışması, iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğerinden daha uzun bir yol izlemesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ısıma yolları farkına bağlı olarak değişen ve dedektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla Michelson interferometresi kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram olarak adlandırılır; bu nedenle yöntem interferometrik kırmızı ötesi spektrometresi olarak da bilinir. İnterferogramın Fourier transformasyonu dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve kırmızı ötesi spektruma benzer şekilde dalga boyuna karşı soğurma kaydedilir. FT kırmızı ötesinin eski yönteme pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık ve prizma veya kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir; yani özetle hız ve duyarlılık açısından FT kırmızı ötesinin belirgin bir üstünlüğü olduğunu belirtmek gerekir [7].

1.3. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Materyale, dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik “ olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Dielektrik özellik gösteren maddeler, yalıtkan maddelere benzerler [8].

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanacak elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplaşma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar.

Polarizasyon, elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanının etkisinde bulunan her polimer belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, ϵ (Dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanının etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik sabiti genellikle 2.0'den büyüktür. Literatürlerde ; dielektrik sabitinin frekans yükseldikçe azaldığı, yüksek frekanslarda sabit kaldığı rapor edilmiştir [9].

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r = (t/A) \cdot C \quad [\text{F/m}]$$

$$\epsilon_r = \frac{t \cdot C}{A \cdot \epsilon_0} = \frac{t \cdot C}{\pi \cdot (d/2)^2 \cdot \epsilon_0}$$

Burada ϵ : Dielektrik sabiti

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.854×10^{-12})

ϵ_r : Test cihazının bağıl dielektrik sabiti, t : Numunenin kalınlığı(m), A : Numunenin alanı (m^2), C : Numunenin kapasitansı (F), d : Numunenin çapı (m).

Dielektrik özellikleri ifade etmekte kullanılan diğer bir kavram ise kayıp tanjantı olarak da bilinen dielektrik kayıp faktörüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\tan \delta = D = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Dielektrik kayıplar polarizasyon türlerine bağlı olarak değişir. Yüzey yük polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar, dipol polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar, atomik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar ve elektronik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar farklı frekans aralıklarında meydana gelir [10,11].

1.4 Polimerlerin İletkenlikleri

İletken polimerler, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek iletken polimerler oluşturulur. Genel olarak iletkenlik;

elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Buna nedenle elektronlar belli enerji düzeyinde hareket ederler [12].

Polimerlerin iletken özellik gösterebilmeleri için; polimer örgüsünde zincir boyunca elektronların taşınmasına imkan sağlayacak uygun yerler olmalıdır. Bu duruma polimerlerin konjuge yapısı imkan sağlar. Yani; iletken polimerlerin ana zincirinde konjuge çift bağ vardır. Polikonjuge polimerler normalde yalıtkandırlar. Yükseltgen ya da indirgen madde ile muamele edilip tuzları hazırlanırsa iletken polimerler elde edilir. Ve bu iletkenlik metallerle yarışacak düzeye erişebilir. Polikonjuge polimerlerin iletkenliği $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişebilir [13,14].

Polimerlerin alternatif akım elektriksel iletkenlik σ_{ac} değeri empedans cihazından okunan kondüktans değerinin aşağıdaki formülde kullanılmasıyla hesaplanır.

$$\sigma = G \times d / A$$

G: Kondüktans (iletkenlik, direncin tersi)

d: numunenin kalınlığı (m)

A: numunenin alanı (m^2)

Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalır, iletken polimerlerin iletkenliği ise artar [15].

1.5. Blend

1.5.1. Polimer-Polimer Karışımları

Polimerler önemli mekanik özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda dikkatler farklı sınıftaki polimerlerin karışımları üzerine odaklanmıştır [16]. Polimer karışımları iki değişik polimerin doğrudan bir vücut içinde karıştırılmasıyla oluşur. Böyle karışımların oluşturulması her bir polimerin özelliklerinin geliştirilmesine imkan sağlar. Farklı istenilen özellikte kimyasal yapıya sahip polimerler elde etmek için genellikle polimerler birbirleriyle karıştırılır. Karışımda iki polimerin homojen ya da heterojen bir fazda oluşturulmasına bağlı olarak iki tip karışım vardır. Elde edilen heterojen karışımların mekanik özellikleri her bir polimerinkinden daha kötüdür. Polimerlerde “ uyumsuzluk “ terimi böyle durumların açıklanmasında kullanılır. Tersine “ uyumluluk “ terimi polimerlerden iyi bir çözelti oluşumu ve bileşenlerin ortak çözünürlüğe sahip bir polimer-plastikleştirici sistem için de kullanılır [2].

Birbirine kovalent bağla bağlı olmayan iki ya da daha fazla polimerin veya kopolimerlerin fiziksel olarak homojen karışımıyla elde edilen polimer karışımına **polimer blendi** ya da **poliblend** adı verilir.

Polimer blendi yeni bir kavram değildir. Plastik endüstride uzun süredir kullanılmaktadır. Fakat son zamanlarda mühendislik plastiklerine ve özellikle fiberler ve elastomerlere olan talepten dolayı daha çok ilgi odağı haline gelmiştir. Polimer blendi yapma, var olan polimerlerden, daha üstün özellikleri yapısında toplayan yeni polimerik materyaller geliştirmek için uygun bir yoldur. Bu strateji ; genellikle yeni monomerlerin ya da yeni polimerizasyon yollarının geliştirilmesinden daha az zaman alır ve daha ucuzdur. Polimer blendlerinin ilgi odağı olmasının altında ekonomik nedenlerde vardır. Özel ihtiyaçları karşılamak için yeni bir polimerin gelişimi pahalı bir metoddur. İstenilen özellikleri iki ya da daha fazla polimerin karışımı ile sağlayabiliyorsak bu önemli bir avantajdır.

Polimer blendleri yapma şekli, sanayide standart endüstri malzemesi olarak kabul edilen twin-screw extruders gibi üretim makineleri ile yapılır. Bu açıdan da polimer blendleri, yeni materyallerin geliştirilmesi ile oluşan mali riski de azaltmış olur. Polimer blendlerinin bir avantajı da yalnızca blend bileşiminin oranlarının değiştirilmesiyle malzemenin özelliklerinde de büyük değişikliklerin elde edilmesidir. Bununla beraber, polimer blendlerinin otomotiv, elektrik ve elektronik, ambalajlama, inşaat sektörü ve ev malzemelerinin yapımında kullanılması sonucu pazar payı son yıllarda giderek artmaktadır [17].

1.5.2. Polimer Blendlerinin Önemi

Polimerik maddelerden üretilen malzemeler pek çok özellikleriyle giderek daha çok ilgi çekmektedir. Mekanik özelliklerindeki üstünlüklerin yanı sıra düşük yoğunlukları ve işlenmelerinin kolay oluşu polimerik malzemeleri ön plana çıkarmaktadır. Hem akademik hem de endüstriyel açıdan önemli olan polimer blendleri pek çok özelliği geliştirmenin yanı sıra maliyeti de düşürürler.

Polimer blendleri ise, amaca uygun özellikler taşıyan polimerik malzemeler hazırlamak, polimerik ürün özelliklerini geliştirmek ve maliyeti düşürmek amacıyla oluşturulur. Polimerlerin performanslarının arttırılması için polimerlerden karışım

hazırlama fikri Thomas Hancock'a aittir. Thomas Hancock izomer olan doğal kauçuk ile gutta perchayı karıştırarak su geçirmez giysilerde kullanılabilen bir polimer karışımı elde etmiştir [18].

Polimer blendleri genellikle, yüksek darbe dayanımı sağlamak, uygulama alanlarını artırmak, işlenebilirliği geliştirmek ve ekonomik anlamda kazanç sağlamak için hazırlanırlar. Metallerin darbe dayanımının oldukça iyi olmasına karşın, ağırlıklarının fazla oluşu aynı ya da yakın darbe dayanımına sahip ve daha hafif polimerler ve polimer blendlerinin giderek metallerin yerine kullanımının artmasına sebep olmaktadır. Farklı uygulama alanlarına sahip polimerlerden hazırlanan blendlerin her iki polimerin de uygulama alanında kullanılabilme olasılığı vardır. İşlenebilirlik konusuna enerji sarfıyatı açısından bakıldığında da polimer blendleri öne çıkmaktadır.

Sertliğin, kimyasal direncin, ısı ve boyutsal kararlılığın, uzama ve parlaklığın artırılmak istenmesi de polimer blendi hazırlamanın sebepleri olarak sayılabilir. Hepsinden önemlisi, istenilen özelliklere sahip ve maliyeti düşük ürün elde etme fikri polimer blendi hazırlamanın önemini açıklamaktadır.

Polimer blendi hazırlamanın bir diğer önemli avantajı ise blendin özelliklerinin bileşenlerin oranlarının değiştirilmesiyle kolayca kontrol edilebilmesidir. Böylece yalnızca bileşenlerin oranlarını değiştirerek istenilen özelliğe sahip blendler oluşturulabilir.

Aynı zamanda endüstriyel veya şehirs el plastik atıkları da blend oluşturularak geri kazanılabilir [19].

Polimer blendleri genellikle, blendi oluşturan polimerlerden daha iyi özelliklere sahiptir. Ancak bu özellikler blendi oluşturan polimerlerin karışabilirliği ile doğrudan ilintilidir [20].

Amerika'da 1987 yılında polimer blendi kullanımı 250.000 tona ulaşmıştır. Bu rakam tüm mühendislik polimerlerinin üçte birini ifade etmektedir ve artış normal polimerlerin iki ila üç katı hızında devam etmektedir.

Polimer blendlerinin en büyük kullanım alanını %50-60'lık payla ulaşım sektörü oluşturmaktadır. Bunu ofis kullanımları ve elektronik sektörü takip eder [21].

1.5.3. Blend Yapıları

Polimer blendleri homojen ve heterojen yapıda olabilirler. Homojen blendlerde, blendi oluşturan polimerlerin her ikisi kendilerine ait özelliklerin bir kısmını kaybeder ve

blend bileşenlerine ait ortalama bir özellik kazanırlar. Heterojen blendlerde ise, bütün blend bileşenlerinin özellikleri mevcuttur. Bir polimerin dayanıksızlığı bir diğerinin dayanıklılığı ile belirli bir ölçüde bertaraf edilebilir. Birkaç istisnai durum dışında homojen ya da heterojen blendlerin özelliklerinin bazıları, blend bileşenlerinden daha iyi olabilir. Fakat bu durumu daha önceden tahmin etmek güçtür. Heterojen blendler, değişik morfolojiler gösterir. Bu morfoloji, blend bileşenlerinin tabiatına, blend yapma sıcaklığına, blend bileşimine her iki polimerin viskozite oranına ve viskozitesine bağlıdır.

Çoğu polimerlerin uyumlu olmadığı bilinmektedir. Tamamen karışabilir polimerler geliştirilmesine rağmen uyumlu olmayan polimer karışımları ayrı fazlar halinde bulunurlar. Karışabilirlik blendlerin görünüşünde de fark edilebilir. Karışabilen blendler genellikle şeffaf, karışamayanlar ise mat görünümlüdür. Aynı zamanda karışabilir blendler tek Tg gösterir ve bu değer genellikle bileşenlerin Tg'leri arasındadır. Karışamayan blendler de ise, her bileşenin karakteristik Tg'sini ayrı olarak gösterir.

Homojen polimer blendlerinde katkıları kullanılırsa bir fazdan diğer faza göç problemi olmaz. Fiziksel ve mekaniksel özellikler genellikle bir ölçüye kadar her bir bileşenin ağırlıklı ortalama özelliklerini yansıtır [22].

1.5.4. Polimer-Polimer Karışabilirliği

Polimer blendlerin geliştirilmesinde bileşenlerin karışabilirliği önemli rol oynamaktadır. İki polimerin karışabilirlik davranışı büyük oranda sıcaklığa bağlıdır. Her bir polimer çifti bir etkileşim parametresiyle karakterize edilir. Genellikle proses esnasında daha düşük sıcaklıklarda mümkün olan karışabilirlik daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça kaybedilir.

Polimer blendlerinin karışabilirliğini karakterize etmek için termal, mekanik, elektriksel ölçümler, mikroskopik ve spektroskopik gibi değişik metodlar kullanılır. Spektroskopik teknikler arasında FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, polimer blendlerindeki faz davranışlarını ve moleküller arası özel etkileşimleri araştırmak için kullanılan güçlü tekniklerdir.

1.5.5. Kopolimer ile Blend Arasındaki Farklar

İki monomer bir başlatıcı ile belli bir sıcaklıkta reaksiyona giriyorsa kopolimer oluşur. İki homopolimer bir çözücü ortamında fiziksel reaksiyona giriyorsa blend oluşur. Kopolimerlerde; iki homopolimer arasında bir Tg değeri elde edilir. Blendlerde ise; karışabilir blendlerde bir tane Tg değeri, karışamayan blendlerde iki farklı Tg değeri elde edilir.

1.5.6. Blend Çeşitleri

Temel olarak blendler üç kısma ayrılır.

- 1) Karışabilen Blendler
- 2) Kısmen Karışabilen Blendler
- 3) Karışamayan Blendler

1.5.6.1. Karışabilen Blendler

Karboksilik, fenolik ya da alkolik hidroksi grupları gibi proton veren grupları içeren polimerler hidrojen bağı vasıtasıyla proton alan gruplar içeren polimerler ile karışabilir blendleri oluşturabilirler [23]. Blendlerdeki karışabilirlik, blendlerin görünümünden de fark edilebilir. Karışabilen blendler, genellikle şeffaf görünümde dirler. Birbiri içerisinde karışabilen blendler homojen tek fazdan oluşurlar. Bu durumdaki blendlerin mekanik özellikleri blendi oluşturan bileşenlerin mekanik özelliklerinin arasındadır. Karışabilir blendlerin tek bir camsı geçiş sıcaklığı (Tg) vardır.

Polimer blendlerinin karışıp karışmaması bileşenlerin kompozisyonuna ve sıcaklığa da bağlıdır. Bu da karışabilir blendlerin sınırlı aralıkta elde edilebileceği anlamına gelmektedir [24].

1.5.6.2. Kısmen Karışabilen Blendler

Bir blend bileşenin küçük bir kısmı diğerinde çözünebilir. Blendlerin bu tipi, iyi bir faz morfolojisi oluşturur ve tatmin edici özellikleriyle uyumlu olarak kabul edilebilir. Her

iki blend fazı da homojendir. Her ikisinin Tg değerleri de, saf polimerlerin Tg değerlerinden blend bileşenlerinin Tg değerlerine doğru kayma gösterir.

1.5.6.3. Karışmayan Blendler

Blendlerin çoğu karışmazdırlar. Bu tür blendler pürüzlü bir faz morfolojisine sahiptirler ve blend bileşenleri arasındaki yüzey keskindir. Her iki blend fazı arasındaki etkileşim zayıftır. Bu nedenle bu blendler bağlayıcı kullanılmaksızın kullanışsızdırlar. Karışmaz blendler mat görünümlüdürler. Karışmayan polimer blendlerinin iki tane camsı geçiş sıcaklığı (Tg) olur. Çoğu zaman bu özellikten faydalanılarak polimer blendlerinin karışıp karışmadığı tespit edilir.

1.5.7. Polimer Blendi Hazırlama Teknikleri

Polimer blendleri genellikle iki yolla hazırlanırlar.

1. Blendleri oluşturan polimerlerin çözünürlüğüne bağlı olarak, her bir polimer hazırlanmak istenen oranlar ölçüsünde aynı çözücünde çözünür. Daha sonra çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Sıcaklık çözücüye göre ayarlanmalıdır. Film halinde elde edilen blend dondurulabilir veya sprey kurutma yapılabilir.

2. Blendi oluşturacak polimerlerin her biri hazırlanmak istenen oranlar ölçüsünde, camsı geçiş sıcaklıklarının üstünde ısıtılır ve belli bir süre extrudersde karıştırılırlar. Karışma sonucu elde edilen blendler desikatörde iyice kurutulur. Yapılacak analize göre film ya da disk haline getirilir [23].

Birinci yol, daha çok laboratuvar çalışmalarına uygun olan ortak çözücünde çözerek çözücüyü uçurmaktır. Çözücülerin maliyeti genellikle yüksek olduğundan endüstriyel boyutta uygulanması zor olan bu yöntem aynı zamanda çözücünün çevreye zararları nedeniyle de endüstriyel boyutta uygulamaya uygun değildir.

İkinci yöntem, tüm bileşenleri camsı geçiş sıcaklıklarının üstüne ısıtarak karıştırmaktır. Genellikle bu işlem ekstruderlerde yapılır. Karıştırma eriyik halde gerçekleştirildikten sonra soğuduğunda blend elde edilmiş olur [25].

Bu iki yöntem dışında; lateks halde karıştırma, ince toz halde karıştırma, karışımdaki diğer bileşenin çözücüsü olarak monomer kullanma ve polimerleştirme ve IPN

(iç içe geçmiş ağ yapılı polimer teknolojisi) yöntemleri de polimer blendi hazırlamakta kullanılır [26].

1.5.8. Poliblend Türleri

<u>Türler</u>	<u>Tanım</u>
Mekanik Blendler	Amorf ve yarı kristal polimerler sırasıyla T _g veya T _m üzerindeki sıcaklıklarda karıştırılır.
Mekanokimyasal Blendler	Polimerler degradasyona neden olacak kadar yüksek parçalanma sıcaklıklarında karıştırılır. Oluşan serbest radikaller blok veya graft bileşimler içeren kompleks karışımlar oluşturmak için birleşir.
Kimyasal	
Interpenetrating polimer Network blendler	Krosslink olan polimerler farklı monomerlerle şişirilir, sonra monomer polimerleştirilir ve krosslink edilir. Polimerlerin su-
Latex blendler	daki dispersiyonları karıştırılır, karıştırılan polimer jelleştirilir.
Yarı interpenetrating Polimer networkler	Polifonksiyonel monomer termoplastik polimerler ile karıştırılır sonra polimer network polimerlere dönüştürülür.
Eş zamanlı interpenetrating Polimer networkler	Farklı monomerler karıştırılır sonra homopolimerleştirilir ve hemen bir mekanizmayla homopolimerizasyonla krosslink edilir [17].

1.6. Blendlerle İlgili Yapılan Literatür Çalışmaları

Poli(vinil klorür) ve poli(metil metakrilat) blendlerinin karışabilirliği, viskozimetrik, termal (DSC) ve spektroskopik (FT-IR) yöntemler ile incelenmiştir. Değişik derişim (0.4 g/dL, 0.6 g/dL, 0.8 g/dL, ve 1 g/dL), ve değişik oranlarda (%20, %40, %60 ve %80) PMMA içeren polimer blendleri ve polimer çözeltilerinin ve çözücünün değişik

sıcaklıklarda (25°C, 30°C ve 35°C) akma süreleri Ostwald viskozimetresi ile ölçülmüş ve sonuçlar karışabilirlik ölçütü olarak adlandırılan Δb değerinin hesaplanması ile anlamlandırılmıştır. Termal çalışmalar sonucu %40 PMMA içeren blendin en iyi karışabilirlik özelliği gösterdiği sonucuna varılmıştır. Spektroskopik çalışmalarda ise, blendlerin spektrumları alınmıştır. PVC'nin C-Cl gerilmesinde, PMMA'nın C=O gerilmesinde kaymalar olduğu gözlemlenmiştir. Bu kaymalar PVC'deki klor ile PMMA'daki karbonil grubundaki oksijen arasında var olan etkileşimleri, dolayısıyla karışabilirliği ifade ettiğinden, spektroskopik çalışmalar sonucunda PVC'nin PMMA ile çalışma koşullarında karışabilirliği bulunmuştur [3].

Başka bir çalışmada ise ; polianilin'in (PANI), kendinden dopingli (KD), dopingli (D), dopingi alınmış (DA) formları ile poliüretan (PU) polimerlerinden KD– PANI/PU, D– PANI /PU ve DA – PANI/PU blend (Polimer Alaşımları) polimerleri hazırlanmıştır. Sentezlenen PU, KD–PANI/PU, D–PANI/PU ve DA–PANI/PU blend polimerlerin(polimer alaşımlarının) özelliklerini araştırmak için Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile spektrumları alınmıştır. Mikrofilmlerin yüzey yapıları SEM ile incelenmiş olup, Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), kristal erime sıcaklık (T_e) değerleri araştırılmış ve karşılaştırılmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) ile PU, KD–PANI/PU, D–PANI/PU ve DA–PANI/PU polimer alaşımlarının bozunma sıcaklıkları bulunmuştur. Elde edilen PU, KD–PANI/PU, D–PANI/PU ve DA–PANI/PU polimer alaşımlarının ısı iletim katsayıları bulunmuş ve ısı iletimi $PU > PANI > D-PANI/PU > KD- PANI/PU > DA-PANI/PU$ şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir [27].

ABPBI'nın (Poli(2,5-benzimidazol)), PVFA (Poli(vinilfosfonik asit)), PSSA (Poli(stiren sülfonik asit)) ve PAMPS (Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit)) polimerlerinin her birisinin farklı oranlarda karıştırılmasıyla polimer elektrolit blend membranlar (zar) sentezlenmiştir. Polimerler arası etkileşimler için FT-IR; yüzey morfolojileri ve homojenlik için SEM ; ısısal özellikler için TGA ve DSC kullanılarak membranların karakterizasyonları yapılmıştır. Spektroskopi ölçümleri ve su emilim çalışmalarıyla, ABPBI'nın her bir polimer ile kompleksleşerek, aşırı miktardaki suda dopant kaybını engellediği gösterilmiştir. Nemli ve nemsiz membranların proton iletkenlikleri, empedans spektroskopi ile ölçülmüştür. Artan bağıl nem ile birlikte proton iletkenliklerinde artış kaydedilmiştir. %50 nemlendirildikten sonra membranların proton iletkenliklerinin arttığı sonucuna varılmıştır [28].

Farklı bileşimlerde yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)/Polibütlen tereftalat (PBT) harmanları farklı oranlarda organo-kil ilavesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin yapısal analizleri ve fiziksel özellikleri, X-ışını kırınım difraktometresi (XRD), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Dinamik Mekanik Analizi (DMA) ve Taramalı Elektron Mikroskopisi ile incelenmiştir [29].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- IR spektrumları için Perkin Emler Spectrum One FT-IR spektroskopisi
- Polimerlerin TGA, DSC eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 ve DSC-50 kullanıldı.
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerlerin dielektrik sabitlerinin ölçümleri için Quadtech7600 Precision LCR meter Empedans Analizör
- Keithley-6517 A elektrometre
- Cam malzeme olarak; huni, beher, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri

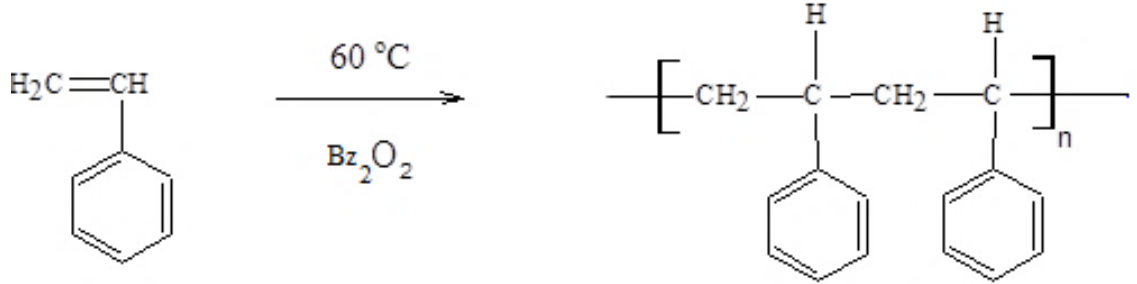
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Polimerler: asetil benzofuran metakrilat, stiren, akrilonitril
- Çözücüler: dimetil formamit ve diklor metan
- Çöktürücüler: Etil alkol, n-hekzan

2.3. Stiren homopolimerinin sentezi

50 mL stiren monomeri bir ayırma hunisine alındı. Üzerine su, bol miktarda eter, %5'lik NaOH çözeltisi ilave edilip hidrokinonu uzaklaştırmaya kadar birkaç defa yıkandı. Ayırma hunisinin dibinde pembe renkli solüsyon tamamen renksizleşinceye kadar ekstrakte edildi. Evaporatör yardımı ile eter uzaklaştırıldı. Stiren alındı. Stirenin üzerine CaCl_2 kurutucusu ilave edildi ve 1 gece bekletildi. Süzülerek CaCl_2 uzaklaştırıldı. Daha sonra ağzı kapaklı polimer tüpüne 5 mL stiren monomeri, %2 Bz_2O_2 başlatıcısı ve 15 mL dioksan çözücüsü ilave edilip argon gazı geçirildikten sonra polimer tüpünün ağzı kapatıldı. 60°C de yağ banyosunda 8 saat bekletildi. Vizkoz olunca bir beher içerisine 50

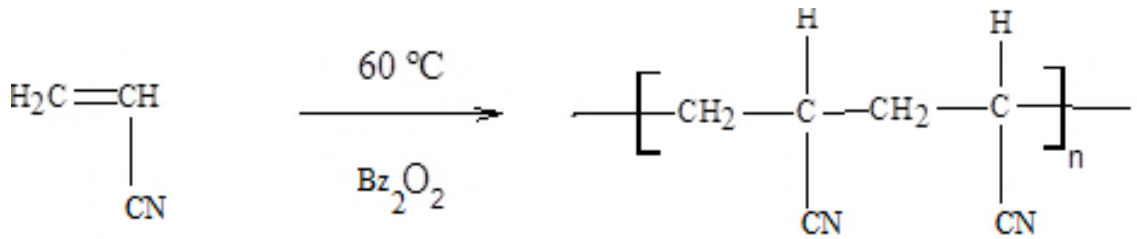
mL etil alkol ilave edilip manyetik balık yardımıyla damla damla çöktürüldü. Çöken polimerler süzgeç kağıdından süzülüp 40°C vakumlu etüvde 2 gün kurutuldu.



Şekil.2.1 Polistiren sentezi

2.4. Akrilonitril Homopolimerinin Sentezi

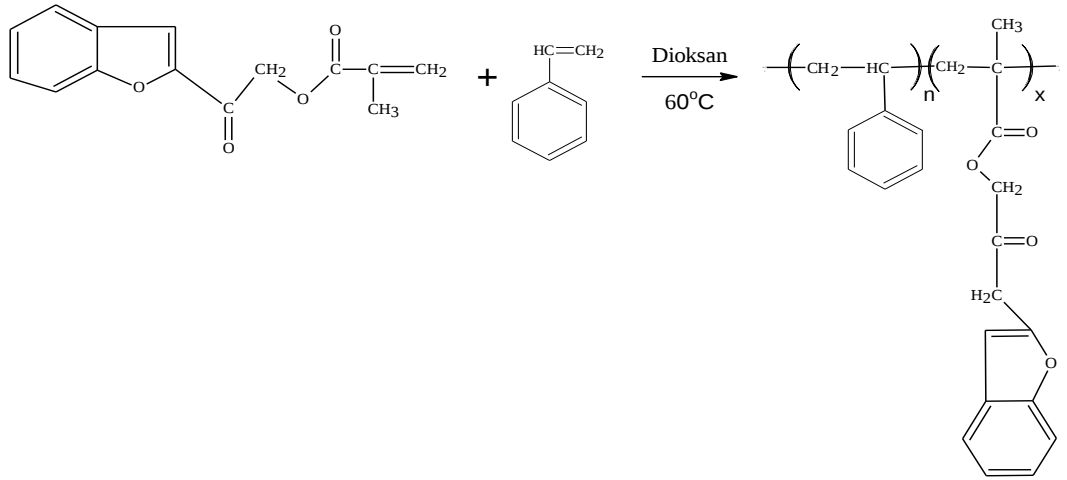
30 mL akrilonitril monomerinin 40°C de adi destilasyonla hidrokinonu uzaklaştırıldı. Akrilonitril monomeri bir polimer tüpüne alındı. %2 Bz₂O₂ başlatıcısı ve 15 mL dioksan çözücüsü ilave edilip argon gazı geçirildikten sonra polimer tüpünün ağzı kapatıldı. 60°C de yağ banyosunda 8 saat bekletildi. Vizkoz olunca bir beher içerisine 50 mL etil alkol ilave edilip manyetik balık yardımıyla damla damla çöktürüldü. Çöken polimerler süzgeç kağıdından süzülüp 40°C vakumlu etüvde 2 gün kurutuldu.



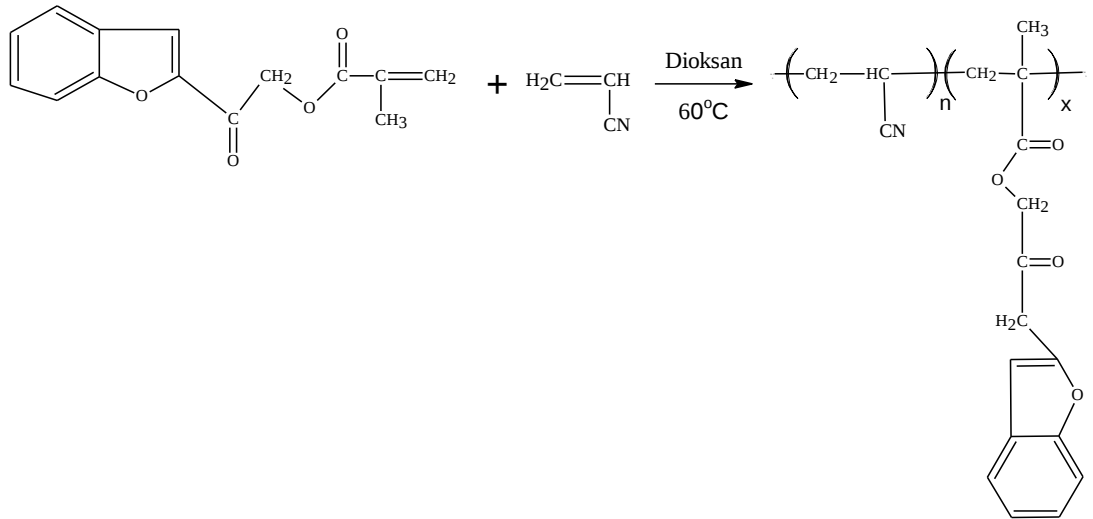
Şekil.2.2 Poliakrilonitril sentezi

2.4. ABM Homopolimeri, ABM-St, ABM-AN Kopolimerlerinin Sentezi

Bu homopolimer ve kopolimerler literatür [30] a göre daha önceden kimya laboratuvarlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler aşağıda gösterilmiştir.



Şekil.2.3. Poli(ABM- ko- St) sentezi



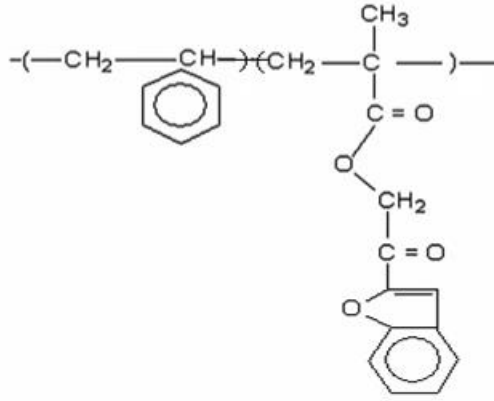
Şekil.2.4. Poli(ABM- ko- AN) sentezi

2.5. Asetil Benzofuran Metakrilat-Stiren Blend Hazırlanması

2.5.1. %50 ABM- %50 St, %20 ABM-%80 St, %80 ABM-%20 St Blendlerinin Hazırlanması

3 ayrı behere %50 ABM (0,25 gr) %50 stiren (0,25 gr), %80 stiren (0,4 gr) %20 ABM (0,1 gr), %20 stiren(0,1 gr) %80 ABM (0,4 gr) polimerleri tartılarak bırakıldı. Üzerlerine polimerleri çözecek miktarda diklor metan çözücüsü bırakıldı ve manyetik

karıştırıcıda polimerler çözüldü. Hazırlanan blendler n-hekzan çöktürücüsü ile çöktürülüp süzgeç kağıdı yardımı ile süzüldü. Süzülen blendler vakumlu etüvde 40 °C kurutulup cam şişelerde muhafaza edildi.

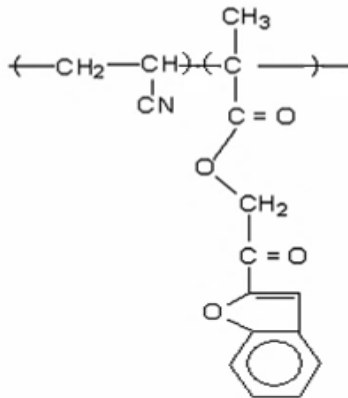


Şekil 2.5 ABM-Stiren blendi

2.6. Asetil Benzofuran Metakrilat-Akrilonitril Blend Hazırlanması

2.6.1. %80 ABM-%20 AN, %20 ABM-%80 AN Blendlerinin Hazırlanması

2 ayrı behere %20 akrilonitril (0,1 gr) %80 ABM (0,4 gr), %80 akrilonitril (0,4 gr) %20 ABM (0,1 gr) polimerleri tartılarak bırakıldı. Üzerlerine polimerleri çözecek Dimetil formamit çözücüsü bırakıldı ve manyetik karıştırıcıda polimerler çözüldü. n- Hekzan çöktürücüsünde çöktürüldü. DMF etil alkolde yıkanarak uzaklaştırıldı. Önce evaporatörde n-Hekzan çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra süzgeç kağıdı yardımı ile blendler süzüldü. Süzülen blendler vakumlu etüvde 40 °C de kurutulup cam şişelerde muhafaza edildi.



Şekil 2.6. ABM-Akrilonitril blendi

2.7. Blendlerin Mikrobiyolojik Özellikleri

Çalışmada kullanılan; *Staphylococcus aureus* COWAN 1, *Bacillus megaterium* DSM 32, *Klebsiella pneumoniae* FMC 5, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Candida albicans* FMC 17, *Candida tropicalis* ATCC 1380 mayaları Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarı kültür koleksiyonundan temin edildi [31].

2.7.1. Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması ve Aşılama

Bakteri suşları (*Staphylococcus aureus* COWAN 1, *Bacillus megaterium* DSM 32, *Klebsiella pneumoniae* FMC 5, *Escherichia coli* ATCC 25922) Nutrient Buyyon'a (35±1 °C'de 24 saat) maya (*Candida albicans* FMC 17, *Candida tropicalis* ATCC 1380,) ise Yeast Malt Ekstrakt Buyyon'a (25±1 °C'de 48 saat) aşıl原因 olarak inkübasyona bırakıldı. Besiyerlerin de gelişen kültürler, Mc Farland (0.5) standardına göre yoğunluk ayarı yapıldıktan sonra buyyon tüplerine aktarıldı.

Erlenmayerde steril edilen ve 45-50 °C'ye kadar soğutulan Mueller Hinton Agar yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanan bakteri ve mayanın buyyondaki kültürü ile %1 oranında aşılandı (10⁶ bakteri/ml, 10⁴ maya/ml). İyice çalkalandıktan sonra 9 cm çapındaki steril petri kutularına 15'er ml döküldü ve besiyerinin homojen bir şekilde dağılması sağlandı [32].

2.7.2. Disk Diffüzyon Yöntemi

Katılaşıyan agar üzerine, emdirilmiş diskler hafifçe bastırılarak yerleştirildi. Bu şekilde hazırlanan petri kutuları 4°C'de 1.5-2 saat bekletildikten sonra bakteri aşıl原因 plaklar 37±1°C'de 24 saat, maya ve dermofit aşıl原因 plaklar ise 25±1°C'de 3 gün süre ile inkübe edildi. Süre sonunda besiyeri üzerinde oluşın inhibisyon zonları (mm) olarak değerlendirildi. Kontrol için standart antibiyotik diskler kullanıldı. Tüm test mikroorganizmalarına karşı yapılan antimikrobiyal aktivite 3 kez tekrarlandı.

2.8. Blendlerin İletkenlik Özellikleri

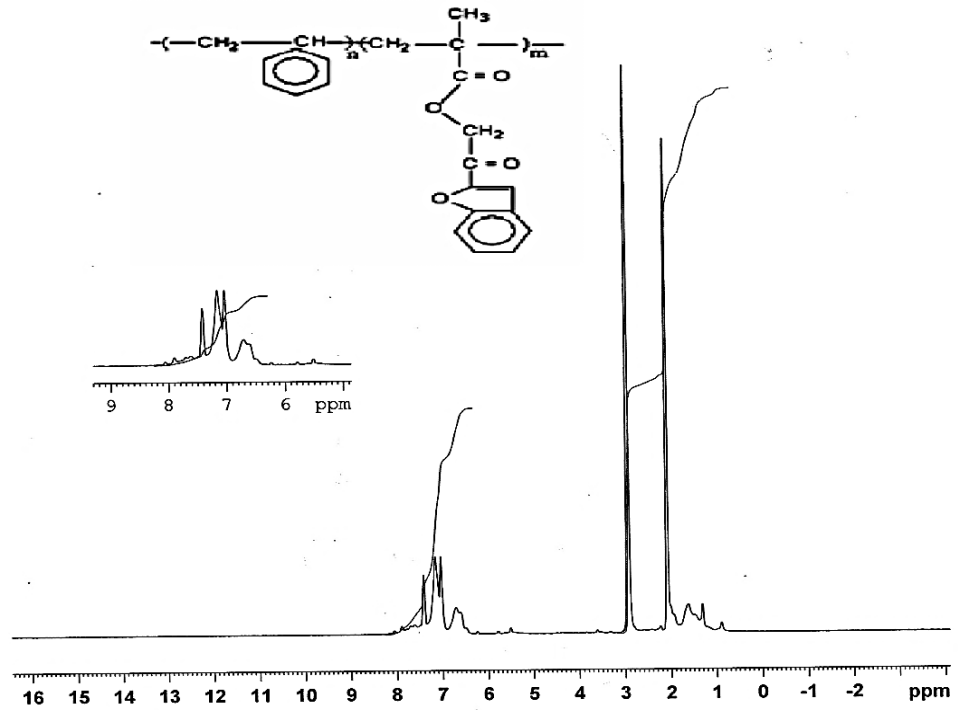
%80 ABM-%20 St, %80 ABM-%20 AN blendleri ve %50 ABM-ko-St, %70 ABM-ko-AN kopolimerleri ile saf diskler yapıldı. Numuneler 1 volttan 200 volta kadar gerilim uygulandı. Malzemelerin direnci 10^{12} mertebesinde ölçüldü.

3. SONUÇLAR

3.1. Asetil Benzofuran Metil Metakrilat-Stiren Blendlerinin Karakterizasyonu

3.1.1. %50 ABM-%50 St Blendinin Karakterizasyonu

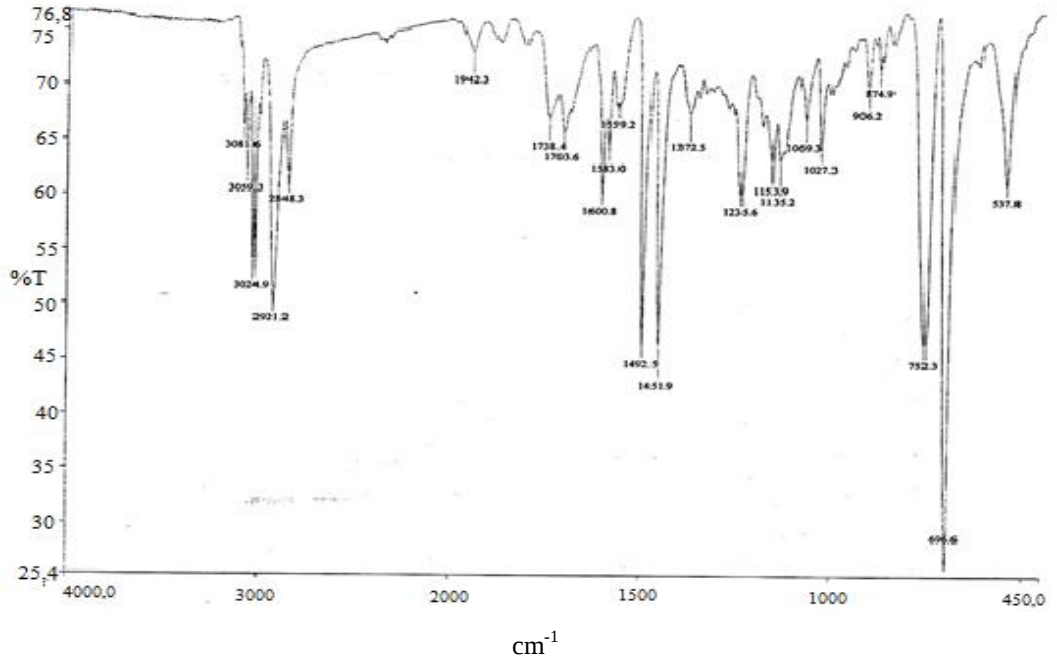
%50 ABM-%50 St blendi ^1H -NMR yöntemi ve FT-IR yöntemi ile karakterize edildi. Spekturumlar şekil 3.1 ve şekil 3.2’de, ppm değerleri ise tablo 3.1’de verildi.



Şekil 3.1 %50 ABM-%50 St blendi ^1H -NMR spekturumu (D-Aseton)

Tablo 3.1 %50 ABM-%50 St blendi ^1H -NMR sonuçları (ppm)

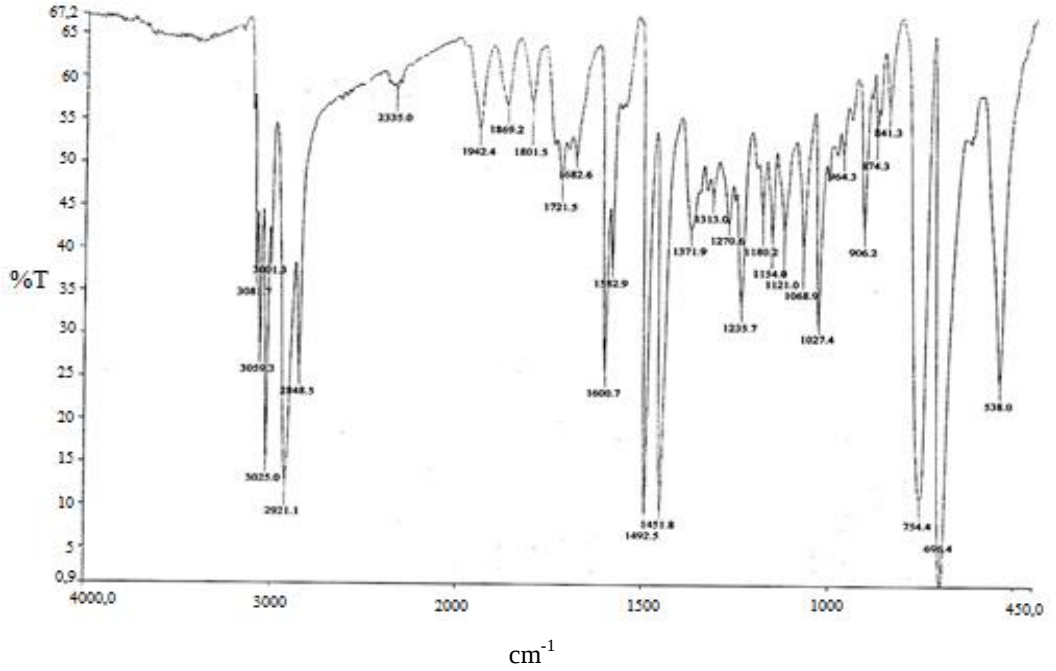
Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
6,7-7,7	Aromatik halka protonları
1,5-2,3	CH, CH ₂ , CH ₃
2,7-3	CH(Stiren)



Şekil 3.2 %50 ABM-%50 St blendi FT-IR spekturumu

3.1.2. %20 ABM-%80 St Blendinin Karakterizasyonu

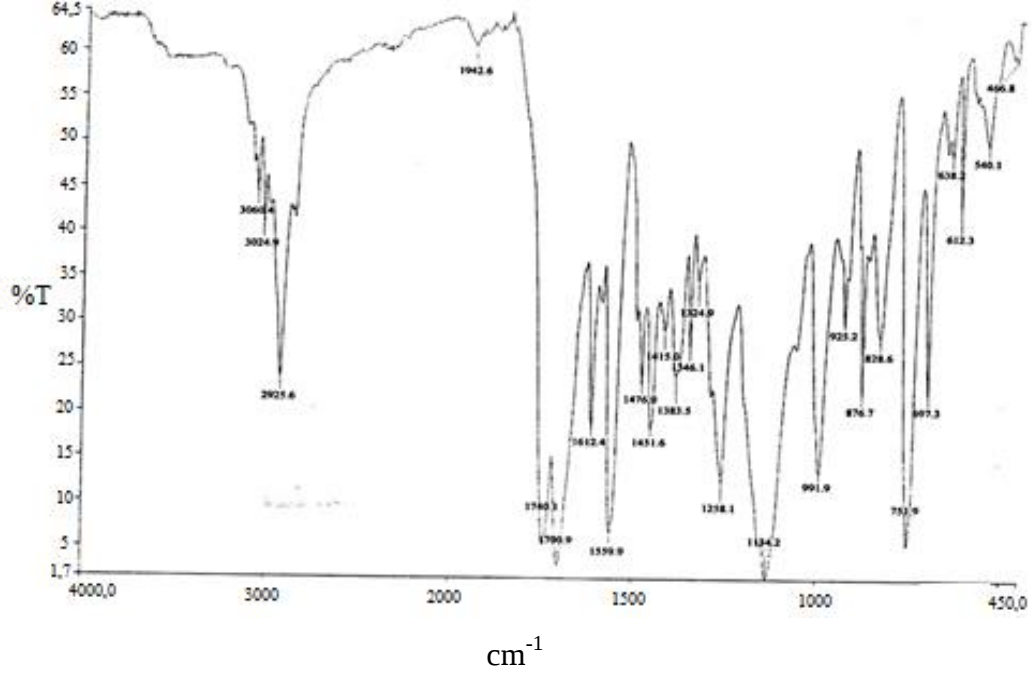
%20 ABM-%80 St blendi FT-IR yöntemi ile karakterize edildi. Spekturum şekil 3.3’de verildi.



Şekil 3.3 %20 ABM-% 80 St blendi FT-IR spekturumu

3.1.3. %80 ABM-%20 St Blendinin Karakterizasyonu

%80 ABM-%20 St blendi FT-IR yöntemi ile karakterize edildi. Spekturum şekil 3.4’de, FT-IR değerlendirmesi ise tablo 3.2’de verildi.



Şekil 3.4 %80 ABM-%20 St blendi FT-IR spekturumu

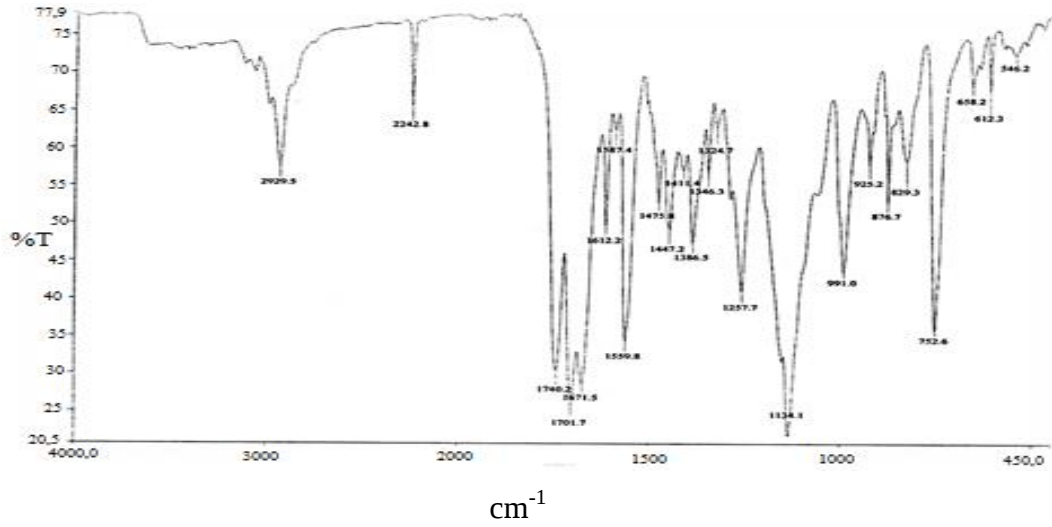
Tablo 3.2. ABM-St blendleri FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3024,9	Aromatik C-H gerilimi
2925,6	Alifatik C-H
1740,3	Ester Karbonilindeki C=O gerilmesi
1700,9	Keton C=O gerilmesi
1451,6-1612,4	aromatik C=C gerilmeleri

3.2. Asetil Benzofuran Metil Metakrilat-Akrilonitril Blendlerinin Karakterizasyonu

3.2.1. %80 ABM-%20 AN Blendinin Karakterizasyonu

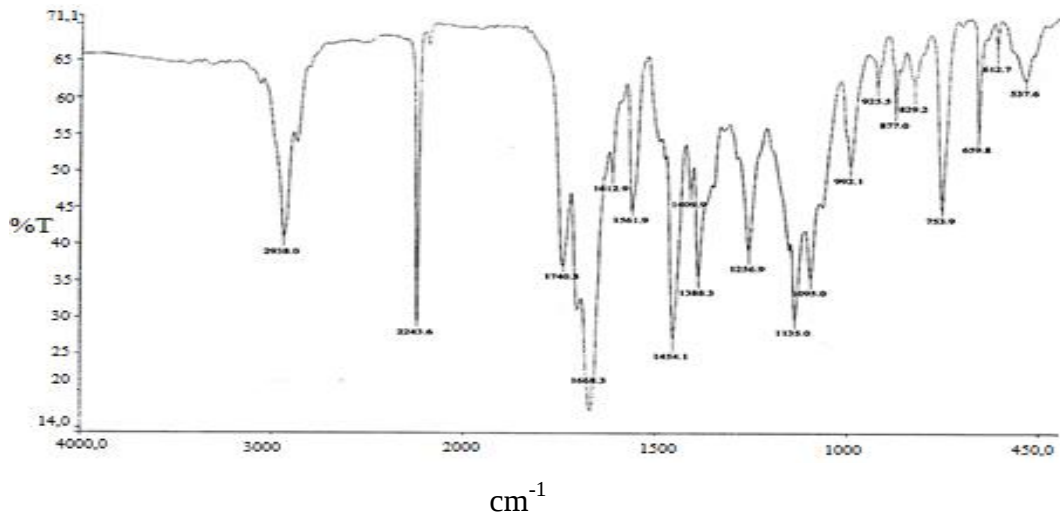
%80 ABM-%20 AN blendi FT-IR yöntemi ile karakterize edildi. Spekturum şekil 3.5’de verildi.



Şekil 3.5 %80 ABM-%20 AN blendi FT-IR spekturumu

3.2.2. %20 ABM-%80 AN Blendinin Karakterizasyonu

%20 ABM-%80 AN blendi FT-IR yöntemi ile karakterize edildi. Spekturum şekil 3.6’da, FT-IR değerlendirmesi ise Tablo 3.3.’de verildi.



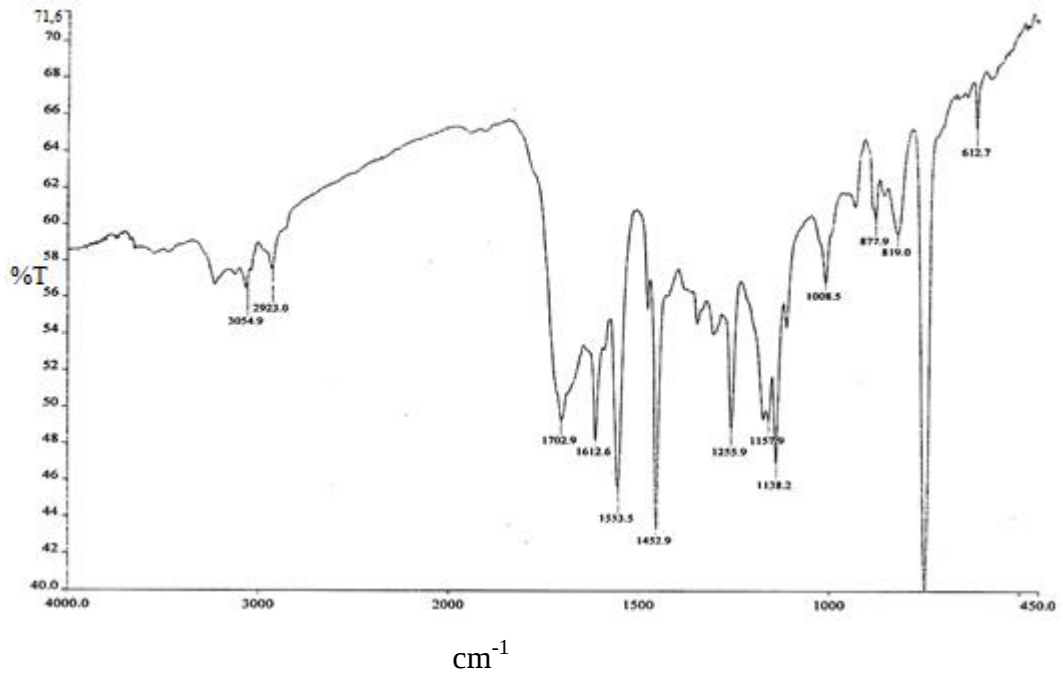
Şekil 3.6 %20 ABM-%80 AN blendi FT-IR spekturumu

Tablo 3.3. ABM-AN blendleri FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3024,9	Aromatik C-H gerilimi
2929,5	Alifatik C-H
2242,8	$\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimi
1740,2	Ester Karbonilindeki $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi
1701,7	Keton $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi
1599,8-1612,4	Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri

3.3. Kopolimerlerin karakterizasyonu

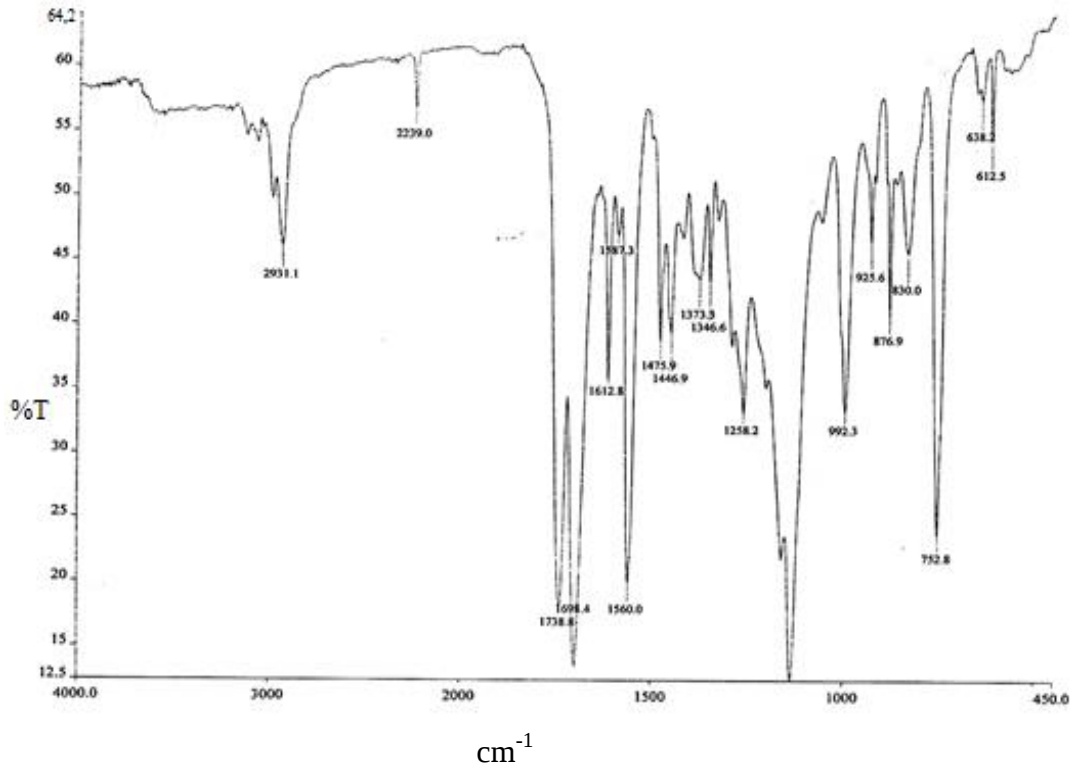
Poli(ABM-ko-St) ve Poli(ABM-ko-AN) kopolimerlerinden %50 Poli(ABM-ko-St) kopolimerinin ve %70 Poli(ABM-ko-AN) kopolimeri FT-IR yöntemi ile karakterize edildi. Spekturum şekil 3.7 ve şekil 3.8’de, FT-IR değerlendirmesi ise tablo 3.4 ve 3.5’de verildi.



Şekil 3.7 %50 Poli(ABM-ko-St) FT-IR spekturumu

Tablo.3.4. Poli(ABM-ko-St) FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3054,9	Aromatik C-H gerilimi
2923,0	Alifatik C-H
1702,9	Ester Karbonilindeki C=O gerilmesi
1612,6	Keton C=O gerilmesi
1452,9-1553,5	aromatik C=C gerilmeleri



Şekil 3.8 %70 Poli(ABM-ko-AN) FT-IR

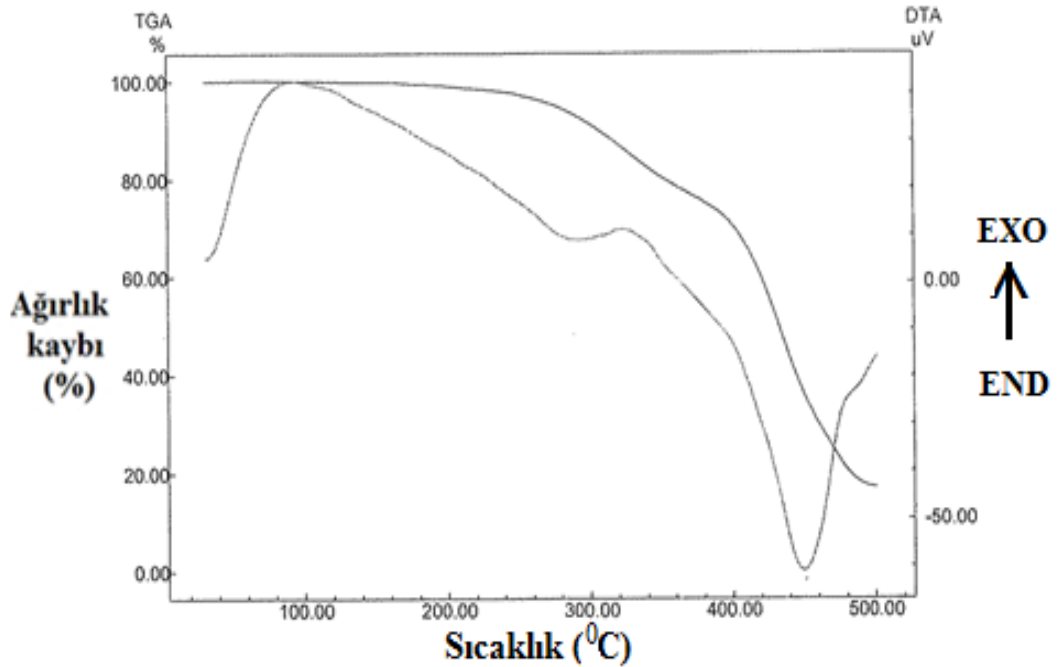
Tablo 3.5 %70 Poli(ABM-ko-AN) FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3024,9	Aromatik C-H gerilimi
2931,1	Alifatik C-H
2239,0	C≡N gerilme titreşimi
1738,8	Ester Karbonilindeki C=O gerilmesi
1698,4	Keton C=O gerilmesi
1587,3-1612,8	Aromatik C=C gerilmeleri

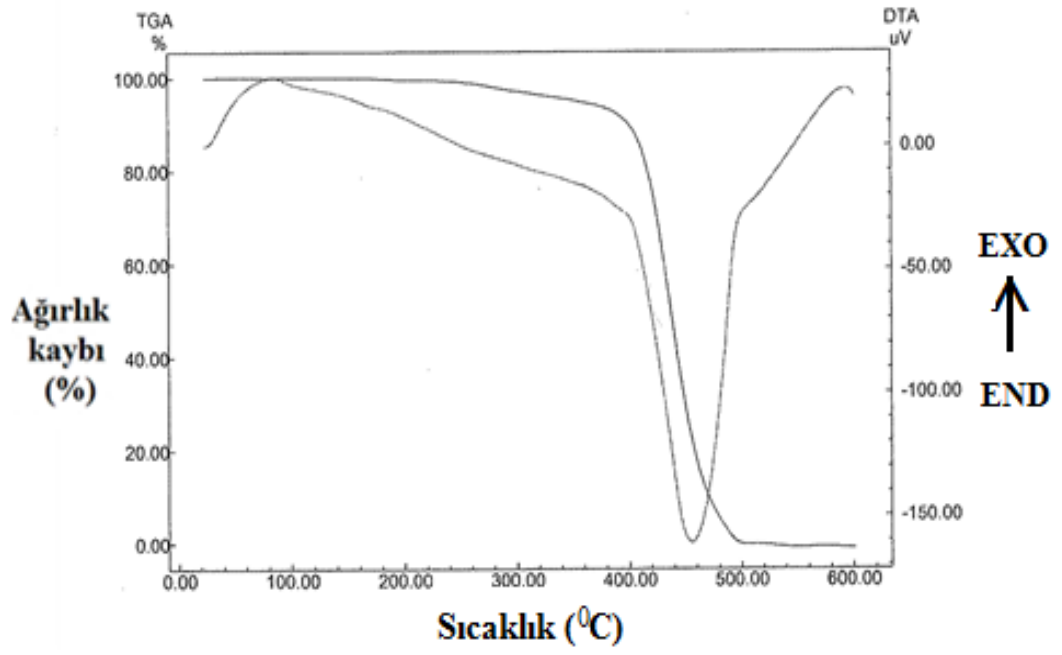
3.4. Blendlerin Termal Analizleri

3.4.1. Blendlerin TGA Ölçümleri

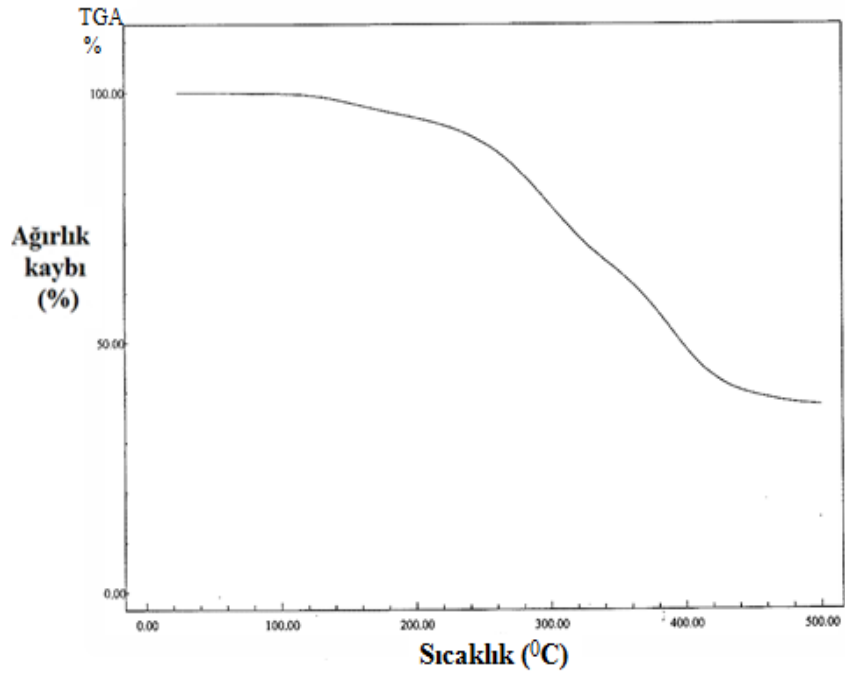
Oda sıcaklığında 500°C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde blendlerin termogravimetrik eğrileri alındı. Blendlere ait şekiller aşağıda gösterilmiştir.



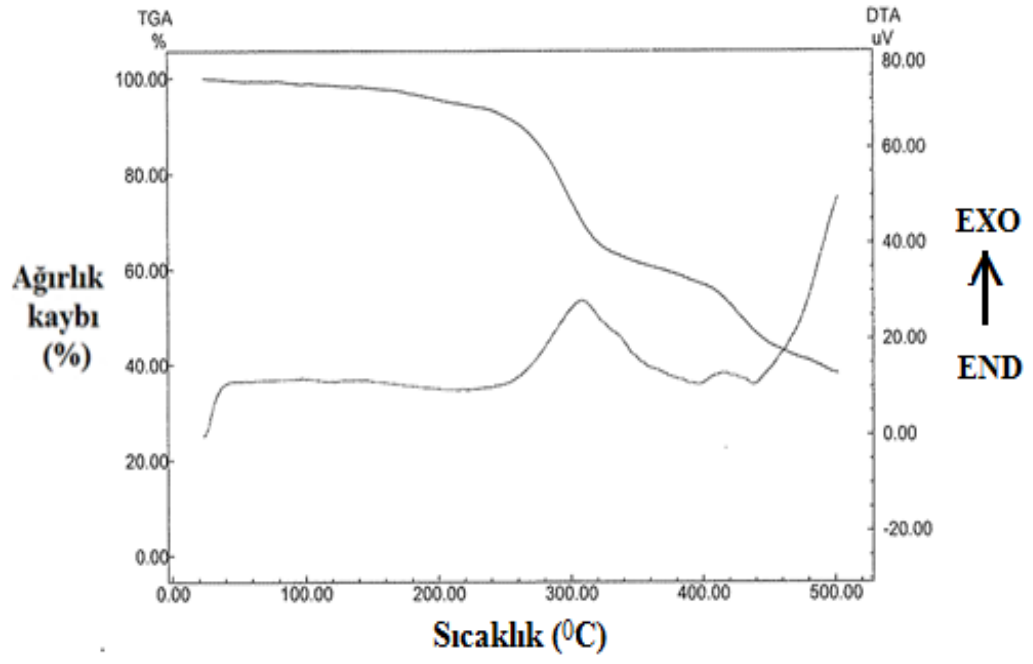
Şekil 3.9 %50ABM-%50St blendinin TGA eğrisi



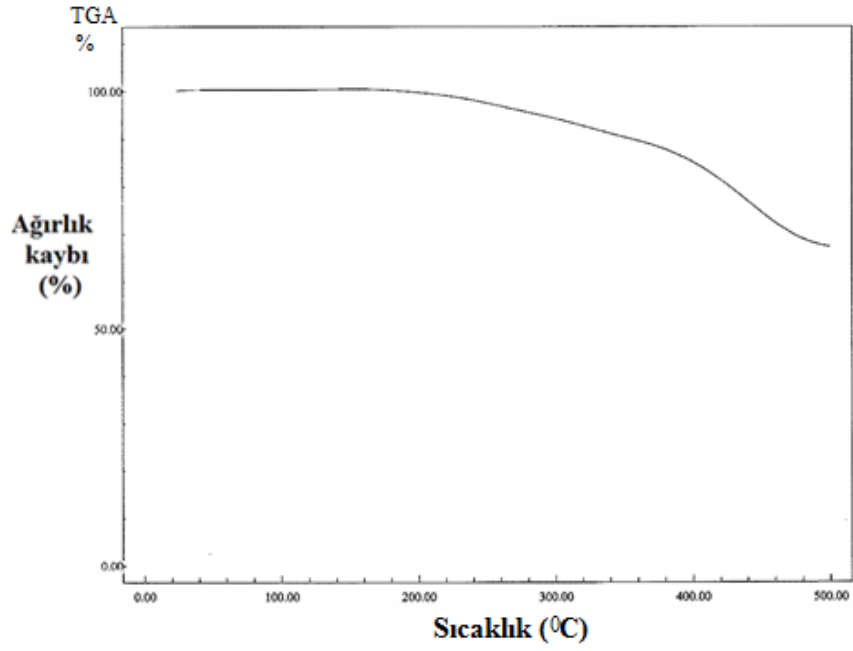
Şekil 3.10 %20ABM-%80St blendinin TGA eğrisi



Şekil 3.11 %80ABM-%20St blendinin TGA eğrisi



Şekil 3.12 %80ABM-%20AN blendinin TGA eğrisi



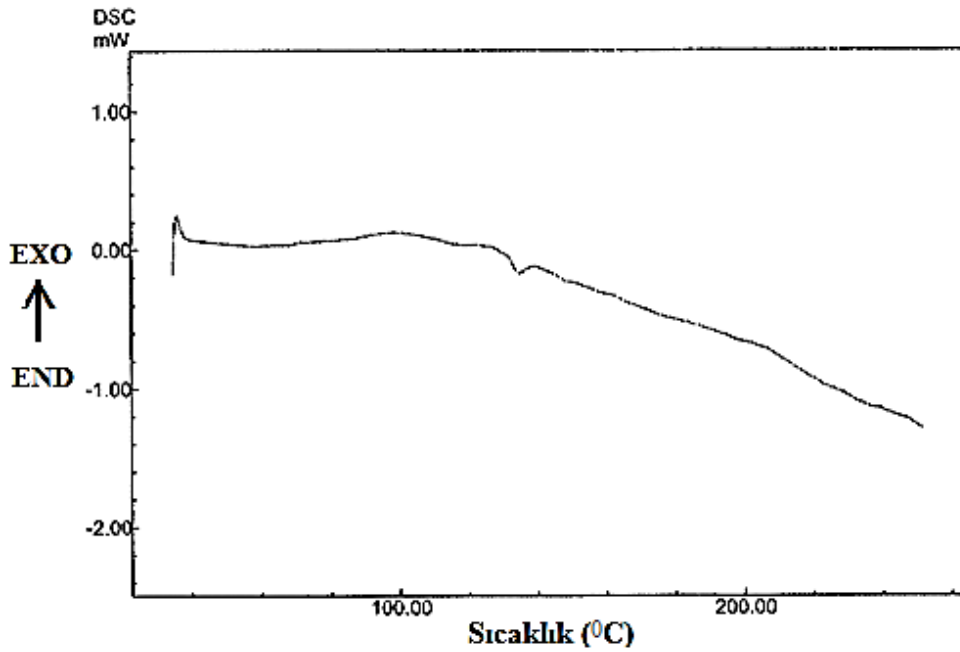
Şekil 3.13 %20ABM-%80AN blendinin TGA eğrisi

Tablo 3.6 Blendlerin TGA eğrilerinden hesaplanan sonuçlar

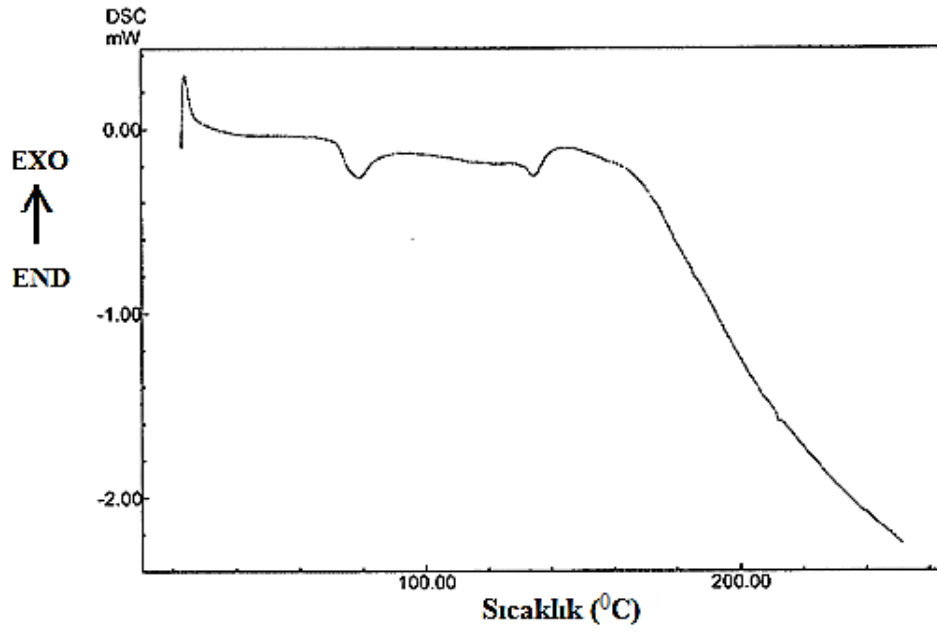
Blendler	Başlama Bozunma sıcaklığı (°C)	%50 kütle kaybı sıcaklığı (°C)	500°C'deki %'de artık	Bitiş Bozunma Sıcaklığı (°C)
%50ABM-%50St	279	425	18	490
%20ABM-%80St	270	439	5	500
%80ABM-%20St	223	396	37,24	430
%80ABM-%20AN	188	436	39	498
%20ABM-%80AN	239	----	66,8	465

3.4.2. Blendlerin DSC Eğrileri

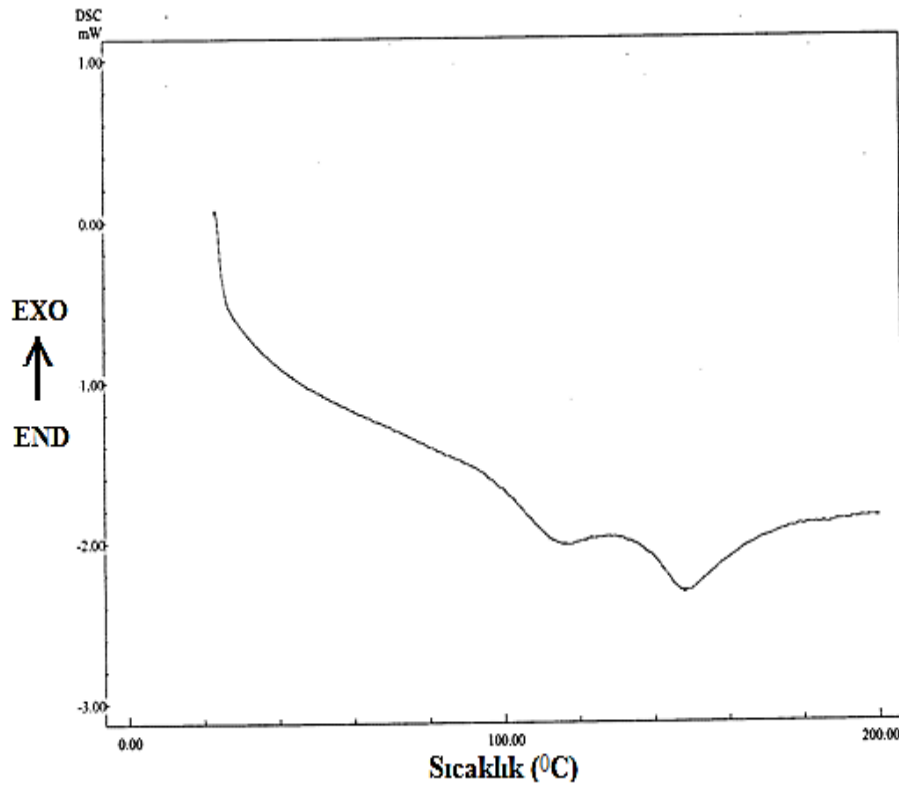
Blendlerin camı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden bulundu. Örnekler 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde 200°C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Şekiller aşağıda verilmiştir.



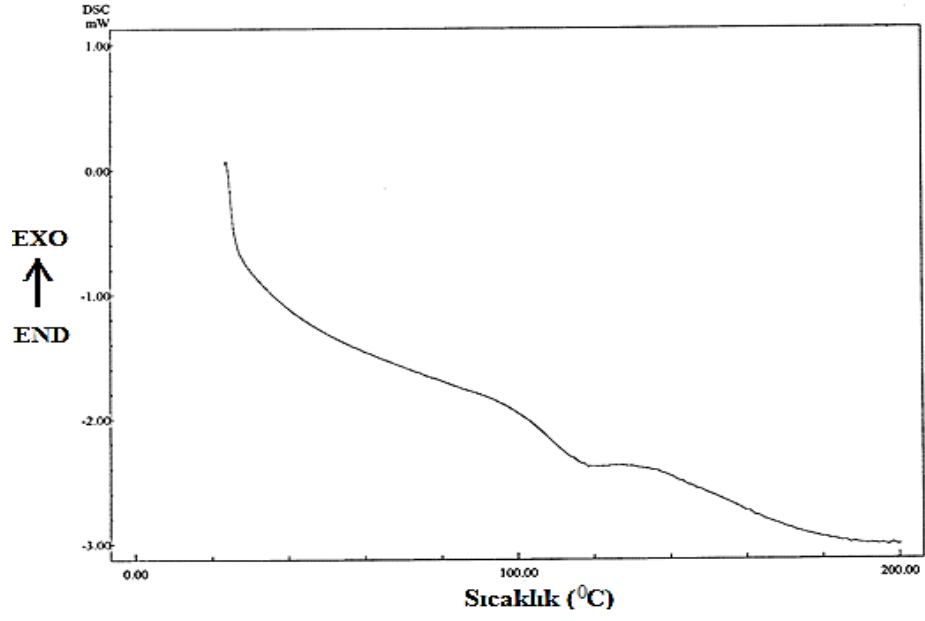
Şekil 3.14 %50ABM-%50St blendinin DSC eğrisi



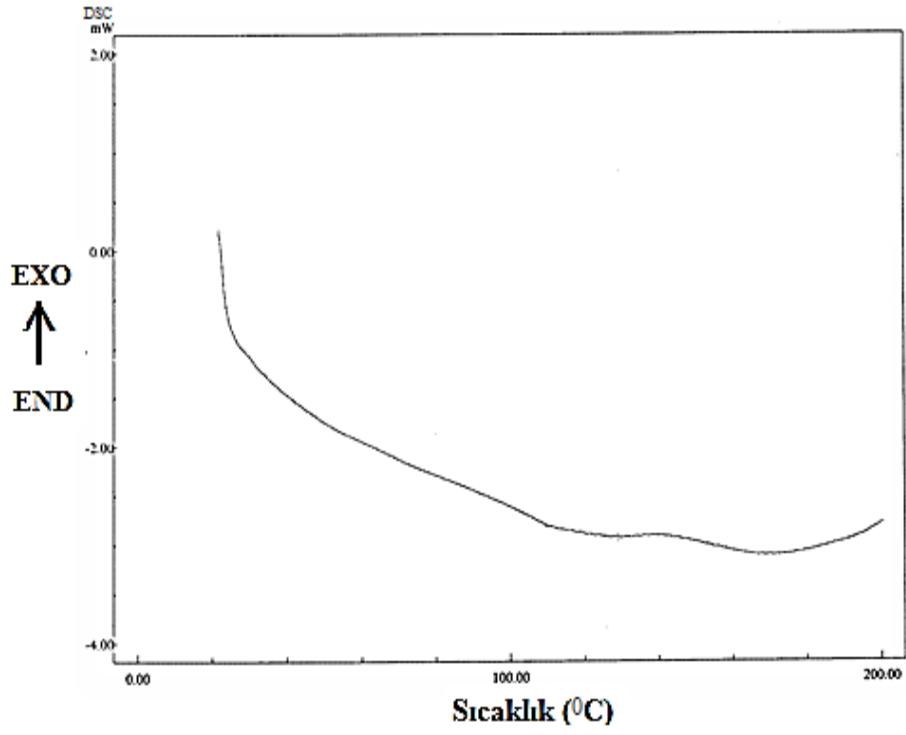
Şekil 3.15 %20ABM-%80St blendinin DSC eğrisi



Şekil 3.16 %80ABM-%20St blendinin DSC eğrisi



Şekil 3.17 %80ABM-%20AN blendinin DSC eğrisi



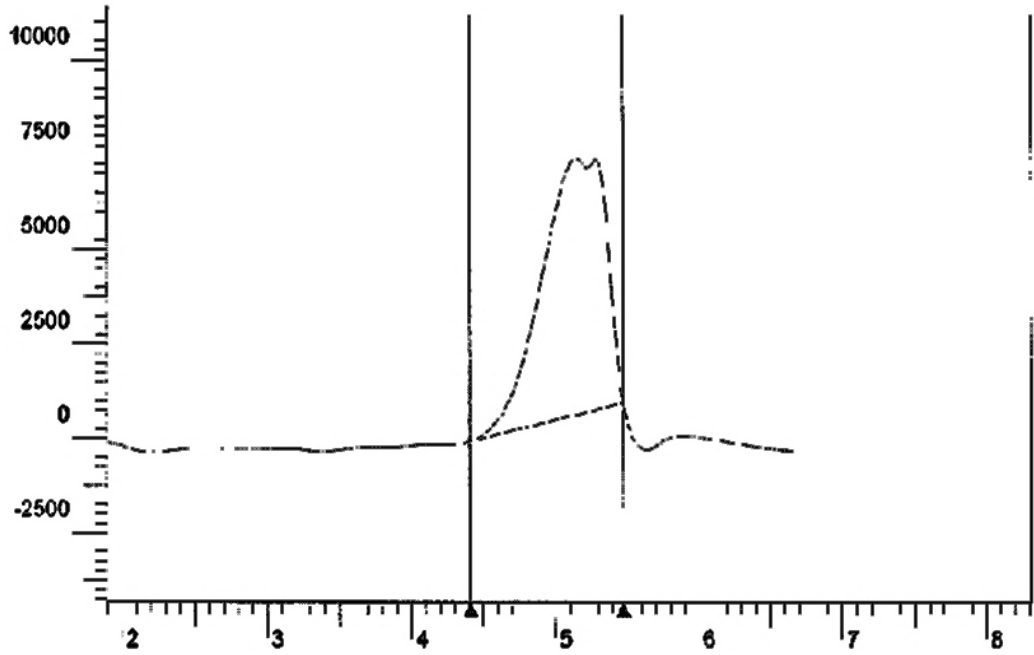
Şekil 3.18 %20ABM-%80AN blendinin DSC eğrisi

Tablo 3.7 Blendlerin yumuşama sıcaklıkları

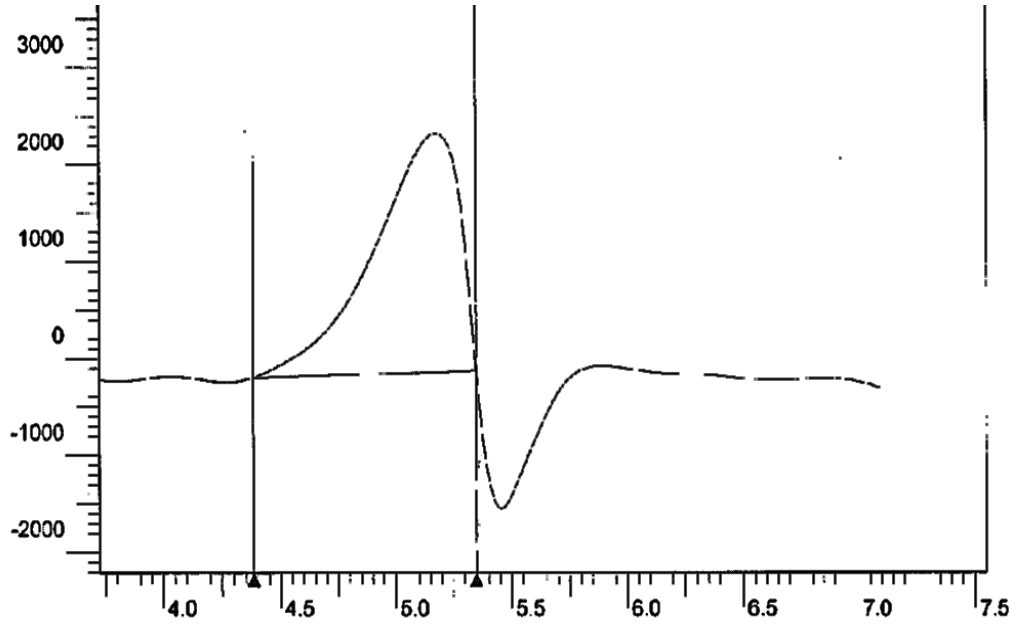
Blendler	Yumuşama Sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)
%50ABM-%50St	113-135
%20ABM-%80St	78-138
%80ABM-%20St	118-146
%80ABM-%20AN	120
%20ABM-%80AN	109

3.5. Blendlerin GPC Ölçümleri

ABM-St ve ABM-AN blendlerinin GPC ölçümleri 1ml/dk akış hızında THF çözüsüyle molekül ağırlıkları belirlenmiştir.



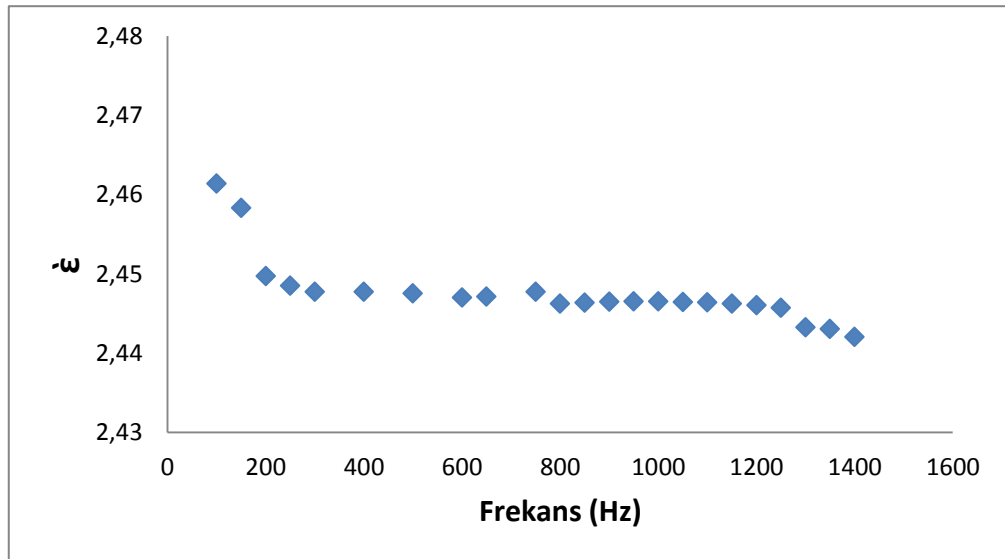
Şekil 3.19. %80ABM-%20St GPC eğrisi



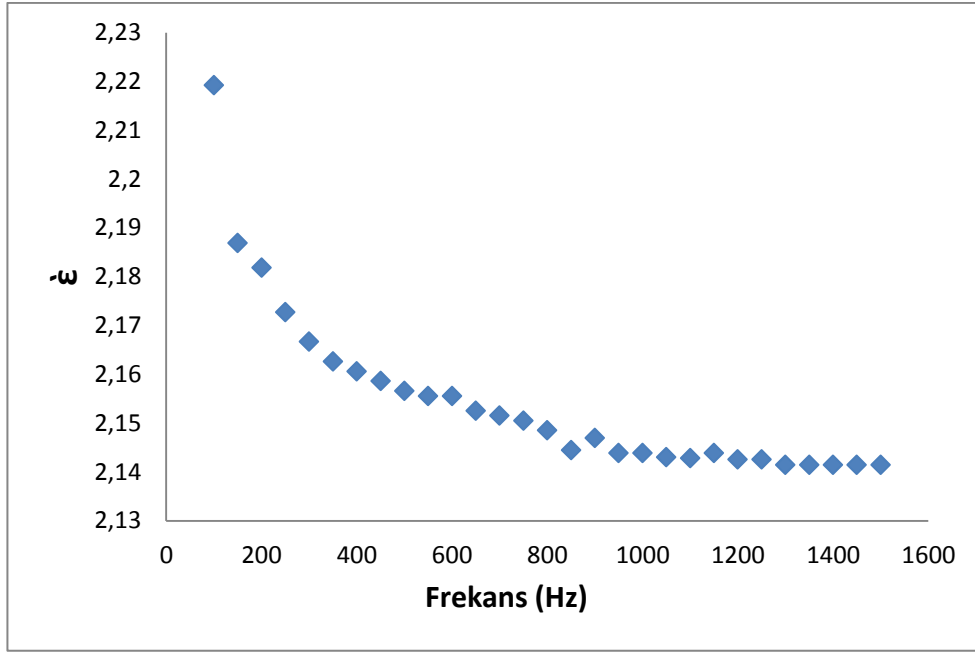
Şekil 3.20. %80ABM-%20AN GPC eğrisi

3.6. Blendlerin Dielektrik Özellikleri

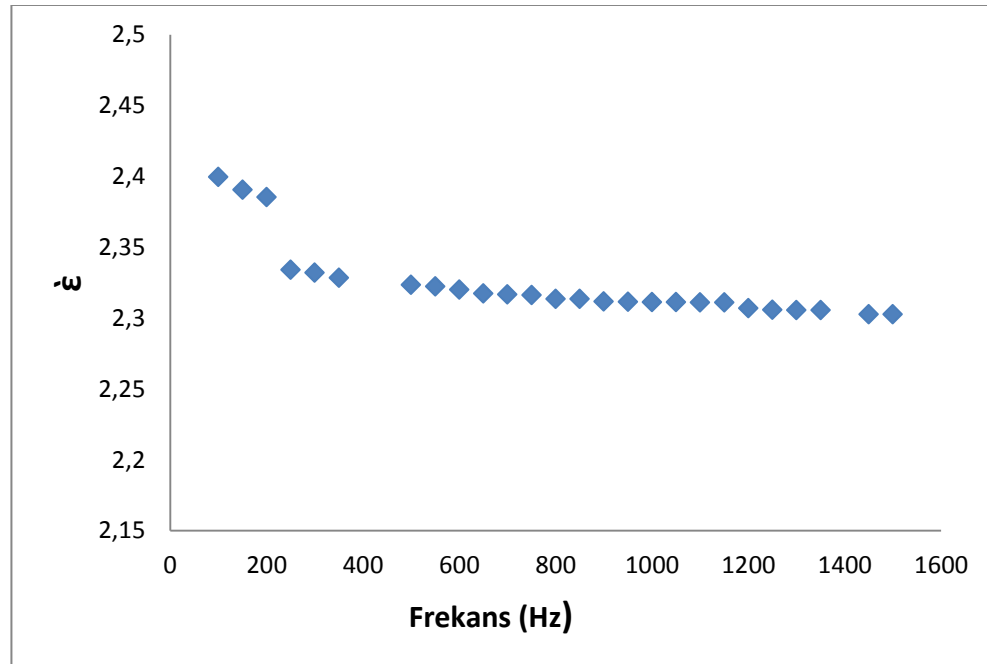
Dielektrik özelliğin incelenmesi için blendlerin her birinden 0,1 gr tartılıp 4 ton basınç altında disk haline getirildi. Disklerin kalınlıkları ölçüldü. Gümüş boyası ile disk yüzeyleri boyandı. Ve frekansa karşı dielektrik sabiti değerleri ayrı ayrı grafiğe geçirildi.



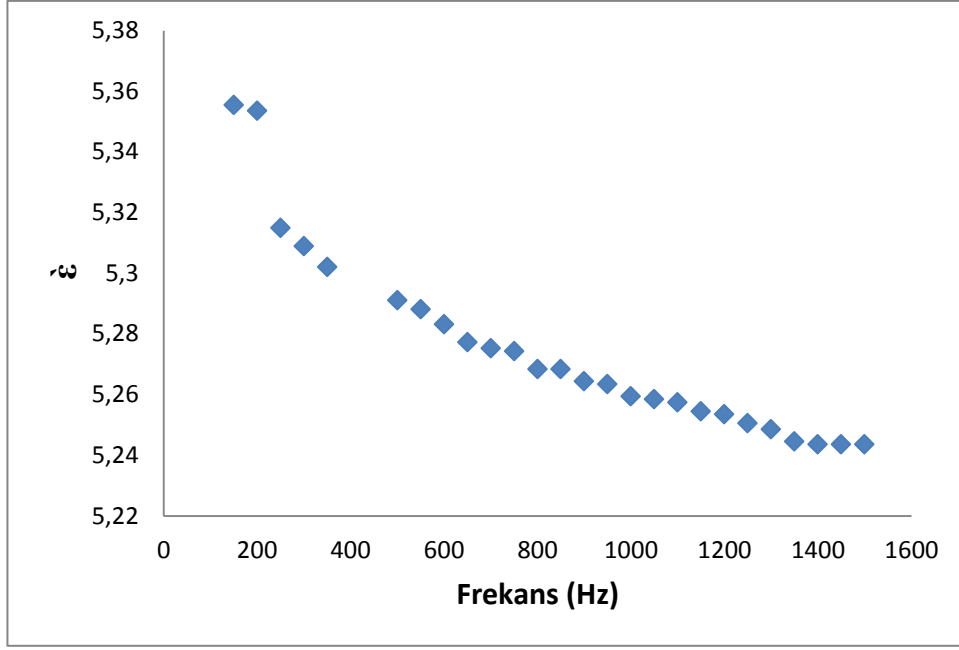
Şekil 3.21 %50ABM-%50St blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi



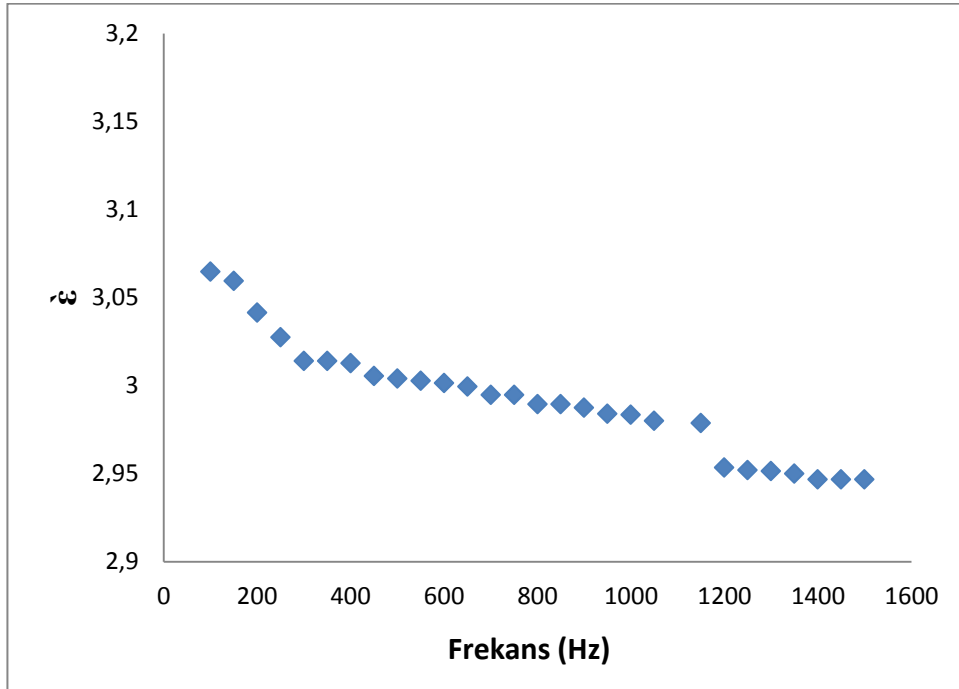
Şekil 3.22 %20ABM-%80St blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi



Şekil 3.23 %80ABM-%20St blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi



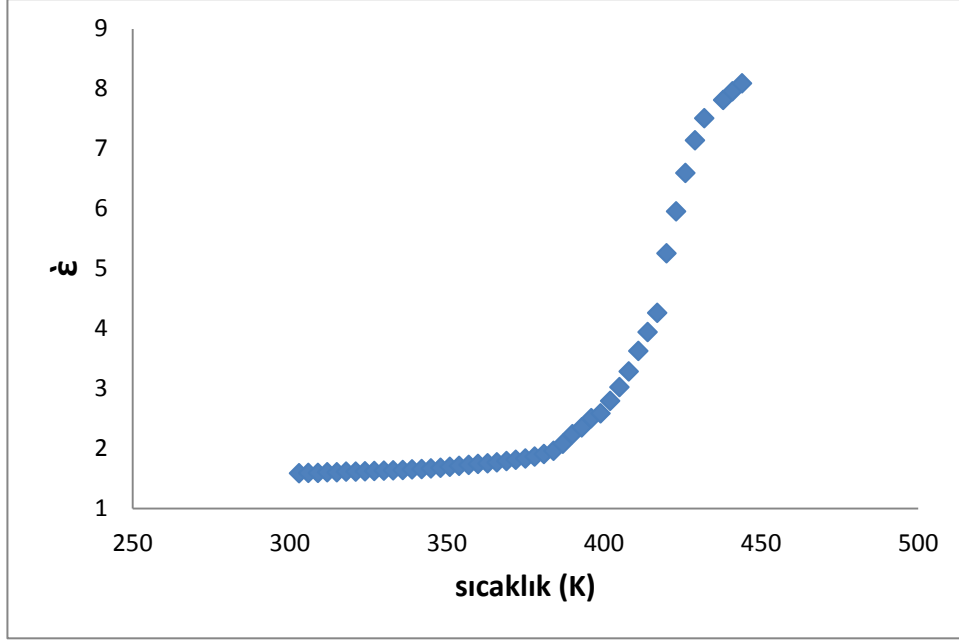
Şekil 3.24 %80ABM-%20AN blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi



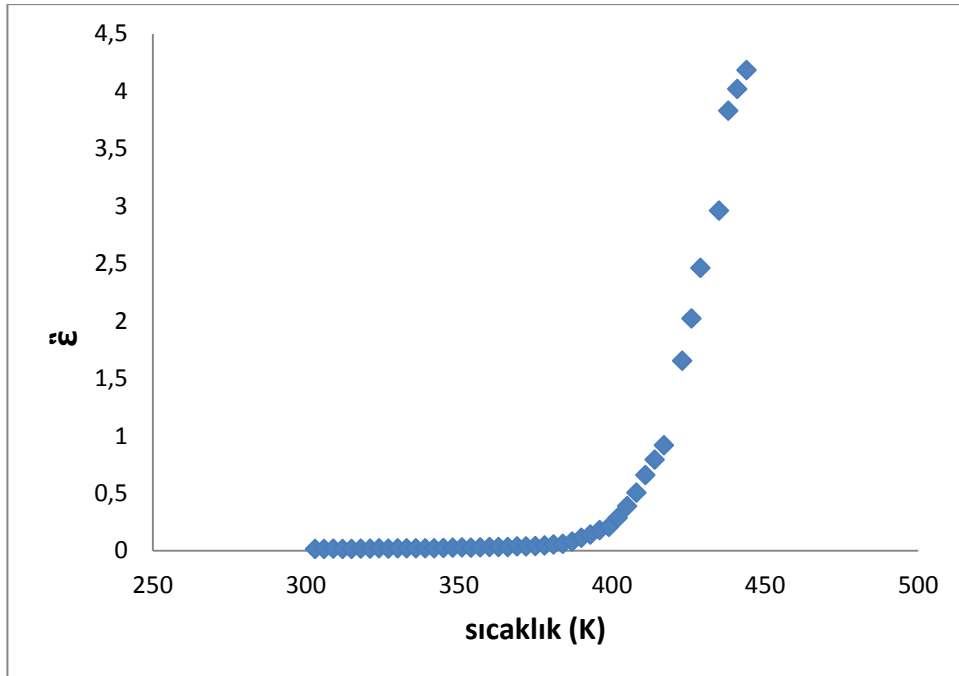
Şekil 3.25 %20ABM-%80AN blendinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi

Blend ve kopolimerlerin dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik (σ) özelliklerinin incelenmesi için maddelerin her birinden 0,1 gr tartılıp 4 ton basınç altında disk haline getirildi. Disklerin kalınlıkları ölçüldü. Gümüş boyası ile disk

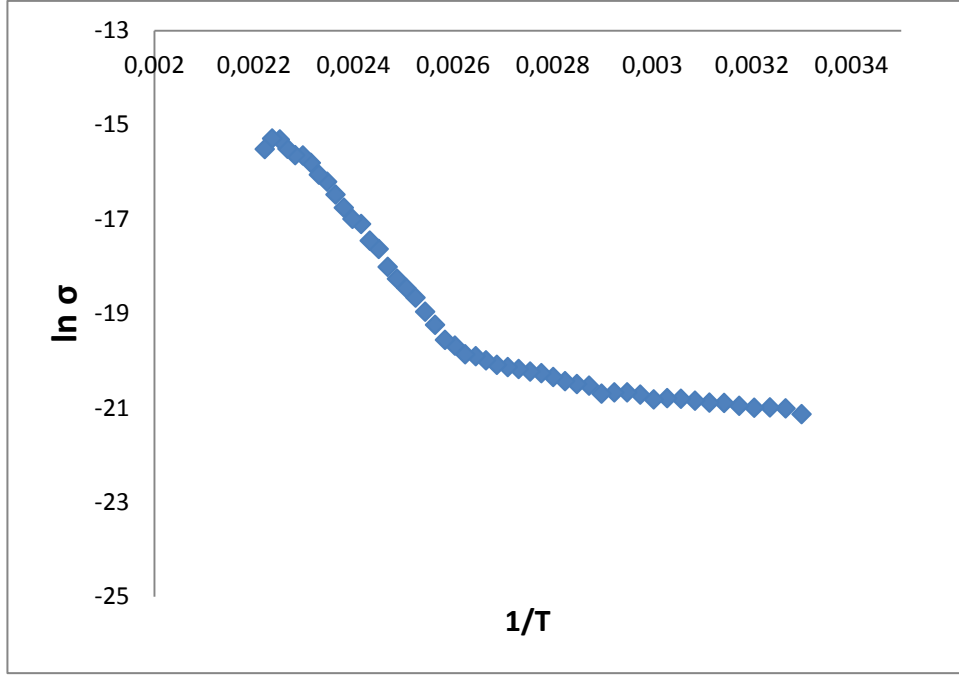
yüzeyleri boyandı. Ve sıcaklığa karşı dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik (σ) değerleri ayrı ayrı grafiğe geçirildi.



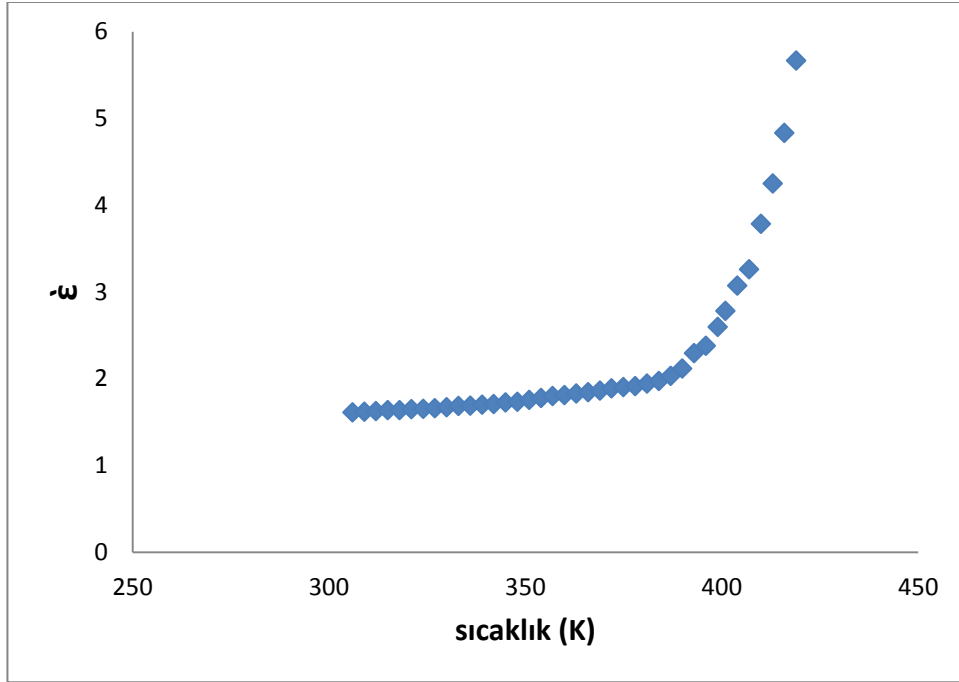
Şekil 3.26 %10AN kopolimerinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi



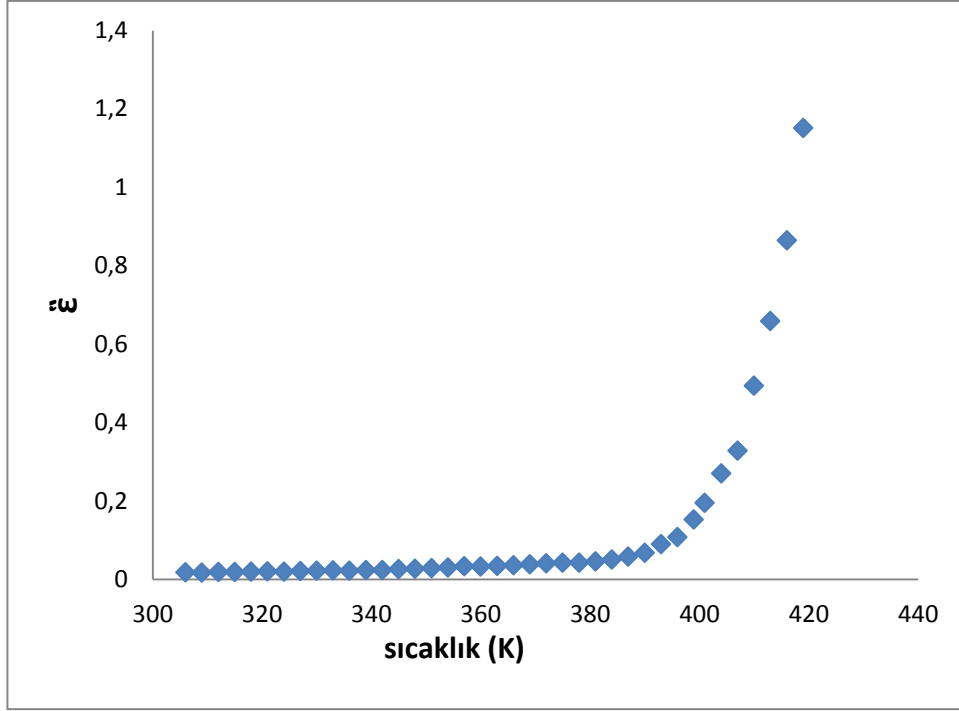
Şekil 3.27 %10AN kopolimerinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi



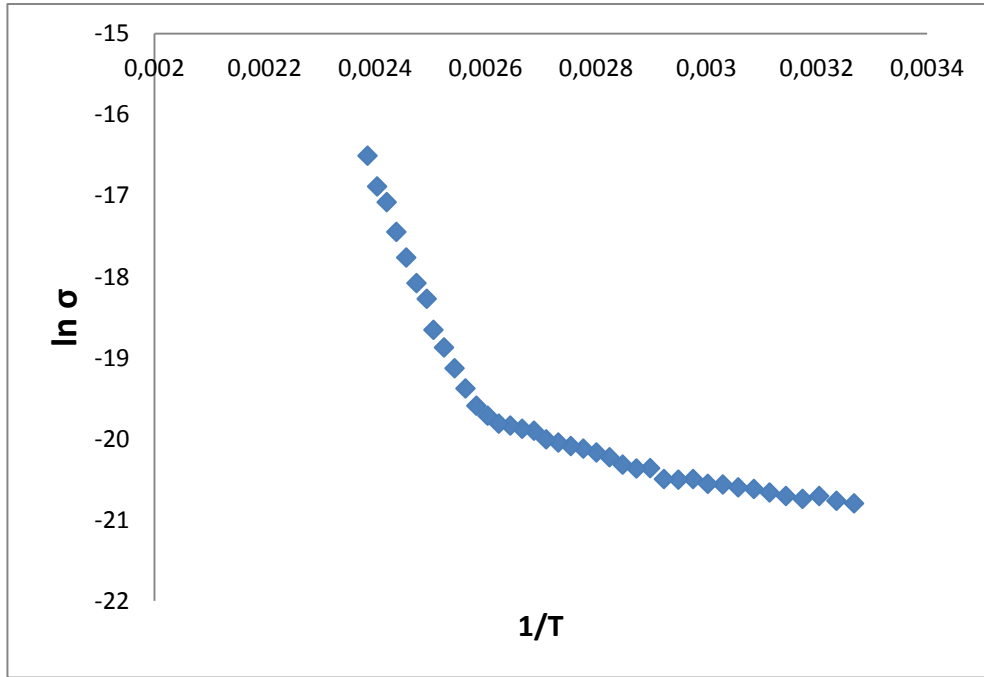
Şekil 3.28 %10AN kopolimerinin $\ln \sigma$ 'nın sıcaklıkla değişim grafiği



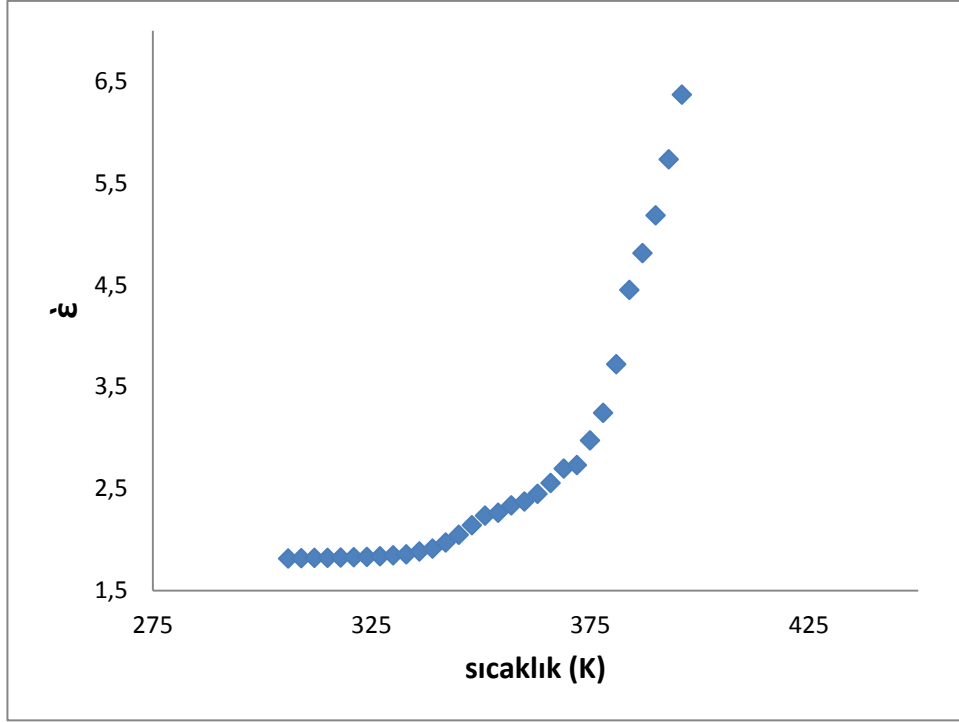
Şekil 3.29 %30AN kopolimerinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi



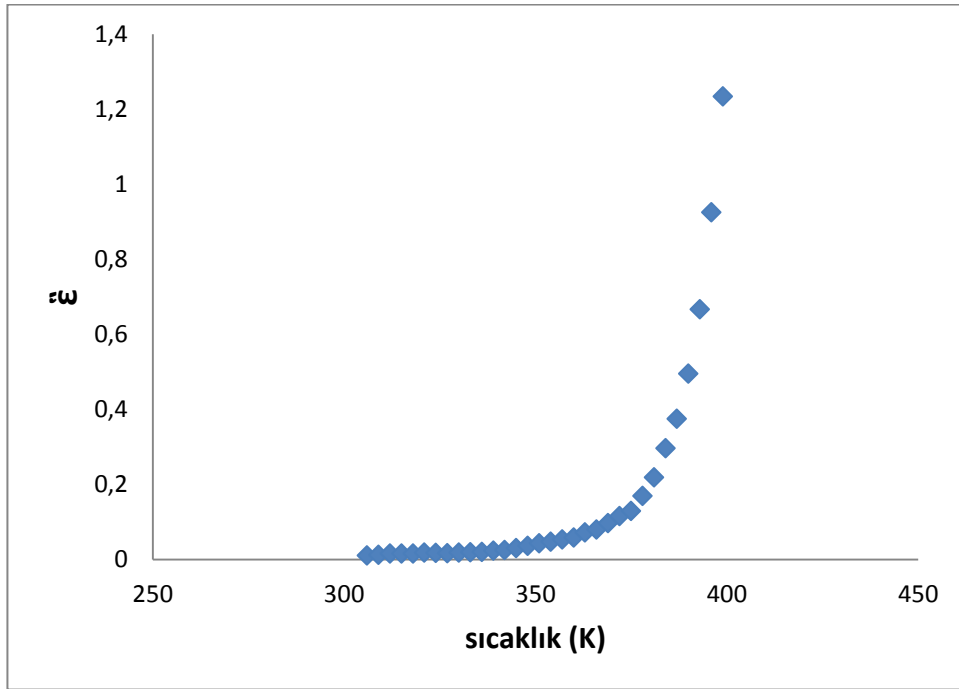
Şekil 3.30 %30AN kopolimerinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi



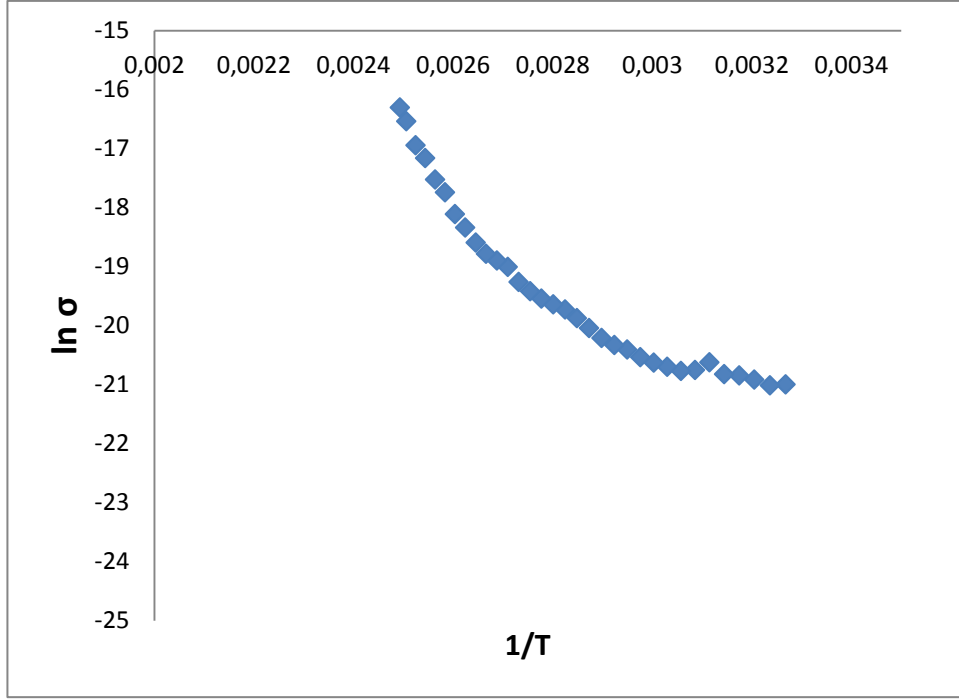
Şekil 3.31 %30AN kopolimerinin $\ln \sigma$ 'nın sıcaklıkla değişim grafiği



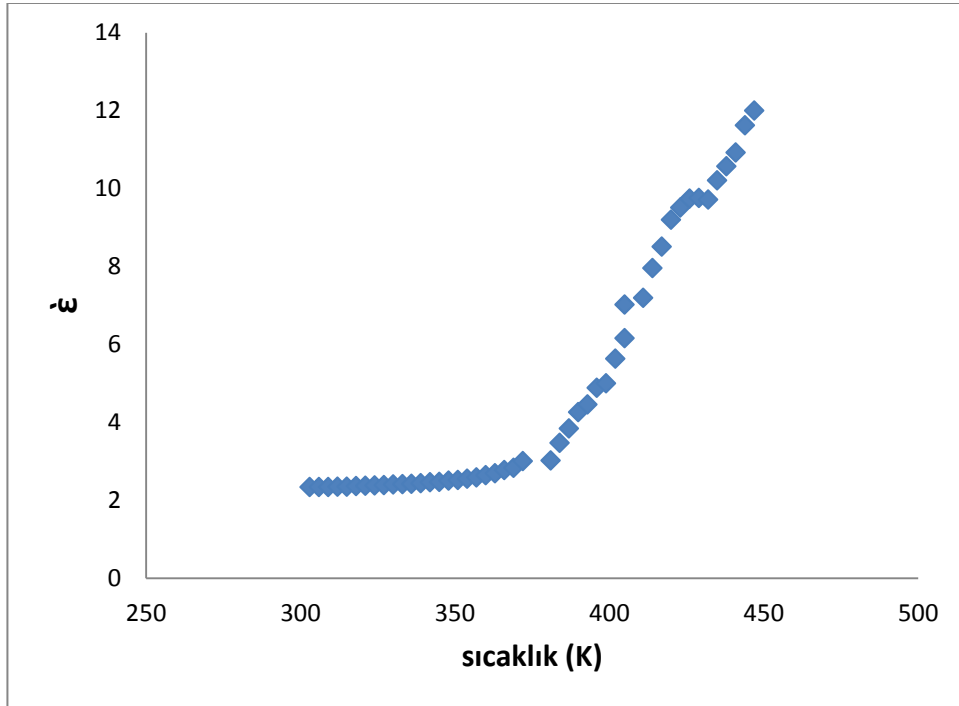
Şekil 3.32 %50ABM-%50St blendinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi



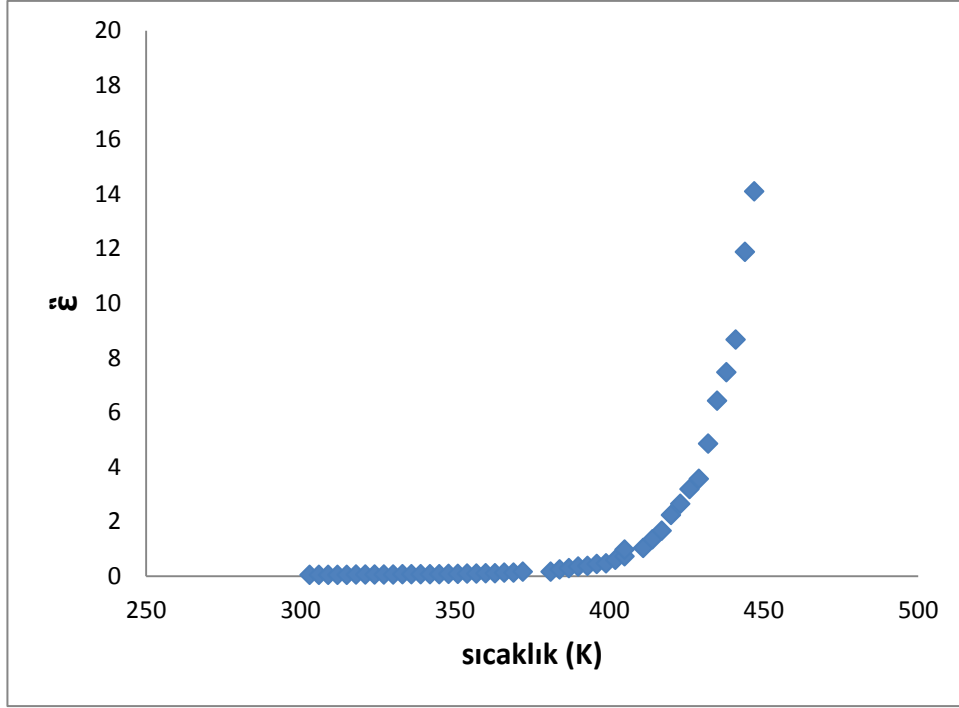
Şekil 3.33 %50ABM-%50St blendinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi



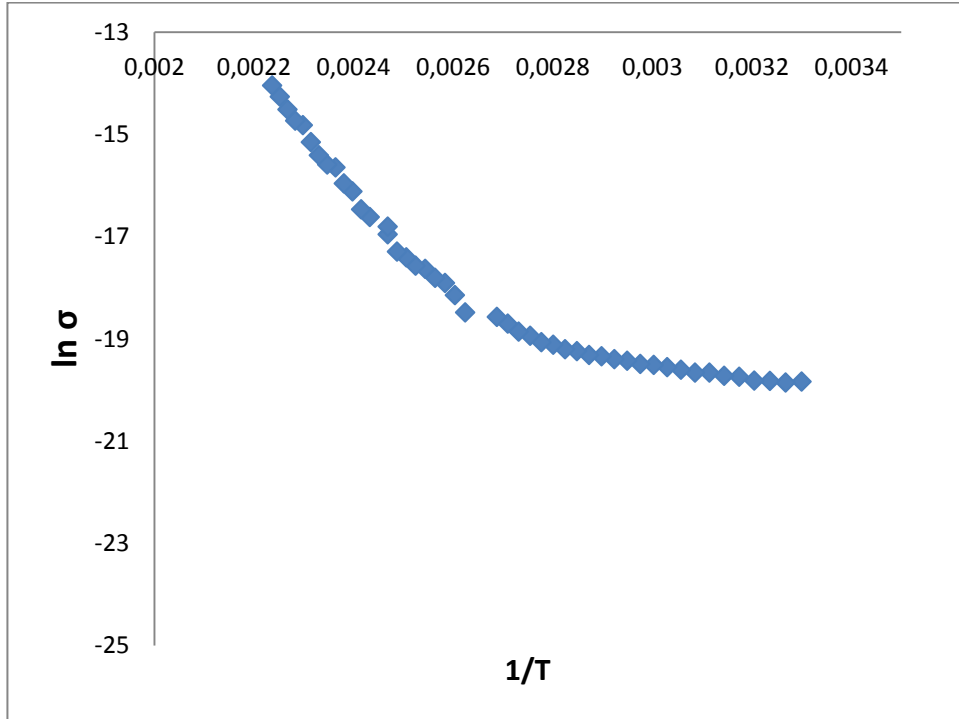
Şekil 3.34 %50ABM-%50St blendinin $\ln \sigma$ 'nın sıcaklıkla değişim grafiği



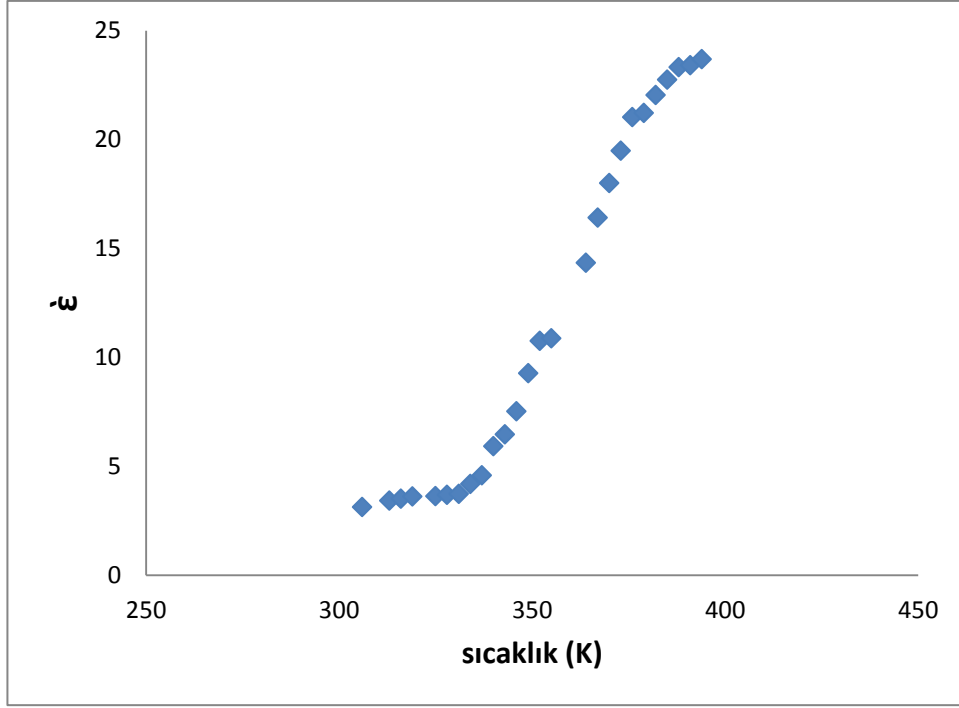
Şekil 3.35 %80ABM-AN blendinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi



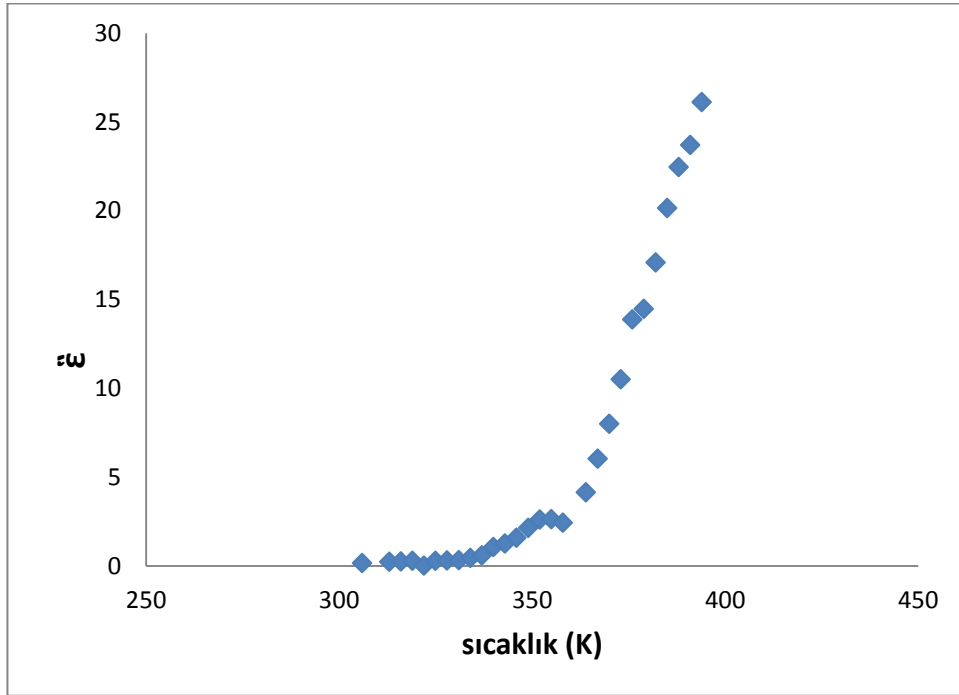
Şekil 3.36 %80ABM-AN blendinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi



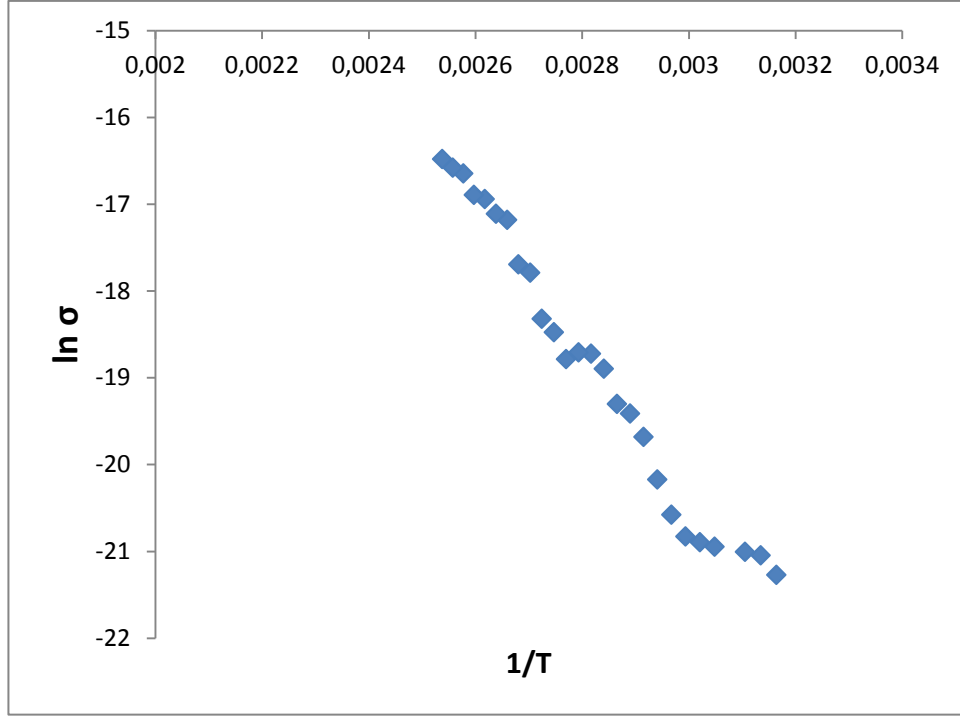
Şekil 3.37 %80ABM-AN blendinin $\ln \sigma$ 'nın sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 3.38 %20ABM-AN blendinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.39 %20ABM-AN blendinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.40 %20ABM-AN blendinin $\ln \sigma$ 'nın sıcaklıkla değişim grafiği

3.7. Blendlerin Mikrobiyolojik Özellikleri

%80 ABM-%20 St, %20 ABM-%80 St, %50 ABM-%50 St, %80 ABM-%20 AN, %20 ABM-%80 AN blendleri ve %50 ABM-ko-St, %70 ABM-ko-AN kopolimerleri ile yapılan biyolojik çalışmalar sonucu maddelerimiz antimikrobiyal özellik göstermedi.

3.8. Blendlerin İletkenlik Özellikleri

1 volttan 200 volta kadar gerilim uygulanan blend ve kopolimerlerin 10^6 mertebesinde yüksek mertebe elde edilmesi dolayısıyla malzemelerin yalıtkan olduğu tespit edildi.

TARTIŞMA

Bu çalışmada stiren ve akrilonitril monomerleri serbest radikalik yöntemle polimerleştirildi. Daha önceden laboratuvarımızda sentezlenmiş olan 2-Asetil Benzofuran Metakrilat homopolimeri kullanılarak stiren ve akrilonitril homopolimerleri ile farklı yüzdelerde blendleri oluşturuldu.

Hazırlanan blendler FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edildi. %80ABM-St blendlerinin yapısı IR Spektrumunda $3024,9\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilimi, $2925,6\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilimi, $1740,3\text{ cm}^{-1}$ Ester Karbonilindeki C=O gerilmesi, $1700,9\text{ cm}^{-1}$ Keton C=O gerilmesi, $1451,6\text{-}1612,4\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilmeleri blendin oluşumunu gösterir.%50ABM-%50St, %20ABM-St blendlerini IR Spekturumları ise sonuçlar kısmında karakterize edilmiştir. Bu sonuçlar blendin oluşumunu göstermiştir.%80ABM-AN blendinin FT-IR spektrumunda $3024,9\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilimi, $2929,5\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilimi, $2242,8\text{ cm}^{-1}$ C $\equiv$ N gerilimi, $1740,2\text{ cm}^{-1}$ Ester Karbonilindeki C=O gerilmesi, $1701,7\text{ cm}^{-1}$ Keton C=O gerilmesi, $1451,6\text{-}1612,4\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilmeleri blendlerin yapılarını karakterize etmektedir.%50 St ve %30 AN kopolimerlerinin ise FT-IR spektrumları sonuçlar kısmında verilmiştir. Bu sonuçlara göre kopolimerler karakterize edilmiştir.

%50 ABM-Stiren blendi $^1\text{H-NMR}$ spektrumu $6,7\text{-}7,7\text{ ppm}$ aromatik halka protonları, $1,5\text{-}2,3\text{ ppm}$ CH , CH₂, CH₃ protonlarını , $2,7\text{-}3\text{ppm}$ Stiren deki CH protonlarını göstermektedir.

Hazırlanan blendlerin termal özellikleri TGA ve DSC ile incelendi. Bu sonuçlara göre blendlerin bozunma sıcaklık sonuçları tablo 4.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. Blendlerin TGA verileri

Blendler	Başlama Bozunma sıcaklığı (°C)	%50 kütle kaybı sıcaklığı (°C)	500°C'deki %'de artık	Bitiş Bozunma Sıcaklığı (°C)
%50ABM-%50St	279	425	18	490
%20ABM-%80St	270	439	5	500
%80ABM-%20St	223	396	37,24	430
%80ABM-%20AN	188	436	39	498
%20ABM-%80AN	239	----	66,8	465

Poli(ABM-ko-AN) serisinde AN birimleri arttıkça artık %' si artmıştır. AN birimlerinin artması ile birlikte kararlılığın artmasının sebebi polimerin yapısındaki siyanur gruplarının ısının etkisi ile halkalasarak poliimin yapısına dönüşmesidir [33].

%50ABM-%50St, %20ABM-%80St, %80ABM-%20St blendlerinin DSC eğrileri incelendiğinde hepsinde 2 farklı yerde camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıklar biri ABM diğeri St'e ait olmak üzere %50ABM-%50St 113-135 °C, 20ABM-%80St 78-138 °C, %80ABM-%20St 118-146 °C şeklinde görülmüştür. Sonuçlardan anlaşıldığı üzere blend oluşturma aşamasında herbir homopolimer kendi fiziksel özelliğini göstermiş ve homojen bir dağılım görülmemiştir. Akrilonitril ile hazırlanan blendlerin DSC sonuçlarında ise blendlere ait yumuşama sıcaklıkları %80ABM-%20AN için 120 °C ve %20ABM-%80AN için 109°C olarak görülmüştür. Bu eğriler incelendiğinde blendlerde tek bir geçiş olduğu yani homojen dağılım gösterdiği görülmektedir.

Blendlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile ölçülmüştür. %80ABM-St blendi için sayıca ortalama molekül ağırlığı değeri (M_n) 6226 g/mol , kütlece ortalama molekül ağırlığı değeri (M_w) 15530 g/mol, heterojenlik indisi değerleri 2,49 olarak bulunmuştur. %80 ABM-AN blendi için ise bu değerler sırası ile 1.04×10^{11} g/mol, 1.07×10^{11} g/mol ve 1.03 olarak bulunmuştur.

%80 ABM-St blendinin GPC eğrisinde iki omuzun varlığı karışamamazlığı yani heterojenliği, %80 ABM-AN blendinin GPC eğrisinde tek omuzun varlığı ise blendin karışabilirliğini yani homojenliğini gösterir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan blend polimerlerin dielektrik ve iletkenlik özellikleri frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş ve birbirleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

ABM-St ve ABM-AN blendlerinin frekansa karşı dielektrik sabiti değerleri sonuçlar kısmındaki Şekil 3.21 ile Şekil 3.25 arasındaki grafiklerde görülmektedir. Bu şekillerde, artan frekansla birlikte dielektrik sabitinde (ϵ') meydana gelen hızlı düşüşün, daha yüksek frekanslara çıkıldıkça düşme eğiliminin azalması dikkati çeken nokta olmuştur. Bu azalma elektronik polarizasyondan kaynaklanabilmektedir. Oda sıcaklığında %50ABM-%50St blendinin 1 kHz frekansında dielektrik sabiti 2,14 bulunmuştur.

ABM-St ve ABM-AN blend ve kopolimerlerinin sabit sıcaklıkta (298K) dielektrik sabitlerinin (ϵ'), dielektrik kayıp faktörlerinin (ϵ'') ve $\ln\sigma$ 'nın sıcaklıkla değişimi sonuçlar kısmındaki Şekil 3.26 ile Şekil 3.40 arasındaki grafiklerde görülmektedir. 1kHz de blendlerin ϵ' ve ϵ'' değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde her iki değerinde artan sıcaklıkla artması, segmental hareketliliğin ve dipollerden kaynaklanan toplam polarizasyonunun yükselmesinden ileri gelmektedir.

300 K ile 500 K sıcaklık aralığında ölçülen dielektrik kayıp değerleri artan sıcaklıkla artış göstermiştir. Dielektrik kayıpların bütün polimer blendleri ve kopolimerleri için küçük ve birbirlerine yakın değerlerde olduğu görülmüştür. 1 kHz'de ölçülen kapasitans değerleri ile hesaplanan ϵ' değerleri yükselen sıcaklıkla artış göstermiş ve belli bir noktada maksimuma ulaşmıştır. Bu nokta, molekül yapısında hacim artması ya da boşluk oluşmasıyla açıklanır ki buda polimerlerde yumuşama sıcaklığına denk gelir [34].

Elektriksel iletkenlik sıcaklığın artmasıyla nerdeyse lineer olarak artmıştır. Buna neden olarak ise artan sıcaklıkla segmental hareketliliğin artarak hacimsel boşluk oluşmasını gösterebiliriz. Aynı zamanda sıcaklığın artışı polarizasyonu artırır ve iletkenlik değerleri de artmış olur.

İletkenlik değerlerinin sıcaklık ile değişim grafikleri incelendiğinde, %50 ABM-%50 St blendinin 1 kHz'de 340 (K) iletkenlik değeri (σ) $1,38 \times 10^{-9}$ S/cm'dir. Aynı blend için 1 kHz sabit frekansta, 400 K sıcaklıkta σ değeri $6,55 \times 10^{-8}$ S/cm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar incelendiğinde polimer blendlerinde iletkenliğin sıcaklığa duyarlı olup bu ölçütlerin artışıyla arttığı görülmüştür.

Tez kapsamında hazırlanan tüm blendlerin ve kopolimerlerin 340 K ve 400 K'deki dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik (σ) değerleri Tablo 4.3 ve Tablo 4.4 ' de özetlenmiştir.

Tablo 4.2. 1 kHz ve 340 K için elektriksel veriler

Polimerler	ϵ'	ϵ''	σ (S/cm)
Poli(ABM-ko-AN%10)	1,65	0,019	$1,05 \times 10^{-9}$
Poli(ABM-ko-AN%30)	1,70	0,023	$1,25 \times 10^{-9}$
%50ABM-%50St blendi	1,90	0,023	$1,38 \times 10^{-9}$
%80ABM-AN blendi	2,45	0,067	$3,68 \times 10^{-9}$
%20ABM-AN blendi	5,90	0,052	$1,74 \times 10^{-9}$

Tablo 4.3. 1 kHz ve 400 K için elektriksel veriler

Polimerler	ϵ'	ϵ''	σ (S/cm)
Poli(ABM-ko-AN%10)	2,58	0,205	$9,71 \times 10^{-9}$
Poli(ABM-ko-AN%30)	2,59	1,152	$7,95 \times 10^{-9}$
%50ABM-%50St blendi	6,36	1,23	$6,55 \times 10^{-8}$
%80ABM-AN blendi	4,99	0,46	$2,74 \times 10^{-8}$
%20ABM-AN blendi	23,67	26,10	$6,96 \times 10^{-8}$

Yapılan biyolojik deneylerde kopolimer ve blendlerin antimikrobiyal özellik göstermediği gözlenmiştir.

Yapılan fiziksel deneyler sonucu malzemelerin yalıtkan olduğu tespit edildi.

KAYNAKLAR

- [1] **Saçak M., Polimer Kimyası 2002**, Gazi Kitapevi, Ankara.
- [2] **Kurbanova, R.**, 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edeb. Fak. Yayınları, Konya.
- [3] **Atabek, E.**, 2004. PVC/PMMA Blendlerinin Karışabilirliğinin İncelenmesi , Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya
- [4] **Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C.**, 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, Journal of Electroanalytical Chemistry.
- [5] Mackenzie, R.C., Keattch, C.J., Dollimore, D., Forrester, J.A., Hodgson, A.A., and Redfern, J.P. 1972. Nomenclature in thermal analysis-II.Talanta, 19(9);1079-1081.
- [6] **Gündüz, T.**, 2002. İnrümentel Analiz, Gazi Kitabevi, 913, Ankara.
- [7] **Erdik, E.**, 1998 “**Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**”, Gazi Kitapevi 2. baskı,
- [8] **Dilip, K., Pradhan, R. N. P. , Choudhary, B. K. Samantaray.**, 2008, Studies of structural, thermal and electrical behavior of polymer nanocomposite electrolytes, Polym. Letters, 9, 630-638
- [9] **Bezgin F.**,2011. Kumarin içerikli polimerlerin sentezi spektroskopik ve dielektrik özellikleri, Doktora Tezi, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [10] **Smyth, C.P.**, 1955, Dielectric behavior and Structure, McGraw Hill, Newyork, p.53
- [11] **Mohamed, R.I.**, 2000, AC conductivity and dielectric constant of poly(vinyl alcohol) doped with MnSO₄, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **61**, 1357-1361.
- [12] **Türkasan, B.E.**, 2006. İletken polimer-kil kompozitlerin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [13] **Akın, H.**, 2010. İletken Polimerlerin IN SITU ESR Tekniğı ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

- [14] **Pıhtılı, G.**, 2013. Metilmetakrilat Makromonomerlerinden Tarak Tipi Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [15] **Hussien, B.**, 2011, The D.C and A.C Electrical Properties of (PMMA -Al₂O₃) Composites, Euro Journals Publishing, **52**, 236-242.
- [16] **COŞKUN, M. F.**, 2007 Atom Transfer Rafikal Polimerizasyon Metoduyla Amfilik Karakterde Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [17] **Barım, G.**, 2004, Poli(met)akrilat İçerikli Bazı Polimer-Polimer Karışımlarının İncelenmesi, F.Ü. Merkez Kütüphanesi, Elazığ.
- [18] **Utracki, L.A.**, Polymer Alloys and Blends, Hanser Gardner Publications, USA, 1990.
- [19] **İmren, D.**, 1998, “Poli(vinilklorür)’ün Diğer Bazı Vinil Polimer ve Kopolimerlerle Karışabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas
- [20] **Rajulu A.V., Reddy, R.L., Raghavendra, S.M., Ahmed, S.A.**, 1999, “Miscibility of PVC/PMMA Blend by the Ultrasonic and Refractive Index Method”, European Polymer Journal, sayı 35, sayfa 1183-1186.
- [21] **Ram, A.**, Fundamentals of Polymer Engineering, Plenum Press, New York, 1997.
- [22] **Kaya, E.**, 2004, Alkil ve Aril Yan Gruplu Metakrilat Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ve Polimerlerinin Bazı Ticari Polimerlerle Karışabilirliklerinin Termal İncelenmesi, F.Ü. Merkez Kütüphanesi, Elazığ.
- [23] **Seven, P.**, 2009, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yoluyla Bazı Vinil Polimerleri Üzerinde Aşılama Çalışmaları, F.Ü. Merkez Kütüphanesi, Elazığ.
- [24] **Ramesh, S., Yahaya, A.H., Arof, A.K.**, “Miscibility Studies of PVC Blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) Based Polymer Electrolytes” , Solid State Ionics, sayı 148, sayfa 483-486, 2002.
- [25] <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>
- [26] **Sevinç, V., Atabek, E.**, 2005 “**PVC/PMMA blendlerinin karışabilirliğinin viskozimetrik ve spektroskopik yöntemler ile incelenmesi**” SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9. cilt 1. sayı, Syed, A.

- [27] **Mansuroğlu A.**, 2008, Poliüretan/Kendinden-Dopingli, Dopingli ve Dopingli Alınmış Formdaki Polianilinlerin Blendlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay
- [28] **Acar O.**, 2009, Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücrelerinde (PEMFC) Kullanım Amaçlı Proton İletken Polibenzimidazol (PBI)/Polimer Blend Membranların Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze
- [29] **İşgüder, G.**, 2010, Uyumsuz Poliolefin-Poliester Harmanlarına Kil İlavesinin Harman Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [30] **Karaçorlu Z.**, 2006, Asetil Benzofuran Metakrilat, Homo ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [31] **Jong, S. C., Donovick, R.**, ‘‘Antitumour And Antiviral Substances From Fungi’’, Advances in Applied Microbiology, 34:183-262, (1989)
- [32] **Collins, C.H. and Lyne, P.M.**, 1987. Mikrobiyological methots, pp. 450, Butter Morths & Co (Publishers) Ltd., London
- [33] **Xue, J. T., Micheal, A.**, 1997, Polymer Degradation and Stability 58:193-202
- [34] **Torğut, G.**, 2013, Halka Açılma Polimerizasyonuyla Amfifilik Karakterle Lineer AB Tipi Blok Kopolimerlerinden ATRP Yöntemiyle ABC Tipi Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

ÖZGEÇMİŞ

Gülşen EROL 1986 yılında ELAZIĞ'da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi ELAZIĞ'da tamamladım.2009 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladım.