

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SELÜLOZ ÜZERİNDE AŞILAMA ÇALIŞMALARI

Nevin ÇANKAYA

Doktora Tezi

Fizikokimya Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ

NİSAN-2011

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SELÜLOZ ÜZERİNDE AŞILAMA ÇALIŞMALARI

DOKTORA TEZİ

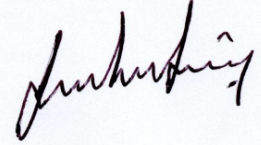
Nevin ÇANKAYA

Anabilim Dalı: Kimya

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 05/04/2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 29/04/2011

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ

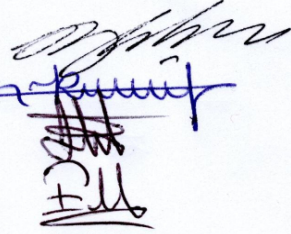


Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

: Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN

: Yrd. Doç. Dr. Esin KAYA



NİSAN-2011

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ'e;

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet COŞKUN, Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ, Prof. Dr. Ali ÖLÇÜCÜ, Prof. Dr. Mehmet ŞEKERCİ ve Doç. Dr. Metin KOPARIR'a;

Kimya Bölümündeki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma;

Fizik Bölümünden Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na ve öğrencilerine;

Beni büyük fedakarlıklarla büyütüp bugünlere getiren anne ve babama;

Desteğini benden esirgemeyen hayat arkadaşım Yrd. Doç. Dr. İbrahim Halil ÇANKAYA ve biricik oğlum Muhammet Gökhan ÇANKAYA'ya;

14 yıllık dostluktan öte kardeşim Yrd. Doç. Dr. Nevin TURAN'a;

en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından **FÜBAP-1795** nolu proje olarak desteklenmiştir.

Nevin ÇANKAYA
ELAZIĞ - 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLO LİSTESİ.....	XII
EKLER DİZİNİ	XIV
KISALTMALAR	XV
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Doğal Polimerler	2
1.1.1. Selüloz	3
1.1.2. Nişasta.....	6
1.1.3. Kitin ve Kitosan	9
1.1.4. Lignin.....	10
1.1.5. Dekstran	11
1.1.6. Pektin	12
1.2. Aşı Kopolimerizasyon	13
1.2.1. Aşı Kopolimerizasyon Elde Yöntemleri.....	15
1.2.1.1. Geleneksel Yöntemler	15
1.2.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	18
1.3. Monomer Reaktivite Oranları	20
1.3.1. Reaktivite Oranları ve Kopolimer İlişkisi.....	20
1.3.2. Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi.....	23
1.3.2.1. Kelen-Tüdos (K-T) Yöntemi	23
1.3.2.2. Fineman ve Ross Yöntemi	24
1.3.2.3. Inverted Finemann - Ross (IFR) Yöntemi	24
1.3.2.4. Yezrielev, Brokhina, Roskin (YBR) Yöntemi	24
1.3.2.5. Extended Kelen - Tudos (EKT) Yöntemi	25
1.3.2.6. Mayo - Lewis (ML) Yöntemi.....	25
1.3.2.7. Alfrey-Price İncelemesi (Q-e eşitliği) Yöntemi	26
1.4. Polimerler ve Yarı-iletkenlik	27

1.4.1.	Yarı-iletkenler	27
1.4.2.	Yarı-iletken Polimerler	29
1.4.3.	Elektriksel İletkenlik.....	30
1.4.4.	Optik Soğurma ve Geçirgenlik.....	31
1.5.	Polimerlerin Termal Özellikleri	31
1.5.1.	Isısal Geçişler	31
1.5.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	32
1.5.3.	Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	32
1.5.4.	Termogravimetrik Metod (TG).....	32
1.6.	Doğal Polimerlerin Aşılmasıyla İlgili Literatür Çalışmaları.....	33
2.	MATERYAL VE METOD.....	44
2.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler	44
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	44
2.3.	N-(4-nitrofenil)akrilamit Monomerinin Sentezi	45
2.4.	N-sikloheksilakrilamit Monomerinin Sentezi.....	46
2.5.	Selülozun Geleneksel Radikalik Yolla Aşılması.....	46
2.5.1.	Selüloz metakrilat'ın (Sel met) Sentezi	46
2.5.2.	Sel met'in Monomerlerle Aşılması	47
2.6.	Selülozun Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Yoluyla Aşılması.....	49
2.6.1.	Selülozklorasetat (Sel ClAc) Başlatıcısının Sentezi.....	49
2.6.2.	Sel ClAc'ın Monomerlerle Aşılması	49
2.6.3.	Sel ClAc'ın Değişik Oranlarda 4NFAA/MMA Monomer ve Karışımlarıyla Aşılması	51
2.6.4.	Sel ClAc'ın Değişik Oranlarda SHAA/MMA Monomer ve Karışımlarıyla Aşılması	52
2.7.	Geleneksel Radikalik Yöntemle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerin Metal Tutması	54
2.8.	Geleneksel Radikalik ve ATRP Yöntemiyle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerin Su Tutması.....	54
2.9.	ATRP Yöntemiyle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerden Yarı-iletken Özellik Gösteren Polimerlerin Fiziksel Ölçümleri.....	54
2.9.1.	Polimerlerin Elektriksel İletkenlik Ölçümleri.....	55
2.9.2.	Polimerlerin Optik Soğurma ve Geçirgenlik Ölçümleri.....	56
2.10.	Aşı Kopolimerlerin Termal Özellikleri	56

3.	SONUÇLAR	57
3.1.	Selülozun Geleneksel Radikalik Yolla Aşılması.....	57
3.1.1.	N-(4-nitrofenil)akrilamit (4NFAA) Monomerinin Karakterizasyonu.....	57
3.1.2.	N-sikloheksilakrilamit (SHAA) Monomerinin Karakterizasyonu	59
3.1.3.	Aşı Kopolimerlerinin Karakterizasyonu ve Aşılamayla İlgili Veriler	61
3.2.	Selülozun ATRP Yoluyla Aşılması	64
3.2.1.	Aşı Kopolimerlerin Karakterizasyonu ve Aşılamayla İlgili Veriler	64
3.2.2.	Sel ClAc'ın Değişik Oranlarda 4NFAA/MMA Monomer ve Karışımlarıyla Aşılması	67
3.2.3.	Sel ClAc'ın Değişik Oranlarda SHAA/MMA Monomer ve Karışımlarıyla Aşılması	68
3.3.	Selüloz Üzerine Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	69
3.3.1.	Sel ClAc'ın 4NFAA/MMA Monomer Karışımlarıyla Aşılması Sonucu Elde Edilen Aşı Kopolimerlerinde Monomer Reaktivite Oranları	69
3.3.1.1.	4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Kelen-Tudos (KT) Yöntemi İle Bulunması	71
3.3.1.2.	4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Finemann-Ross (FR) Yöntemi İle Bulunması.....	72
3.3.1.3.	4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Inverted Finemann-Ross (IFR) Yöntemi İle Bulunması.....	73
3.3.1.4.	4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Yezrielev, Brokhina, Roskin (YBR) Yöntemi İle Bulunması	74
3.3.1.5.	4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Extended Kelen-Tudos (EKT) Yöntemi İle Bulunması.....	74
3.3.2.	Sel ClAc'ın SHAA/MMA Monomer Karışımlarıyla Aşılması Sonucu Elde Edilen Aşı Kopolimerlerinde Monomer Reaktivite Oranları	76
3.3.2.1.	SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Kelen-Tudos (KT) Yöntemi İle Bulunması	78
3.3.2.2.	SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Finemann-Ross (FR) Yöntemi İle Bulunması.....	78
3.3.2.3.	SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Inverted Finemann-Ross (IFR) Yöntemi İle Bulunması.....	79

3.3.2.4.	SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Yezrielev, Brokhina, Roskin (YBR) Yöntemi İle Bulunması	80
3.3.2.5.	SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Extended Kelen-Tudos (KT) Yöntemi İle Bulunması	80
3.4.	Geleneksel Radikalik Yöntemle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerin Metal Tutması	82
3.5.	Geleneksel Radikalik ve ATRP Yöntemiyle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerin Su Tutması.....	84
3.6.	ATRP Yöntemiyle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerden Yarı-iletken Özellik Gösteren Polimerlerin Fiziksel Ölçümleri.....	85
3.6.1.	Polimerlerin Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları	85
3.6.2.	Polimerlerin Optik Soğurma Ölçüm Sonuçları (A).....	89
3.6.3.	Polimerlerin Optik Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları (T).....	92
3.7.	Aşı Kopolimerlerinin Termal Özellikleri	95
3.7.1.	Geleneksel Radikalik Yöntemle Elde Edilen Aşı Kopolimerlerinin Termal Özellikleri	95
3.7.2.	ATRP Yöntemiyle Elde Edilen Aşı Kopolimerlerinin Termal Özellikleri ...	96
3.7.3.	Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) Aşı Kopolimer Serisinin Termal Özellikleri	97
3.7.4.	Sel-g-(SHAA-ko-MMA) Aşı Kopolimer Serisinin Termal Özellikleri	98
4.	TARTIŞMA	99
5.	KAYNAKLAR.....	104
6.	EKLER	110
	ÖZGEÇMİŞ.....	116

ÖZET

Bu çalışmada N-(4-nitrofenil)akrilamit (4NFAA) ve N-sikloheksilakrilamit (SHAA) monomeri sentezlenip IR, ¹H ve ¹³C NMR teknikleriyle karakterize edildi. Ayrıca toz selüloz, bu monomerler ve bazı vinil monomerleriyle serbest radikal polimerizasyonu ve atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemiyle aşılandı.

Birinci yöntemde, önce toz selülozdaki primer OH grupları metakriloil klorürle estere dönüştürülerek selüloz metakrilat elde edildi. Selüloz metakrilat, sentezlenen monomerlerle ve metil metakrilat (MMA), 4-vinilpiridin (4VP), diallilamin (DA), akrilamit (AM), metakrilamit (MAM), diasetonakrilamit (DAAM) monomerleriyle 2,2'-azobis(isobutironitril) (AIBN) başlatıcısı yanında asetonitril çözücüsünde aşılandı.

İkinci yöntemde ise, ATRP ile toz selülozun primer OH grupları önce klorasetil klorürle reaksiyona girerek selüloz klorasetat elde edildi. Selüloz klorasetat makrobaşılatıcı olarak kullanılıp bakır(I) klorür ve ligand olarak 2,2'-bipiridin varlığında 130°C'de N,N-Dimetilformamit ortamında; sentezlenen monomerler ile ve 4-vinilpiridin (4VP), diallilamin (DA), akrilamit (AM), diasetonakrilamit (DAAM) monomerleriyle aşılandı.

Poli[Sel-g-(4NFAA-ko-MMA)] ve Poli[Sel-g-(SHAA-ko-MMA)]'ın CuCl/2,2'-bipiridin varlığında aşı kopolimerleri hazırlandı. Aşı kopolimerizasyonunda monomer reaktivite oranları Kelen-Tudos (KT), Extended Kelen-Tudos (EKT), Finemann-Ross (FR), Inverted Finemann-Ross (IFR), Yezrielev-Brokhina-Roskin (YBR) yöntemiyle hesaplandı. Aşı kopolimerleri; Element Analiz, IR, TGA ve AAS yöntemleri kullanılarak karakterize edildi.

Ayrıca selülozdan elde edilen aşı kopolimerlerin su ve metal iyonu tutma özellikleri ve elektriksel iletkenlik özellikleri belirlendi ve sonuçlar tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: Selüloz, N-(4-nitrofenil)akrilamit, N-sikloheksilakrilamit, Aşı Kopolimer, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

SUMMARY

GRAFTING STUDIES ON CELLULOSE

In this study, N-(4-nitrophenyl)acrylamide (4NPA) and N-cyclohexylacrylamide (NCHA) monomers were synthesized and characterized by IR, ^1H and ^{13}C NMR techniques. In addition, powder cellulose, and some of these monomers were grafted by using two different methods, with some vinyl monomers, through free radical graft copolymerization and atom transfer radical polymerization (ATRP).

In the first of these methods, primary OH groups in powder cellulose were first transformed to ester groups with methacryloylchloride and cellulose methacrylate was obtained. This cellulose methacrylate was grafted with the synthesized monomer and 4-vinylpyridine (4VP), acrylamide (AM), methacrylamide (MAM), diacetone acrylamide (DAAM), methylmethacrylate (MMA), diallylamine (DA) monomers, in presence of 2,2'-azobis(isobutyronitrile) AIBN in acetonitrile as solvent. In the second method, with the atom transfer radical graft copolymerization, primary OH groups of powder cellulose was first reacted with chloroacetylchloride and cellulose chloroacetate was obtained. Used cellulose chloroacetate as macro initiator was grafted with synthesized the monomer and AM, DAAM and DA monomers in the presence copper (I) chloride and as ligands 2,2'-bipyridine at 130°C in the N,N-Dimethylformamide. Some graft copolymers of Poly[Sel-g-(4NFAA-co-MMA)] and Poly[Sel-g-(SHAA-co-MMA)] were prepared in the presence of CuCl/2,2'-bipyridine. The monomer reactivity ratios of graft copolymerization were calculated by using Kelen-Tudos (KT), Finemann-Ross (FR), and Inverted Finemann-Ross (IFR), Yezrielev-Brokhina-Roskin (YBR), and Extended Kelen-Tudos (EKT) methods.

The graft copolymers were characterized by elemental analysis, IR, TGA and AAS techniques.

In addition, water and metal ion uptake properties and electrical conductivity of the graft obtained from cellulose were determined and the results were discussed.

Keywords: Cellulose, N-(4-nitrophenyl)acrylamide, N-cyclohexylacrylamide, Graft Copolymer, Atom Transfer Radical Polymerization

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Selülozun yapısı.....	4
Şekil 1.2. Nişastanın (A) Amiloz yapısı (B) Amilopektin yapısı.....	8
Şekil 1.3. Nişasta granüllerinin mikrofotografları (x200) A) Mısır nişastası B) Patates nişastası C) Buğday nişastası D) Tapyoka nişastası E) Pirinç nişastası F) Mumsu mısır nişastası G) Tatlı patates nişastası H) Polarize ışıktaki tapyoka nişastası.....	9
Şekil 1.4. Sırasıyla kitin ve kitosanın yapısı	10
Şekil 1.5. Ligninin yapısı	11
Şekil 1.6. Dekstranın yapısı	12
Şekil 1.7. Pektinin yapısı	12
Şekil 1.8. ATRP'nin mekanizması	19
Şekil 1.9. İletken, yarı-iletken ve yalıtkan atomlarında enerji seviyeleri	28
Şekil 1.10. Tipik olarak yalıtkan, iletken ve yarı-iletkenlerin iletkenliklerinin değişimi.....	29
Şekil 2.1. 4NFAA monomerinin sentezi.....	46
Şekil 2.2. SHAA monomerinin sentezi.....	46
Şekil 2.3. Sel met'in sentezi.....	47
Şekil 2.4. Sel met'in aşı kopolimerlerinin sentezi.....	48
Şekil 2.5. Sel ClAc makrobaşılatıcısının sentezi.....	49
Şekil 2.6. Sel ClAc'ın aşı kopolimerlerinin sentezi	50
Şekil 2.7. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) 'nın aşı kopolimer serisinin sentezi	51
Şekil 2.8. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) 'nın aşı kopolimer serisinin sentezi	53
Şekil 2.9. İletkenlik ölçüm deney düzeneği	55
Şekil 3.1. 4NFAA monomerinin IR spektrumu	57
Şekil 3.2. 4NFAA monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	57
Şekil 3.3. 4NFAA monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu	58
Şekil 3.4. SHAA monomerinin IR spektrumu	59
Şekil 3.5. SHAA monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	59
Şekil 3.6. SHAA monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	60

Şekil 3.7. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları	61
Şekil 3.8. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları	65
Şekil 3.9. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin IR Spektrumları (monomer başlangıç miktarları)	67
Şekil 3.10. Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin IR Spektrumları (monomer başlangıç miktarları)	68
Şekil 3.11. Başlangıç ve aşı kopolimerindeki 4NFAA monomer bileşiminin değişimi	70
Şekil 3.12. KT yöntemi için η - ξ grafiği	72
Şekil 3.13. FR yöntemi için G-H grafiği	73
Şekil 3.14. IFR yöntemi için G/H - 1/H grafiği	73
Şekil 3.15. YBR yöntemi için G- $H^{3/2}$ grafiği	74
Şekil 3.16. EKT yöntemi için η - ξ grafiği	75
Şekil 3.17. Başlangıç ve aşı kopolimerindeki SHAA monomer bileşiminin değişimi	77
Şekil 3.18. KT yöntemi için η - ξ grafiği	78
Şekil 3.19. FR yöntemi için G-H grafiği	79
Şekil 3.20. IFR yöntemi için G/H - 1/H grafiği	79
Şekil 3.21. YBR yöntemi için G- $H^{3/2}$ grafiği	80
Şekil 3.22. EKT yöntemi için η - ξ grafiği	81
Şekil 3.23. Selülozun DC iletkenlik grafiği	85
Şekil 3.24. Sel ClAc'ın DC iletkenlik grafiği	86
Şekil 3.25. Sel-g-SHAA'nın DC iletkenlik grafiği	86
Şekil 3.26. Sel-g-4VP'nin DC iletkenlik grafiği	87
Şekil 3.27. Sel-g-DAAM'ın DC iletkenlik grafiği	87
Şekil 3.28. Sel-g-DA'nın DC iletkenlik grafiği	88
Şekil 3.29. Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP, Sel-g-DAAM ve Sel-g-DA polimerlerinin toplu halde DC iletkenlik grafiği	88
Şekil 3.30. Selülozun optik soğurma spektrumu	89
Şekil 3.31. Sel ClAc'ın optik soğurma spektrumu	89
Şekil 3.32. Sel-g-SHAA'nın optik soğurma spektrumu	90
Şekil 3.33. Sel-g-4VP'nin optik soğurma spektrumu	90

Şekil 3.34. Sel-g-DA'nın optik soğurma spektrumu	91
Şekil 3.35. Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP ve Sel-g-DA polimerlerinin toplu halde optik soğurma spektrumu.....	91
Şekil 3.36. Selülozun optik geçirgenlik spektrumu.....	92
Şekil 3.37. Sel ClAc'in optik geçirgenlik spektrumu	92
Şekil 3.38. Sel-g-SHAA'nın optik geçirgenlik spektrumu	93
Şekil 3.39. Sel-g-4VP' nin optik geçirgenlik spektrumu.....	93
Şekil 3.40. Sel-g-DA'nın optik geçirgenlik spektrumu	94
Şekil 3.41. Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP ve Sel-g-DA polimerlerinin toplu halde optik geçirgenlik spektrumu	94
Şekil 3.42. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin TGA eğrileri.....	95
Şekil 3.43. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin TGA eğrileri	96
Şekil 3.44. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serisinin TGA eğrileri	97
Şekil 3.45. Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimer serisinin TGA eğrileri	98

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Biyopolimerler ve fonksiyonlarının tablo halinde gösterimi	2
Tablo 1.2. Çözünabilir selülozların kullanım yerleri	6
Tablo 1.3. Bazı nişasta çeşitlerinin amiloz ve amilopektin bileşimleri.....	8
Tablo 2.1. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinde 4NFAA ve MMA başlangıç miktarları	52
Tablo 2.2. Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinde SHAA ve MMA başlangıç miktarları	53
Tablo 3.1. 4NFAA monomerinin IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	58
Tablo 3.2. SHAA monomerinin IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	60
Tablo 3.3. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin IR değerlendirilmesi	62
Tablo 3.4. Selüloz, Sel met ile aşı kopolimerlerine ait elementel analiz sonuçları ve değerlendirilmesi	64
Tablo 3.5. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin IR değerlendirilmesi	66
Tablo 3.6. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerine ait elementel analiz sonuçları ve değerlendirilmesi	66
Tablo 3.7. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin elementel analiz sonuçları ve monomer serilerinin başlangıç ve aşı kopolimerlerindeki bileşimleri	70
Tablo 3.8. Reaktivite oranlarının bulunmasında kullanılan bazı yöntemler için parametreler.....	71
Tablo 3.9. EKT yönteminde kullanılan parametreler.....	75
Tablo 3.10. Çeşitli yöntemlere göre hesaplanan reaktivite oranları	76
Tablo 3.11. Sel-g-(SHAAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin elementel analiz sonuçları ve monomerlerin başlangıç ve aşı kopolimerlerindeki bileşimleri	76
Tablo 3.12. Reaktivite oranlarının bulunmasında kullanılan bazı yöntemler için parametreler.....	77

Tablo 3.13. EKT yönteminde kullanılan parametreler.....	81
Tablo 3.14. Çeşitli yöntemlere göre hesaplanan reaktivite oranları	82
Tablo 3.15. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin metal iyonu tutma miktarı	83
Tablo 3.16. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin su tutma değerleri.....	84
Tablo 3.17. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin su tutma değerleri	84
Tablo 3.18. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin TGA eğrilerine ait değerler	95
Tablo 3.19. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin TGA eğrilerine ait değerler	96
Tablo 3.20. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin TGA eğrilerine ait değerler.....	97
Tablo 3.21. Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin TGA eğrilerine ait değerler.....	98

EKLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Ek 1. Selülozun IR spektrumu	110
Ek 2. Sel met'in IR spektrumu	110
Ek 3. Sel ClAc makrobaşılatıcısının IR spektrumu.....	111
Ek 4. Selüloz-g-4NFAA aşı kopolimerinin IR spektrumu	111
Ek 5. Selüloz-g-SHAA aşı kopolimerinin IR spektrumu	112
Ek 6. Selüloz-g-4VP aşı kopolimerinin IR spektrumu	112
Ek 7. Selüloz-g-AM aşı kopolimerinin IR spektrumu.....	113
Ek 8. Selüloz-g-MAM aşı kopolimerinin IR spektrumu	113
Ek 9. Selüloz-g-DAAM aşı kopolimerinin IR spektrumu	114
Ek 10. Selüloz-g-MMA aşı kopolimerinin IR spektrumu	114
Ek 11. Selüloz-g-DA aşı kopolimerinin IR spektrumu	115

KISALTMALAR

4NFAA	: N-(4-nitrofenil)akrilamit
4VP	: 4-vinilpiridin
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AIBN	: 2,2'-Azobis(isobütironitril)
AM	: Akrilamit
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
CDCl₃	: Döteryumlanmış kloroform
DA	: Diallylamin
DAAM	: Diasetonakrilamit
DC	: Doğru akım
DMF	: N,N-Dimetilformamit
DMSO-d₆	: Döteryumlanmış dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
IR	: İnfrared Spektroskopisi
MAM	: Metakrilamit
MMA	: Metilmetakrilat
NMR	: Nükleer Mağnetik Rezonans
Sel ClAc	: Selüloz klorasetat
Sel met	: Selüloz metakrilat
SHAA	: N-sikloheksilakrilamit
Tg	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur

1. GİRİŞ

Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan çoğunlukla inert ve genellikle korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir araştırma alanı olarak gözükmemektedir. Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram veya tekniklerin büyük ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlölüdür.

Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel ögesidir. İnsanın günlük gereksinimleri ya da uygarlık düzeni içinde yararlandığı hemen hemen bütün maddeler, doğal organik ürünlerden sağlanır. Ağaç, et, kağıt, pamuk, yün, ipek, deri, kauçuk gibi günlük yaşantıda kullandığımız bu maddelerin uzun bir çizelgesi yapılabilir. Bu tür maddelerin temeli olan doğal organik polimerler, selüloz, nişasta, lignin, reçine, proteinler vb. bileşikler canlı evrenin ürünleri olup yapıları son derece karışık moleküllerden oluşurlar. Moleküllerin büyük ve karışık oluşu bu maddelerin son derece değişik ve üstün özellikler göstermelerine yol açar. Doğal organik polimerlerin yapıları da son yetmiş beş yıl içinde kimyasal ve fiziksel analiz yöntemlerinin gelişmesi ile aydınlatılmış ve bu moleküllerin özelliklerini düzenleyen ilkeler bulunmuştur [1].

Polimerler, çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri aşağıdaki gibidir.

- a) Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal - sentetik)
- b) Organik ve inorganik olmalarına göre (organik - inorganik polimerler)
- c) Molekül ağırlığına göre (oligomer - makromolekül)
- d) Isısal davranışlarına göre polimerler (termoplastik - termosetting)
- e) Sentezleme tepkimesine göre (basamaklı - zincir)
- f) Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler)
- g) Zincir yapısına göre (homopolimer - kopolimer)
- h) Polimerizasyon mekanizmasına göre (basamaklı – zincir)

1.1. Doğal Polimerler

Doğal polimerler doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Proteinler (kollajen, jelatin, elastin, aktin, vb.), polisakkaritler (selüloz, nişasta, dekstran, kitin, vb.) ve polinükleotidler (DNA ve RNA) başlıca doğal polimerlerdir. Bunlardan bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan, aynı zamanda pamuğun temel bileşeni olan selüloz doğada en bol bulunan polimerdir [2].

Tablo 1.1. Biyopolimerler ve fonksiyonlarının tablo halinde gösterimi [3]

Polimer	Monomerleri	Görevleri
Nükleik Asitler (DNA ve RNA)	Nükleotidler	Doğadaki tüm canlılarda genetik bilgileri taşımak
Proteinler	α - Amino Asitler	Biyolojik katalizörler (enzimler), büyüme faktörleri, reseptörler, yün, deri, ipek, saç, doku bağlantı vb. yapı taşları, hormonlar, toksinler
Polisakkaritler (Karbonhidratlar)	Şekerler	Bitki ve bazı yüksek organizmaların yapı elemanları (selüloz, kitin), enerji sağlayıcı maddeler (nişasta, glikojen), molekül tanıma (kan grupları), bakteri salgıları
Polihidroksialkanoatlar	Yağ Asitleri	Mikroorganizmaların enerji depolama maddeleri
Polifenoller	Fenoller	Bitkilerin yapı elemanları (lignin), topraktaki humus, bitki savunma mekanizması (tannin)

Polisakkaritler, karbonhidratların 3 grupta sınıflandırılan monosakkarit-oligosakkarit polisakkarit grubundan bir tanesidir. Polisakkaritler, monosakkaritlerin bir araya gelmesiyle oluşan polimerik maddelerdir. Genel formülleri $(C_6H_{11}O_5)_n$ şeklindedir. Polisakkaritler n sayısındaki monosakkaritlerin birleşmesiyle $(n-1)$ mol suyun çıkmasından meydana gelir. Beyaz renklidir ve genellikle suda çözünmez. Polisakkarit sınıflandırmasına selüloz, nişasta, kitin, kitosan, lignin, dekstran, pektininin dışında

glikojen, mannan, gamlar, agar agar, sodyum aljinat, inülin de girmektedir [4]. Aşağıda başlıca polisakkaritlerden bahsedilmiştir.

1.1.1. Selüloz

Kara bitkilerindeki hücre çeperlerinin esas maddesi, pamuk ipliklerinin % 90'dan fazlası, odunun kabaca %50'si, samanın %30'u selülozdur. Bazı plastik ve kumaşların üretiminde de kullanılmakla beraber, selülozun en büyük kullanma sahası kâğıt sanayiidir. Bitki hücrelerinin zarları da selülozdan ibarettir. Keten, kenevir, pamuk, odun, jüt, oldukça saf selülozdur. Ağaçlarda selüloz linyit maddesiyle karışık bir halde bulunur, özellikle pamuk ve odundan, içindeki yabancı maddeler temizlenmek suretiyle elde edilir. Beyaz renkte, kokusuz, tatsız bir maddedir. Karbondioksit ve su buharı çıkarmak suretiyle yanar, geriye kömür bırakır. Selüloz, sanayide, kâğıt yapımında, nitro selüloz ve ürünlerini hazırlamakta, suni ipek yapımında kullanılır.

Selülozun yapılan analizinde %44 karbon, %6,2 hidrojen ve %49 oksijen ihtiva ettiği görülür. Bu bileşim $C_6H_{10}O_5$ bileşimine karşılık gelir. Saf selüloz hidroliz edildiğinde takribi %95 verimle β -glikoza ($C_6H_{12}O_6$) dönüşür. Bu ve benzeri çalışmalardan selülozun yapı biriminin bir anhidro-glikoza karşılık olduğu görülür. Yani selülozun yapı taşı, bir β -glikoz molekülünün bir su molekülü eksiğine karşılıktır. Bu anhidro-glikoz birimleri, defalarca tekrarlanarak bir zincir molekül meydana getirirler. Bu birimlerin tekrarlanma sayısı, odunda 600'den 1000'e, pamuk ipliklerinde ise 3500'e kadar değer alır. Her bir anhidro-glikoz biriminin üç tane OH grubu vardır. Bu gruplar ticari değeri olan ürünlerin (selüloz nitrat, selüloz asetat ve etil selüloz gibi) türetilmesine imkân sağlar.

Selüloz su ve benzen, alkol, aseton, kloroform gibi organik çözücülerde çözünmez. Odun selülozunun %85'i, %75.5'lik sodyum hidroksit çözeltisinde çözülmez. Buna keyfi olarak "alfa selüloz" ismi verilmiş olup, bu kısım rejenere selüloz ve çeşitli selüloz türevlerinin üretiminde geniş çapta kullanılır. Selülozun seyreltik sodyum hidroksitle muamelesinden merserize pamuk elde edilir [5].

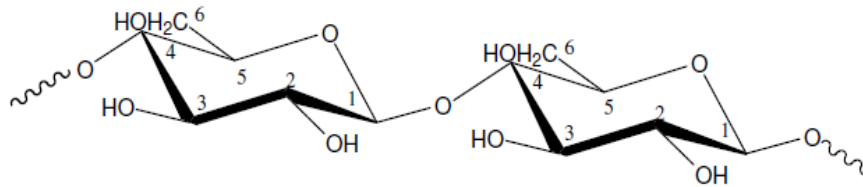
Selüloz, anhidroglikoz birimlerinin bir ve dördüncü karbonlardan β -glikozid bağı ile bağlandığı doğrusal bir polimer olup bitkiler ve bakteriler tarafından sentezlenir. Farklı polaritede üç hidroksil grubu içerir (C-2 ve C-3 de sekonder, C-6 da primer OH). Düzenli

kristal ve düzensiz amorf bölgeler içeren yarı-kristal bir biyopolimer olan selülozun, farklı polimorfik yapıları bulunmaktadır.

Selüloz I, doğal ve en baskın olan kristal yapısı olup çoğunlukla bitkilerde bulunmaktadır. Çeşitli işlemler uygulanarak bu yapının diğer polimorflara dönüştürülmesi mümkündür. Selüloz II, selüloz I in alkali ortamda rejenere edilmesi ile oluşan diğer bir kristal yapıdır. Selülozun, X-ışınları difraksiyonu ve ^{13}C NMR spektroskopisi incelemeleri ile tespit edilen selüloz III ve selüloz IV adında iki farklı kristal yapısı daha vardır. Selüloz I ve selüloz II kristal yapıları üzerinde yoğunlaşmış çalışmalar ve bugünkü kristalografi bilgileri ile selüloz I in yapısı paralel zincirlerden oluşurken, selüloz II nin yapısı antiparalel olarak açıklanmaktadır.

Selülozun kristal yapısı, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri üzerinde de etkilidir. Selülozik materyallerin çoğu düşük kristalin yapısındadır. Kristal olmayan (amorf) selüloz da araştırmalar açısından önemlidir. Çünkü yüksek kimyasal reaktivite gibi pek çok özellik selülozun amorf yapısına bağlanmaktadır.

α -Selüloz, temel olarak selülozdan oluşmaktadır. Selülozun, 20°C ' de %17.5 sodyum hidroksit çözeltisinde (belli şartlarda) çözünmeyen kısmı alınarak elde edilir. Selülozik olmayan maddeler içermediğinden, α -selüloz, yüksek kalitede kağıt (dayanıklı ve kararlı) yapımında kullanılır. Mikrokrystalin selüloz ise yüksek kalitedeki α -selülozdan elde edilir. Selülozun kristal bölgesi izole edilerek üretilen mikrokrystalin selüloz farmakoloji ve gıda alanında kullanılır. Selüloz ve selüloz türevleri polidispers olup, farklı uzunlukta veya molekül ağırlığında moleküller içermektedir. Molekül ağırlığı genellikle 250 000-1000 000 aralığında değişmekte olup, her bir zincirde ortalama 1500 glikoz birimi bulunur. Bu yüzden kullanılacak selülozik materyalin molekül ağırlığı dağılımı belirlenmelidir. Ticari olarak satılan ürünlerde bu dağılım belirtilmektedir [6].



Şekil 1.1. Selülozun yapısı

Selülozun kimyasal değişikliklere uğraması sonucu oluşturduğu ürünlere selüloz türevleri denir. Selüloz, türevlerine dönüşürken hidroksil grupları reaksiyona girer.

Böylece inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri, bazılar ile alkolatları ve asitlerle oksidasyon ürünlerini oluşturdukları gibi halojenürler, aminler ve bazı komplekslerle de reaksiyona girerler. Endüstriyel olarak selülozun en önemli türevleri selüloz esterleri ve eterleridir. Selüloz esterleri ve eterleri meydana gelmeden önce alkali selüloz oluşturulması, uygulanması gereken bir başlangıç işlemidir.

Selülozun oksidatif reaksiyonları ve halojenürlerle verdiği türevleri kağıt hamurun ağartılması sırasında meydana gelen arzu edilmeyen reaksiyonlardır.

Viskoz rayon, selüloz esterleri (asetatlar, propiyonatlar, butiratlar, nitratlar) ve selüloz eterleri (karboksimetil, etil, metil) üretimi için genellikle ön hidrolizli kraft ve asit sülfite yöntemiyle elde edilen, alfa-selüloz oranı yüksek çözünür hamurlar kullanılmaktadır. Selüloz sıradan çözücülerde çözünmediğinden türev oluşturmanın amacı, selüloz bileşiğinin genel çözeltiler içerisinde çözünmesini sağlamaktır. Böylece bu çözünürlük lif, film ve plastiklerin uygun bir teknoloji ile oluşumunu mümkün kılar.

Selüloz türevlerinin hazırlanması sırasında selüloz molekülü içerisindeki süstitüe grupları ortaya çıkarılır. Bu işlem fiziksel özelliklerde değişikliklere sebebiyet verir. Bu da selüloz türevlerinin endüstriyel açıdan kullanılabilirliğini belirler. Bu etki hem doğal süstitüe grupları tarafından hem de süstitüsyon derecesi tarafından ortaya çıkarılır. Gerek selülozun gerekse de selüloz türevlerinin mekanik ve fiziksel özellikleri ortalama molekül ağırlıklarına göre değişim gösterir. Molekül ağırlığındaki herhangi bir artış direnç değerlerinin artması yönünde bir etki yapmaktadır. Fakat bu etkinin derecesi belli bir seviyeden sonra azalmaktadır. Tablo 1.2’de selüloz türevlerinin kullanım yerlerinden bazıları gösterilmektedir [7].

Hemiselüloz ise bitkilerin hücre duvarlarında selülozla beraber bulunan polisakkaritlerdir. Sonradan odunlaşır ve suda çözünmezler. Seyreltik asitlerle bileşenleri olan şeker ve üron asitlere hidrolizlenirler. Hidroliz sonucu pentoz ve heksozları verir. Bu özellikleri ile selülozdan ayrılırlar [4].

Tablo 1.2. Çözünebilir selülozların kullanım yerleri

Selüloz Türevleri	Kullanım Yerleri
<i>Eterler</i>	
MC-EC (Metilselüloz-Etilselüloz)	Gıda, boya ve ilaç endüstrisi, lak, kaplama, mürekkep, vernik, yapıştırıcı, elektriksel yalıtkan, yangın söndürücüler, elektrikli aletler, su tutucu, kıvamlaştırıcı vs.
CMC-NaCMC(Karboksimetilselüloz-Sodyumkarboksimetilselüloz) (E-466)	Gıda, kozmetik, tekstil, ilaç, kağıt sanayi, deterjan, yapıştırma vs.
HEC (Hidroksietilselüloz)	Boya ve kimya sanayi, sıvı deterjan, kauçuk, petrol kuyuları vs.
HPC-HPMC((Hidroksi propilselüloz-Hidroksi propilmetilselüloz)	Gıda, ilaç, kağıt ve plastik endüstrisi, seramik, su tutucu olarak jeller, göz lensleri, kıvam arttırıcı vs.
<i>Esterler</i>	
Asetat	Eşya, film, levha, kılıf, bobin, izolasyon ve iletken olmayan parçaların yapımında vs.
Filament	İplik, giyim eşyası, paketlenme, mobilya teçhizatı vs.
Plastikler	Bir çok sektörel alanda
Tow (keten ve kendir lifleri)	Tekstil, ip yapımı, sigara filtresi vs.
<i>Nitratlar</i>	Vernik, cila, film, patlayıcılar, çimento, kaplama vs.
<i>Nitriller</i>	Yiyecek ve benzeri maddelerin ambalajlama işlemleri vs.

1.1.2. Nişasta

Nişasta bütün yeşil bitkilerin tohum, meyve ve toprak altı kısımlarında katı halde bulunan, bitkinin enerji kaynağını teşkil eden, karbonhidrat yapısındaki beyaz polimerlerdir. Dünyadaki bitkilerin çoğunda, selülozdan sonra en fazla bulunan maddedir. Nişastanın basit ampirik formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ dir. Nişasta genellikle %85-90 polisakkarit, %10-15 nem ve daha küçük oranda protein, yağ ve mineral gibi nişasta olmayan bileşenleri

içerirken tahıl nişastaları yağ da içerir. Nişasta granülleri kum benzeri beyaz formda olup bitkilerin yedek karbonhidratını oluşturur. Nişasta taneciklerinin şekil ve büyüklükleri bitkinin cinsine göre değişmekte olup bunları mikroskop altında incelemekle bitkinin cinsi belirlenebilir. Tahıl nişastası taneciklerinin büyüklükleri 3-20 μ , kök ve soğan nişastalarınınki ise daha büyük 10-100 μ arasındadır. Patates nişastası tanecikleri 15-100 μ arasında iken, pirinç nişastası tanecikleri ise çok küçük olup 5-6 μ çapındadır. Nişasta molekülleri fazla sayıda hidroksil grupları içerdiklerinden nem çekicidirler. Nişastanın soğurduğu nem miktarı nişastanın cinsine ve bağlı nemine göre değişir. Normal olarak mısır nişastasının nemi %11 dir. Nişasta bir değişikliğe uğramaksızın hiçbir çözücüde çözünmez.

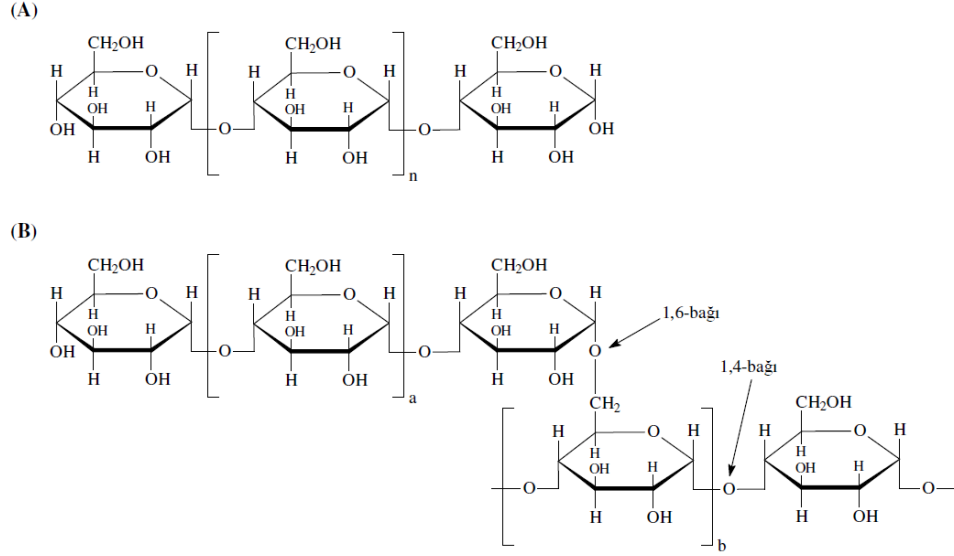
Değişik nişastaların çoğu yapısı ve molekül ağırlıkları farklı iki tür polisakkarit glukana karışımından (amiloz ve amilopektin) oluşurlar, her iki bileşenin tam hidroliz edilmesi ile D-glikoz meydana gelir. Amiloz nişastanın suda çözünen bileşeni, amilopektin suda çözünmeyen bileşenidir.

Nişasta (glukoz polimeri) = Amiloz (doğrusal bileşen) + Amilopektin (dallanmış bileşen).

Amiloz başlıca, α -(1-4) bağlı, D-glikoz birimlerinden meydana gelen oldukça uzun zincirlerden oluşmuştur. Molekül ağırlığı geniş bir dağılım gösterir, 10^4 - 10^6 Daltons (Bir Dalton, 1.67×10^{-24} g'a eşit olup buna avogadro sayısı denir.) arasında değişir ve 1800 ortalama polimerizasyon derecesine (DP) sahiptir. Tahıl nişastaları kök ve yumru nişastaları ile karşılaştırıldığında çok küçük ortalama molekül boyutlarına sahiptir. Önceleri, amilozun doğrusal bir molekül yapısına sahip olduğu bilinirdi, fakat daha sonra düşük seviyede dallanmış bir molekül yapısında olduğu görüldü. Moleküldeki dallanma amilozun kaynağına göre değişir ve dallanma amilozun molekül boyutunun artması ile artar. Amilozun yan zincirleri karakterize edilemez, fakat genellikle amiloz molekülleri, 100-550 susuz glikoz biriminden oluşmuş ortalama bir zincir uzunluğunun %0.27-0.68'i kadar dallanma noktası içerir.

Amilopektin çoğu nişastaların en büyük bileşenidir. Şekil 1.2'de gösterildiği gibi amilopektin, dallanma noktalarında α -(1-6) bağları bulunduran α -(1-4) bağlı glikoz moleküllerinden oluşmuştur. Zincirler arası α -(1-6) dallanmanın oranı %4-5 civarındadır. Doğal polimerlerin yapısında en çok bulunan bileşenlerden biri olan amilopektinin molekül

ağırlığı 10^6 - 10^8 Dalton (Da), hidrodinamik yarıçapı 21-75 nm² dir. Amilopektin molekülü oldukça sıkıdır. Bu onun molekül ağırlığından dolayı dallanmasının bir sonucudur [8].



Şekil 1.2. Nişastanın (A) Amiloz yapısı (B) Amilopektin yapısı

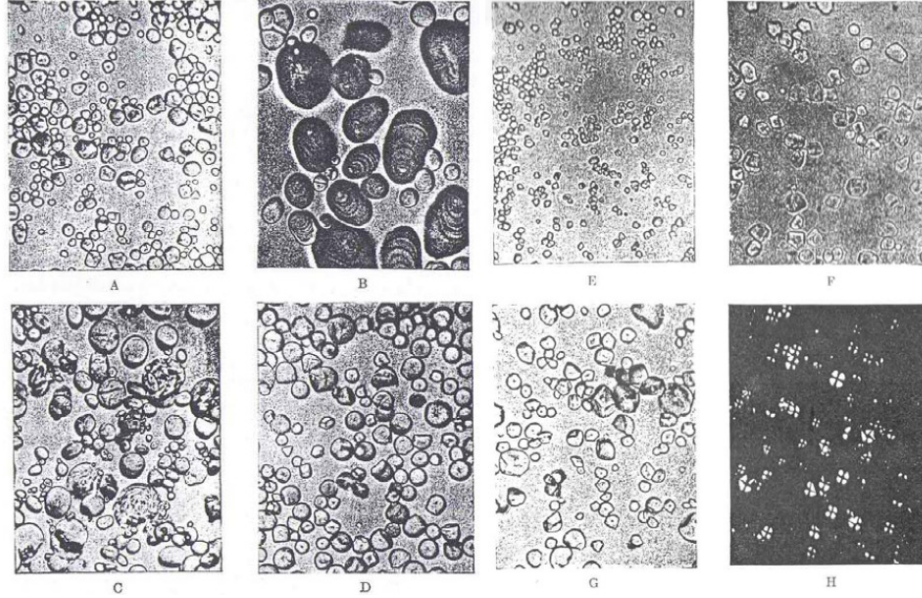
Amiloz ile amilopektinin ayrılması teknikleri, ticari kullanım amacıyla geliştirilmemiştir. Bunun yerine, nişasta kaynağının seçimi ve geliştirilmesi yapılmıştır. Sorunsuz nişasta sağlamak amacıyla amiloz tarafından gerçekleşen retrogradation (çözeltide nişasta molekülleri arasında yer alan birleşme) gibi sorunları olmayan mumsu mısır geliştirilmiştir. Aşağıdaki tabloda bazı nişasta türlerinin amiloz ve amilopektin bileşimleri verilmiştir [9].

Tablo 1.3. Bazı nişasta çeşitlerinin amiloz ve amilopektin bileşimleri

Nişasta Çeşidi	Amiloz (%)	Amilopektin (%)
Maize (Mısır)	26	74
Mumsu Mısır	1	99
Buğday	25	75
Patates	22	78
Tapyoka	17	83

Nişasta pek çok bitki hücresinde granüller halinde bulunur. Bu granüller bitkilerin temel gıda stoklarıdır ve bu nedenle nişastanın %70 kadarını içeren tohumlar ve %30 kadar nişasta içerebilen meyveler, yumru kökler, kökler ve gövde çukurları gibi depo

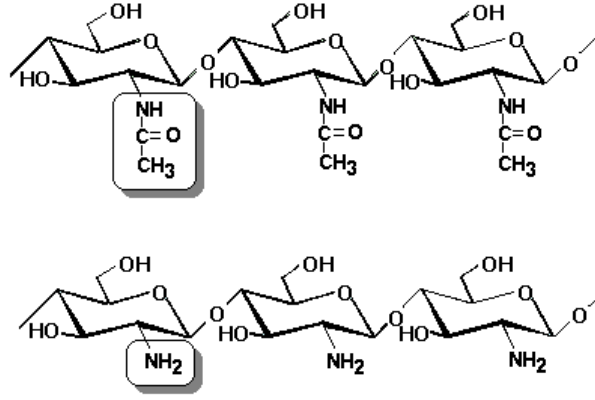
organlarında yüksek miktarda bulunur. Nişasta, karakteristik özellikleri bitkiden bitkiye değişebilen farklı granüller içinde bulunduğu karbonhidratlar arasında eşsizdir. Şekil 1.3’de farklı nişasta türlerinin granül yapılarının mikrofotografı görülmektedir [8].



Şekil 1.3. Nişasta granüllerinin mikrofotografı (x200) A) Mısır nişastası B) Patates nişastası C) Buğday nişastası D) Tapyoka nişastası E) Pirinç nişastası F) Mumsu mısır nişastası G) Tatlı patates nişastası H) Polarize ışıktaki tapyoka nişastası

1.1.3. Kitin ve Kitosan

Kitinin molekül formülü $[C_8H_{13}O_5N]_n$ ’ dir. Kitinin kimyasal adı poli asetil amino glikozdur. Kitin eklem bacaklıların iskeletlerinin esas maddesi olup bazı bakteri ve mantarların hücre duvarında, kelebek kanadında, ortamda asetamid gruplarının hidrolizi sonucu elde edilen (1-4) bağlı β -glukozamin ünitelerinden oluşan lineer katyonik bir polimerdir.

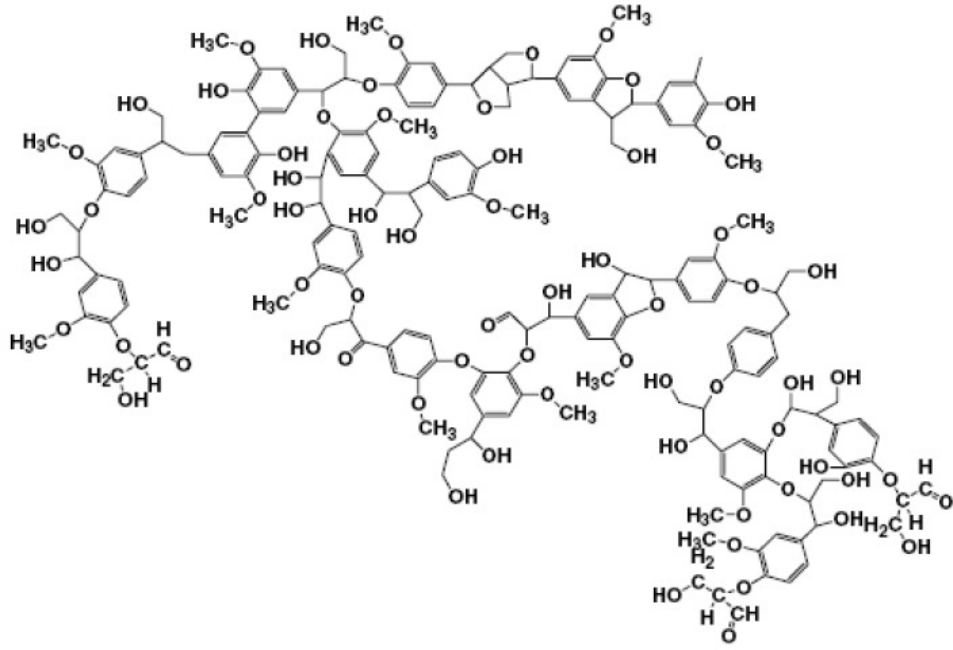


Şekil 1.4. Sırasıyla kitin ve kitosanın yapısı

Kitosan ise yengeç, karides, ıstakoz gibi eklembacaklıların kabuklarında, bazı bakteri ve mantarların hücre duvarlarında bulunan ve doğada selülozdan sonra en yaygın olarak bulunan polimer olan kitinin deasetilasyonu ile elde edilen bir polimerdir. Herhangi bir toksisitesinin bulunmaması, allerji ve irritasyon yapıcı olmamasının yanı sıra, biyoparçalanabilir ve biyogeçimli oluşu farmasötik ve medikal alanda kitosanı önemli ve ilgi çekici bir biyomateryal yapmaktadır. Kitosan aynı zamanda önemli biyoaktif özelliklere de sahiptir [10].

1.1.4. Lignin

Bitkilerde selülozdan sonra en çok bulunan yapıdır ve selüloz ile diğer bitki bileşenlerinin bağlama maddesi olarak bulunur. Bir karbonhidrat olmamasına karşın doğada daha çok selüloz ve hemiselüloz ile bir arada bulunduğundan karbonhidratlar içinde incelenir. Lignin yapısı elde edildiği bitki türü ve yetiştirme koşullarına bağlı olmakla beraber genellikle Şekil 1.5’de gösterildiği gibi yapısında polihidroksi fenolik yapılar, karboksilik asitler ve sülfid grupları içerirler. Temel yapı taşı fenil propan bileşiği olan sinapin ve koniferil alkollerdir. Doğal polimer olması ve uygun yapısı ile bazı bio-bozunur kompozitlerin yapımında kullanılmıştır. Lignin, selüloz ve hemiselüloza göre termal açıdan daha karardır. Lignin çözülmemiş ve kolloidal olarak kağıt sanayisinde pulp üretim sürecinde büyük miktarlarda atık olarak ortaya çıkar ve çevre kirliliği açısından büyük önem taşır [11].



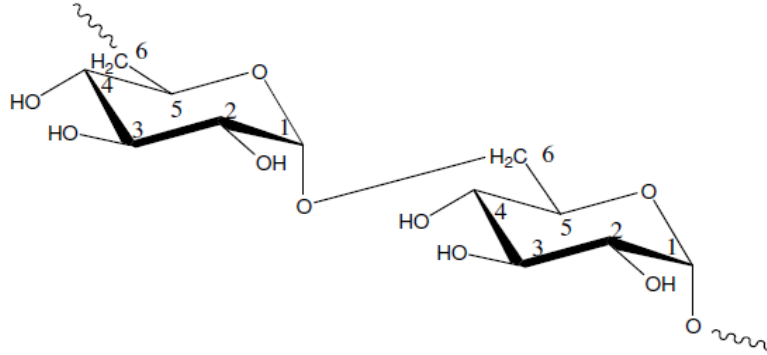
Şekil 1.5. Ligninin yapısı

1.1.5. Dekstran

Dekstran, *Leuconostoc Mesenteroides* bakterisi tarafından sakkarozdan sentezlenen bakteriyel bir polisakkarit ailesinin genel adıdır. Temel olarak α -1,6 bağlı anhidroglikoz birimlerinden oluşmakta ve az miktarda α -1,2, α -1,3 veya α -1,4 bağlı dallanmış kısım bulunmaktadır. Amorf yapıdaki dekstranın, diğer doğal nötral polisakkaritlerin aksine suda çözünebilir olması, özellikle jelleşme reaksiyonları açısından onu üstün kılan bir özelliktir. Bununla birlikte alkolde çözünmemektedir. Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonları plazma genişleticisi olarak kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda dekstranın ilaç salınım sistemlerinde bir polimerik taşıyıcı olarak kullanılması konusunda yaygın bir şekilde çalışılmaktadır.

Diğer polimerik materyaller gibi dekstran da polidispers yapıda olup değişik molekül ağırlığında zincirler içermektedir. Ticari olarak satılan dekstran çeşitli molekül ağırlıklarında (5000-1000.000) olabilmektedir. Molekül ağırlığı genellikle bir aralık olarak verilir ve kullanım amacına göre seçim yapılabilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı dekstranda daha az dallanmış yapı bulunmaktadır ve molekül ağırlığı dağılımı dar bir

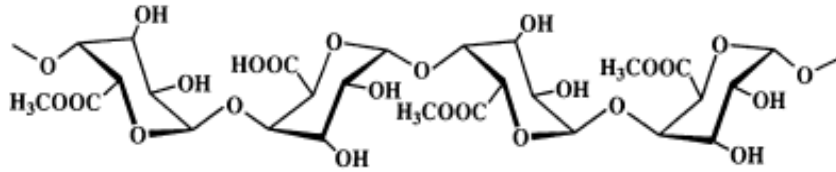
alandadır. Dekstranın molekül ağırlığı, düşük açılı laser ışık saçılımı, boyutsal ayırma kromatografisi, viskozite gibi yöntemlerle belirlenmektedir [7].



Şekil 1.6. Dekstranın yapısı

1.1.6. Pektin

Pektik maddelerin suda eriyen kısımlarına pektin denir. Pektinler α -1,4 bağlarıyla bağlanmış α -D-galaktopiranozilüronikasit polimerleridir. Yapılarında değişik derecelerde metil ester grupları ve nötr şekerler de bulunur. Ham meyvelerde protopektin olarak bulunmaktadır. Doğal pektinler ticari olarak elde edilenlerden daha kompleks bir yapıya sahiptir. Ticari pektin turuncgil kabuklarından ve elma posasından elde edilir ve elde edildiği kaynağa ve uygulanan prosese göre farklı özelliklerde pektinler elde edilir. Pektinler suda çözünabilirler ve jelleşebilirler. Jelleşme derecesi, metil esterleşmesinin derecesine göre değişkenlik gösterir [4].

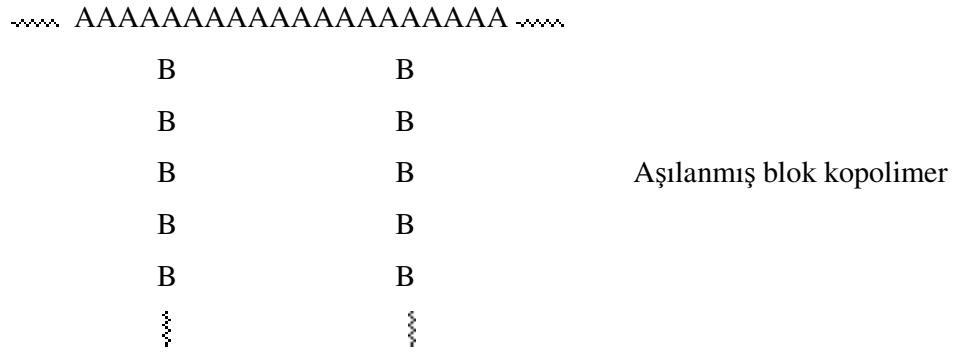


Şekil 1.7. Pektinin yapısı

1.2. Aşı Kopolimerizasyon

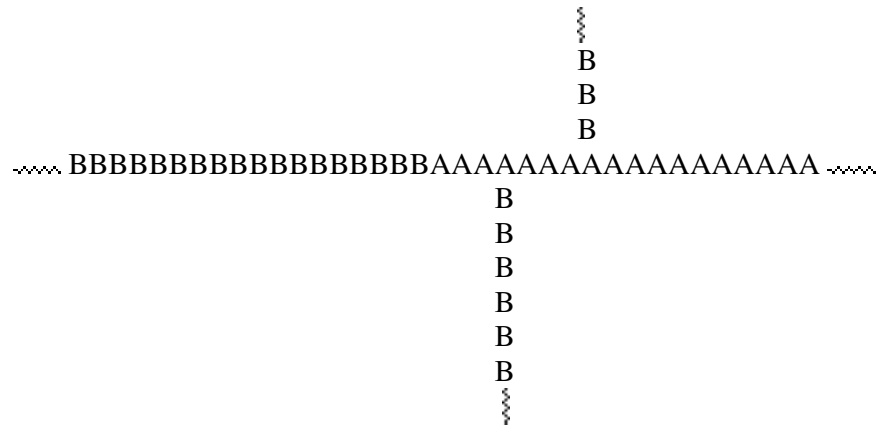
Polimer zincirinde çoğu kez dallanmalar gözlemlenir. Eğer kopolimerlerden birinin oluşturduğu bir blok diğerinin oluşturduğu zincirdeki aktif bir noktaya, bir dal şeklinde, bağlanarak bir kopolimer oluşturursa bu tür bir kopolimere aşı kopolimeri denilir. Bir polimer zincirindeki yan dallanmaların cinsi, boyu, dallanma yoğunluğu ve bağlanma yerleri kontrol edildiği takdirde, o polimere çok değişik ve yeni bir takım özellikler kazandırılabilir.

Kopolimerizasyon teknikleri, özellikli ürünler elde edebilmek için, gittikçe daha fazla uygulanmaktadır. Aşı kopolimerler, bir polimer yanında başka tür bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılınmış polimer, aşı kopolimer ve aşılana monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Karışımın homopolimerleri çözebilecek uygun çözücülerle yıkanarak aşı kopolimer ayrılır. Karışımın aşı kopolimerin çöktürülerek ayrılması başka bir yöntemdir. Ana zinciri A, yan zinciri B monomerinden oluşan basit bir aşı kopolimer şekli aşağıda görülmektedir.

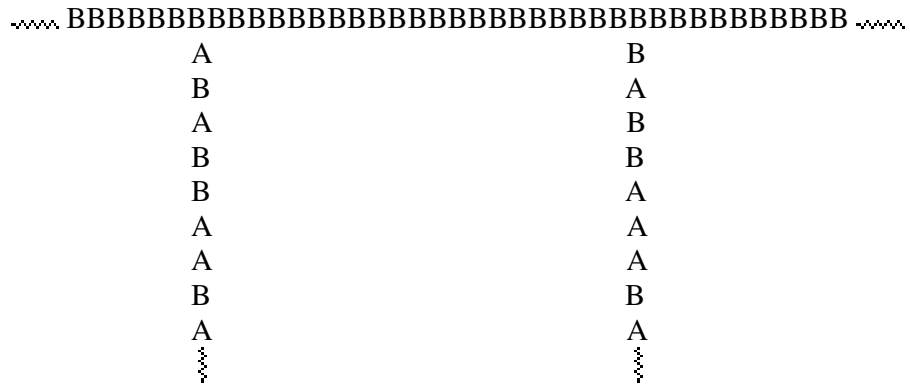


Ana zincir ve yan dal bileşimine bağlı olarak çok değişik aşı kopolimer sentezlenebilir [12].

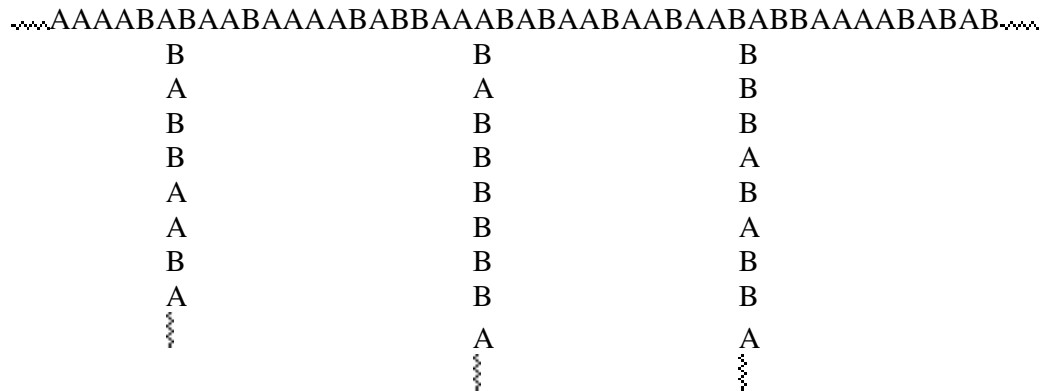
Ana zincir blok kopolimer, yan zincir kopolimer ise:



Ana zincir homopolimer, yan zincir kopolimer (ard arda, blok, rastgele) ise:



Ana zincir rastgele kopolimer, yan zincir kopolimer (ard arda, blok, rastgele) şeklinde ise:



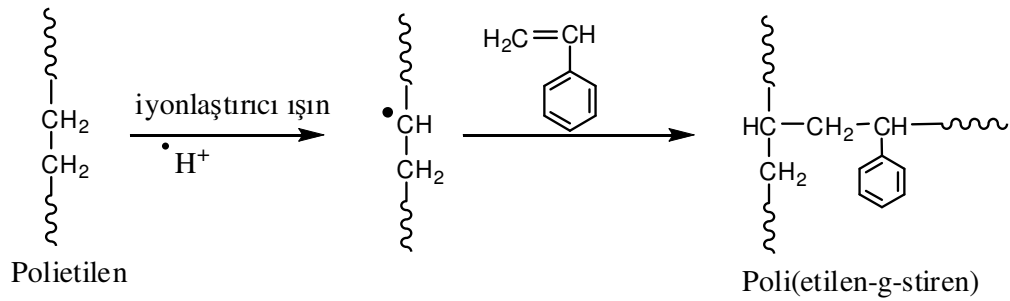
1.2.1. Aşı Kopolimerizasyon Elde Yöntemleri

Aşı kopolimerizasyon yöntemlerinin temeli bir makromolekül üzerine aşılamaı başlatabilecek aktif merkezler oluşturmaya dayanır. Bu aktif merkezler kondenzasyon polimerizasyonunu başlatabilecek bir kimyasal grup ya da katılma polimerizasyonu (serbest radikal katılma ya da iyonik katılma olan anyonik veya katyonik) olabilir. Ayrıca son yıllarda polimer sentezinin en büyük yeniliği olan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemiyle de elde edilebilir.

1.2.1.1. Geleneksel Yöntemler

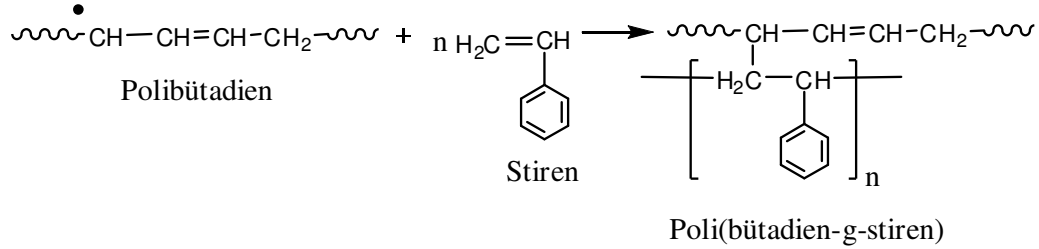
Aşı kopolimerler bilinen çok değişik yollardan sentezlenebilir. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir [12].

1. Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileştirilmesi aşı kopolimer verebilir. Polimerizasyon ortamında çoğu kez aşılana monomerin homopolimeri de oluşur. Poli(etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi, bu yaklaşıma bir örnektir. Işın etkisiyle polietilen zincirinden hidrojenler homolitik kopar ve polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere ortamda bulunan stiren molekülleri yan dal halinde ard arda katılır.

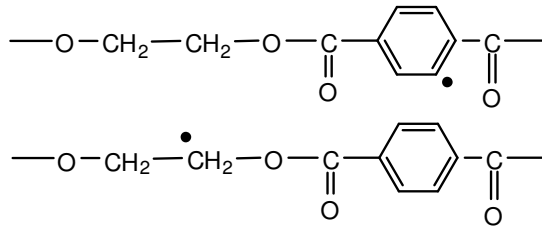


2. Herhangi bir monomerin radikalik katılması, polimerizasyon ortamında bulunan başka bir tür polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Örneğin, polibütadien yanında stiren

polimerleştirilirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar. Daha sonra bu aktif merkezlere stirenin katılması ile poli(bütadien-g-stiren) elde edilir.

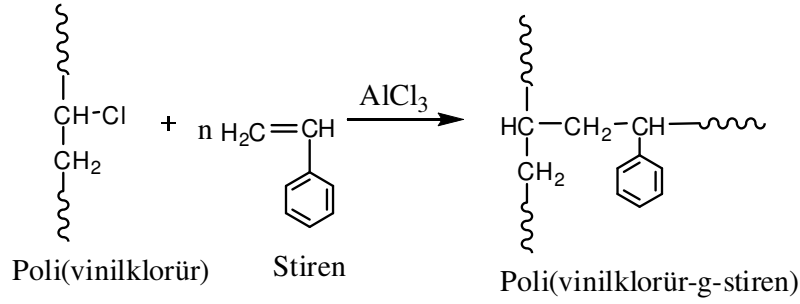


Zincir transfer tepkimeleri poli(etilen teraftalat) lifleri üzerine yapılan aşılamalarda da etkin olabilir. Poli(etilen teraftalat) üzerine yapılan elektron spin rezonans çalışmaları bu polimerin aşağıda yapıları verilen iki radikal türü verdiğini göstermiştir.

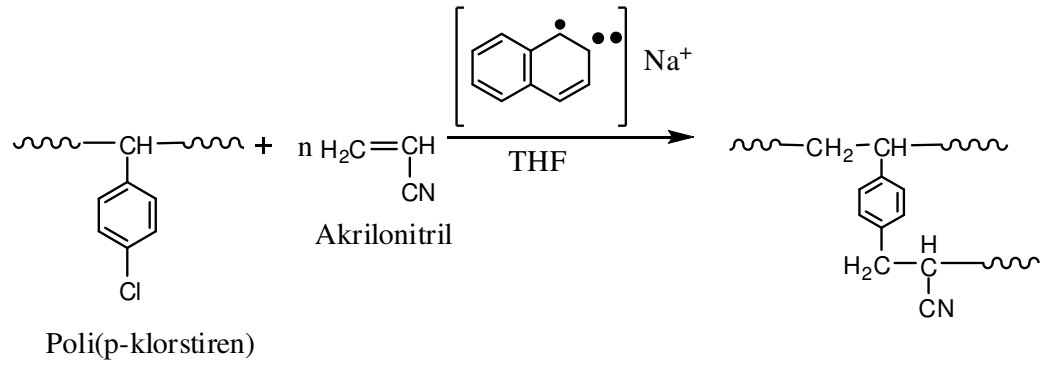


Poli(etilen teraftalat) liflerin bulunduğu bir ortamda akrilamid, akrilik asit, stiren gibi monomerlerin polimerizasyonu yapılırsa, zincir transferi tepkimeleriyle oluşacak yukarıdaki aşılama noktalarına monomerler katılır. Daha sonra lifler uygun bir çözücüyle yıkanarak aşılamanın monomerin homopolimeri uzaklaştırılır.

3. Katyonik polimerizasyon yöntemi de aşı kopolimer sentezinde kullanılabilir. Stiren, AlCl_3 yardımıyla poli(vinil klorür) üzerine aşağıda gösterildiği gibi kasyonik mekanizma üzerinden aşılır.

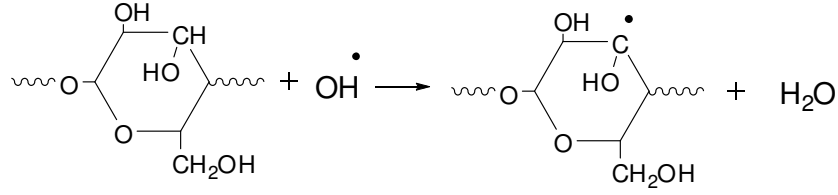


4. Akrilonitrilin, poli(p-klorstiren) üzerine anyonik polimerizasyon yöntemiyle aşılama poli(p-klorstiren-g-akrilonitril) kopolimeri verir. Anyonik başlatıcı sodyum naftalin, çözücü tetrahidrofurandır.



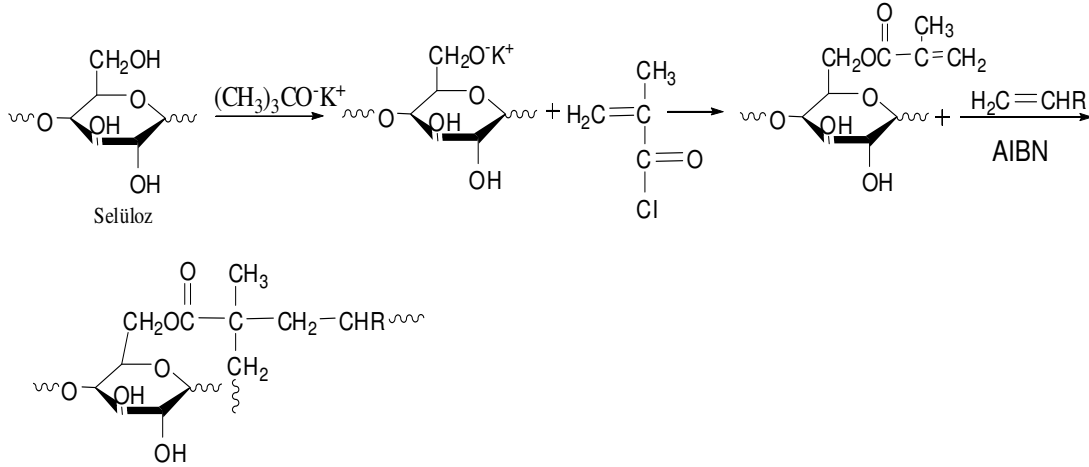
5. Pamuk, nişasta, jelatin, selüloz ve jüt gibi doğal polimerler üzerine de yoğun aşılama çalışmaları yapılmıştır. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama merkezlerinin zincir transferiyle değil, daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu göstermiştir [13,29].

$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{+2}$ redoks başlatıcı sisteminden oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikalleri aşağıdaki tepkimeyle selülozun hidroksil gruplarıyla etkileşir ve selüloz zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturur. Ortamda ayrıca bir vinil monomeri bulunduğundan bu aktif merkezler üzerinden aşılama gerçekleşir.



6. Yeni bir vinil monomeri oluşumu için polimer zincirinde çeşitli modifikasyon işlemleri yapılarak zincir üzerine istenilen oranlarda polimerleşebilen monomer bağlanır. Polimer üzerinde oluşan monomer aş merkezleri durumundadır.

Polimerdeki vinil grubu, geleneksel serbest radikal polimerizasyonu ile AIBN gibi bir başlatıcı kullanılarak bu yöntemle polimerleşebilen herhangi bir monomerin polimerizasyonu ile aş polimerler elde edilir.

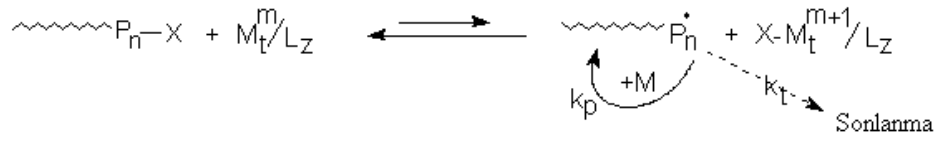


1.2.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşmıştır. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikler kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler. Katalizör olarak da iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd ve Pt dir. İlk ikisi belki de ucuzluğundan dolayı daha yaygın kullanılmaktadır. Bunların CuBr, CuCl, ve FeCl₂

bileşikleri kullanılmaktadır. Cu bileşikleri için daha çok tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak Fe bileşikleri için; süksinik asit, izohtalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Metal/ligand (M_t^n-X / L) kompleksi katalizörlüğünde çeşitli monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonun nasıl yürüdüğü aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. M_t^n-X/L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikal olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağladığı için kompleksdeki metal yükseltgenir. $X-M_t^{n+1}-X/L$ kompleksi oluşur.



Burada; M=monomer, M_t =geçiş metali, m=metalın yükü, L=ligand, z=Ligandın sayısı

Şekil 1.8. ATRP'nin mekanizması

Halojeni kaybeden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarında bu basamakta başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır. Birkaç monomeri kattıktan sonra bu monomerik radikal $X-Cu-II/L$ kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybeder. Bu basamağa da deaktivasyon basamağı denir. Halojeni radikalik olarak kaydeden kompleksteki metal önceki elektronu geri aldığı için tekrar indirgenerek $Cu-I/L$ kompleksine dönüşür. Birkaç monomer katarak halojeni alıp aktifliğini kaybetmiş olan türlerden $Cu-I/L$ kompleksinin tekrar halojeni önceki gibi kopararak monomerik ucu aktifleştirmesiyle tekrar monomer katmaya devam eder. Reksiyon, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. Atom transfer radikal polimerizasyonunda geleneksel radikal polimerizasyonundaki gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla %10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkabileceği ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamındaki deaktive olmuş türlerdir. Bunlar aktif halojen taşıdıkları için her an bir başaltıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan polimer denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları artar ve

başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katmağa başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır, yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar, heterojenlik indisi küçük olur (H.I. = 1,05-1,7). Teorik olarak

$$DP = \Delta [M]/[I]_0$$

yazılabilir. Burada $\Delta[M]$, dönuşen monomer derişimi, $[I]_0$ başlangıçtaki başlatıcı derişimidir.

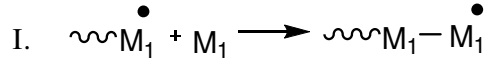
Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random, blok, graft, star gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapıli kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış, monomerlerin uç fonksiyonalliteleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir [30-48].

1.3. Monomer Reaktivite Oranları

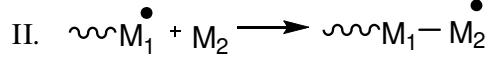
Değişik monomer bileşimlerinde, %15'den az dönüşümlerde kopolimerler hazırlanarak reaktivite oranları tayin edilir. İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına bağlıdır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu yapılarında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak, iyi bir kopolimerleşme için monomerlerin aktifliklerinin birbirine yakın olması gerekir.

1.3.1. Reaktivite Oranları ve Kopolimer İlişkisi

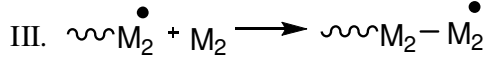
Kopolimerin bileşimi, monomerlerin derişim oranlarına ve reaktivite oranlarının sayısal değerlerine yakından bağlıdır. Kopolimer bileşiminin sabit tutulabilmesi için monomer derişim oranlarının da polimerleşme süresince sabit tutulması gerekir. r_1 ve r_2 değerleri için elde edilecek kopolimerlerin bileşimleri aşağıdaki gibidir.



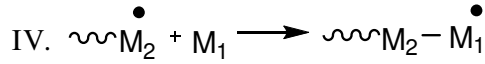
$$V_{11} = -d[M_1]/dt = k_{11}[\dot{M}_1][M_1]$$



$$V_{12} = -d[M_2]/dt = k_{12}[\dot{M}_1][M_2]$$



$$V_{22} = -d[M_2]/dt = k_{22}[\dot{M}_2][M_2]$$



$$V_{21} = -d[M_1]/dt = k_{21}[\dot{M}_2][M_1]$$

Burada $\sim\dot{M}$ büyüyen zincirleri, k ise büyüme hız sabitlerini göstermektedir.

Reaksiyonlardaki hız sabitlerine bağlı olarak şu türde polimerler oluşabilir:

● $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$ ise I. ve III. tepkimeler oluşur, "blok kopolimer" elde edilir.

● $k_{12} \gg k_{11}$ ve $k_{21} \gg k_{22}$ ise I.ve III. tepkimeler hemen hemen oluşmaz, $M_1M_2M_1M_2$ şeklinde "alternatif" yapıya sahip kopolimer oluşur.

● $k_{11} \cong k_{12} \cong k_{22} \cong k_{21}$ ise, temel monomerlerin istatistikçe sıralanışı ile bir kopolimer elde edilir. Bunların polimerdeki oranı, başlangıç monomerlerin derişimlerinin oranına bağlıdır.

Yapılan çalışmalar ve kinetik incelemeler sonunda bu tür polimerleşme reaksiyonları için aşağıdaki kopolimerleşme eşitliği elde edilmiştir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 [M_1]^2 + [M_1][M_2]}{r_2 [M_2]^2 + [M_1][M_2]}$$

Burada; $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ve $r_2 = k_{22}/k_{21}$ olup bunlara reaktivite (reaktiflik) oranları denir.

Kopolimerleşme eşitliği r_1 ve r_2 reaktivite oranlarına göre incelenirse;

1) $r_1 = r_2$ ise:

$k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$ olduğundan polimerdeki M_1 ve M_2 'nin sıralanışı istatistiksel olmakla beraber, oranları başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde ideal veya gelişigüzel kopolimer elde edilir.

2) $r_1 < 1$ ve $r_2 < 1$ ise :

$k_{12} > k_{11}$ ve $k_{21} > k_{22}$ olduğundan, her büyüyen uç son grubundakinden farklı bir monomerle birleşmeye çalışır. r_1 ve r_2 birden ne kadar küçük ise M_1 ve M_2 'nin polimerdeki dizilişi o kadar düzenli olur. Çünkü II. ve IV. tepkimelerin hızı artar, sonuçta "alternatif kopolimerler" oluşur.

3) $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ ise:

Bu durumda $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ olduğundan, aynı monomerlerin birleşmesiyle zincir büyür. I. ve III. tepkimelerin hızları daha büyük olup bu tepkimeler sonunda "blok kopolimerler" elde edilir.

4) $r_1 < 1$ ve $r_2 \equiv 0$ ise:

Burada III. tepkime oluşmadığından ortamda M_1 monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur. M_1 bitince tepkime durur. Bahsedilen tepkimelerde belli bir M_1/M_2 oranında;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

olur.

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı, başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna "azeotropik bileşim" denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer diğerine kıyasla daha çabuk azaldığından, ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomerlerin oranları ve sıralanışı da değişir.

5) $r_1 > 1$ ve $r_2 < 1$ ise:

r_1 ve r_2 birden çok farklı ise, $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} < k_{21}$ olduğundan II. ve III. tepkimeler oluşmaz. M_1 monomeri, makromoleküldeki oranını artırır. Bu halde tepkimenin başında I., ortasında kısa bir sürede II. ve IV. tepkimeler oluşur. M_1 monomerinin harcanmasıyla, tepkime son bulur.

1.3.2. Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Reaktivite parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenebilmesi için monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları hazırlanarak düşük dönüşümlü kopolimerizasyona uğratılır. Elde edilen kopolimerler analiz edilir. Elementel analiz reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçmeler, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranı tespit edilir. Reaktivite oranları değişik yöntemlerle tayin edilir [30,49-53]. Bunlar:

1. Kelen-Tudos (KT) yöntemi
2. Finemann-Ross (FR) yöntemi
3. Inverted Finemann-Ross (IFR) yöntemi
4. Yezrielev, Brokhina, Roskin (YBR) yöntemi
5. Extended Kelen-Tudos (EKT) yöntemi
6. Mayo-Lewis (ML) yöntemi
7. Alfrey –Price (Q-e eşitliği) yöntemi
8. Non-Linear Metot (RREVM) yöntemi

1.3.2.1. Kelen-Tudos (K-T) Yöntemi

Farklı monomer bileşimlerinde, düşük verimde (%15'den az) polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin element analizi, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile yapılabilir ve bu şekilde kopolimerin bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanan K-T parametreleri hesaplanır.

Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε grafiğe geçirilir. Grafikten $\eta = 0$ için ε değeri ve $\varepsilon = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler;

$$G = \frac{F(f-1)}{f}, \quad H = \frac{F^2}{f}, \quad \varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)}$$

$$h = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}, \quad \eta = \frac{G}{(\alpha + H)}, \quad \alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}}$$

formülünde yerine konularak reaktiflik oranları r_1 ve r_2 hesaplanır.

1.3.2.2. Fineman ve Ross Yöntemi

K-T parametreleri için de hesaplanmış G ve H değerleri grafiğe alınır. Grafik bir doğru denklemi verir.

$$G = r_1 H - r_2$$

F - R formülünde r_1 doğrunun eğimine, r_2 ise kaymasına eşit olur.

1.3.2.3. Inverted Finemann - Ross (IFR) Yöntemi

$G/H = -r_2(1/H) + r_1$ doğru denklemini kullanarak Finemann - Ross kendi yöntemlerini biraz daha geliştirmişlerdir. $1/H$ değerine karşı G/H değerleri grafiğe geçirilirse, doğrunun eğimi $-r_2$ 'yi kayması ise r_1 'i verir.

1.3.2.4. Yezrielev, Brokhina, Roskin (YBR) Yöntemi

Yezrielev, Brokhina ve Roskin tarafından önerilen $G/H^{1/2} = r_1 \cdot H - r_2(1/H^{1/2})$ doğru denklemine göre $H^{3/2}$ 'ye karşı G değerlerinin grafikteki eğimi r_1 'i, kayması ise $-r_2$ 'yi verir.

1.3.2.5. Extended Kelen - Tudos (EKT) Yöntemi

Kelen ve Tudos monomerlerinin kopolimere dönüşüm yüzdelerini gözönüne alarak metodlarını bir adım daha geliştirmişlerdir. Bunun için de Kelen-Tudos metodundaki H ve G parametreleri yeniden tanımlanmıştır. Walling ve Briggs Z sabitini kullanmıştır. z_1 ve z_2 kısmi molar dönüşümdür ve şu şekilde ifade edilir:

$$\zeta_2 = w \cdot (\mu + F) / (\mu + f)/100 \quad \zeta_1 = \zeta_2 \cdot (f / F)$$

w = Kopolimerin ağırlıkça dönüşümü

μ = II. monomerin molekül ağırlığının I. monomerin molekül ağırlığına oranı

$$Z = \log (1 - \zeta_1) / \log (1 - \zeta_2)$$

$$H = \frac{f}{Z^2}, \quad G = \frac{f-1}{Z}, \quad \xi = \frac{H}{(\alpha + H)}, \quad \eta = \frac{G}{(\alpha + H)} \zeta$$

Hesaplamaların devamı K-T yöntemi ile aynıdır. Fakat K-T yöntemi sadece yaklaşık %5-15'lik dönüşümlere izin verirken, EKT (Extended Kelen-Tudos) metodu %60 dönüşüme kadar güvenilir sonuçlar verir. EKT'de yeniden tanımlanan parametrelere göre ξ - η grafiğinden, r_1 ve r_2 bulunur.

1.3.2.6. Mayo - Lewis (ML) Yöntemi

Bu metod, elle yapılmayacak kadar sıkıcı ve uzun hesaplamalar gerektirdiğinden bir bilgisayar programına ihtiyaç duyulur. Bu amaçla birçok araştırmacı kendi çalışmaları için değişik yöntem ve duyarlılıkta programlar yazmışlardır. Bu metodun temeli aşağıdaki formülle özetlenebilir.

$$r_1 = \frac{\log\left[\frac{w_{2,0}}{w_2}\right] - \frac{1}{P} \log\left[\frac{1 - P\left[\frac{w_1}{w_2} \times \frac{Mw_2}{Mw_1}\right]}{1 - P\left[\frac{w_{1,0}}{w_{2,0}} \times \frac{Mw_2}{Mw_1}\right]}\right]}{\log\left[\frac{w_{1,0}}{w_1}\right] + \log\left[\frac{1 - P\left[\frac{w_1}{w_2} \times \frac{Mw_2}{Mw_1}\right]}{1 - P\left[\frac{w_{1,0}}{w_{2,0}} \times \frac{Mw_2}{Mw_1}\right]}\right]}$$

$$P = (1 - r_1) / (1 - r_2) , \quad -1 \leq P \leq 1$$

Burada, $w_{1,0}$ ve $w_{2,0}$ monomerlerinin başlangıç ağırlığı, w_1 ve w_2 ise reaksiyona girmemiş monomerlerin ağırlığını gösterir.

$$w_1 = w_{1,0} - F_1 \times w_p , \quad w_2 = w_{2,0} - F_2 \times w_p$$

F_1 , F_2 kopolimerdeki monomerlerin mol kesri, w_p ise kopolimerin ağırlığıdır. Bu metodla herbir kopolimer için P'ye verilen değer karşılığında (-1 ile +1 arası) r_1 ve r_2 bulunur. Tüm kopolimerler için bulunan r_1 ve r_2 değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucu oluşturulan doğruların belli varsayımlarla kesişme noktaları belirlenir. Bu noktaların kullanılabilir ortalaması sonucu r_1 ve r_2 değerleri bulunur [12].

1.3.2.7. Alfrey–Price İncelemesi (Q-e eşitliği) Yöntemi

Monomerlerin reaksiyon yeteneğinin tanımlanmasında rezonans stabilitesinin ve polarizasyon derecesinin önemli faktörler olduğu saptanmıştır. Alfrey ve Price bu durumu temel alarak Q-e şemasını hazırlamışlardır.

Bu şemada r_1 ve r_2 kopolimerizasyon sabitleri aşağıdaki denklemlerle verilebilir.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp [-e_1 (e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp [-e_2 (e_2 - e_1)]$$

Q: Monomerlerin rezonans stabilitesini tanımlayan reaktiflik

e: Monomerlerin polaritesini tanımlayan değerdir.

Bu denklemdeki monomerlerin e değerlerinin farkı ne kadar büyükse, r_1, r_2 değeri o kadar küçük ve ayrıca, monomerlerin birbiri ile bağlanma yetenekleri o kadar büyük olmaktadır [54].

1.4. Polimerler ve Yarı-iletkenlik

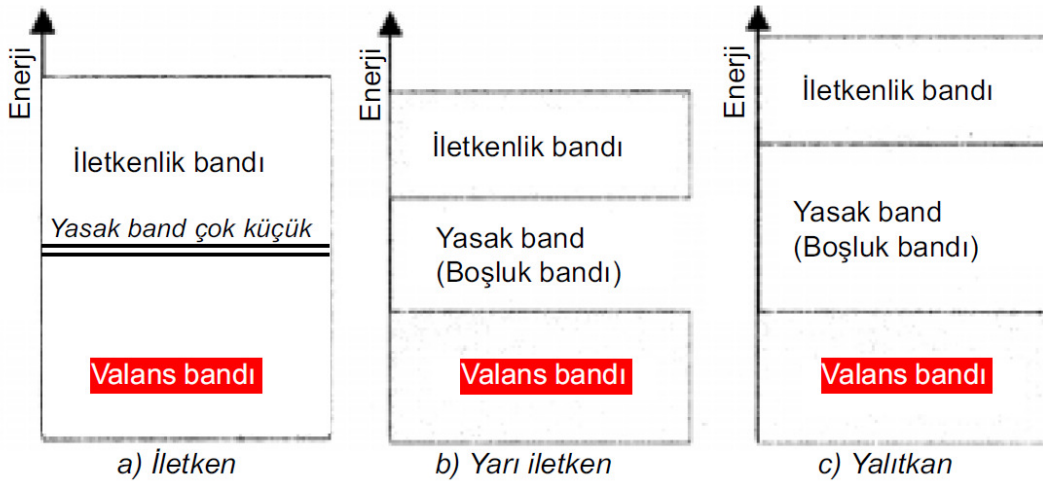
1.4.1. Yarı-iletkenler

Elektrik akımını iletme durumuna göre maddeler üçe ayrılır: İletken, yarı-iletken ve yalıtkan. Bir maddenin elektriksel olaylarının oluştuğu son kabukta bulunan elektronlara valans elektronları denir. Gerilim uygulandığında iletkenliği çok alçak düzeyde olan malzemelere ya da elektrik akımını iletmeyen maddelere yalıtkan denir. Atomun son yörüngelerinde 5-6-7-8 elektron bulunduran tüm maddeler az ya da çok yalıtkanlıktır. Yükler atomdan atoma iletilmediği için yalıtkan üzerinde başka bir bölgeye geçiş söz konusu değildir. Plastik, cam, kauçuk, mermer, kağıt, tahta gibi yalıtkanlık düzeyi yüksek olan maddelerin atomlarının son yörüngelerinde 8 adet elektron olup elektron açısından doymuş durumdadırlar.

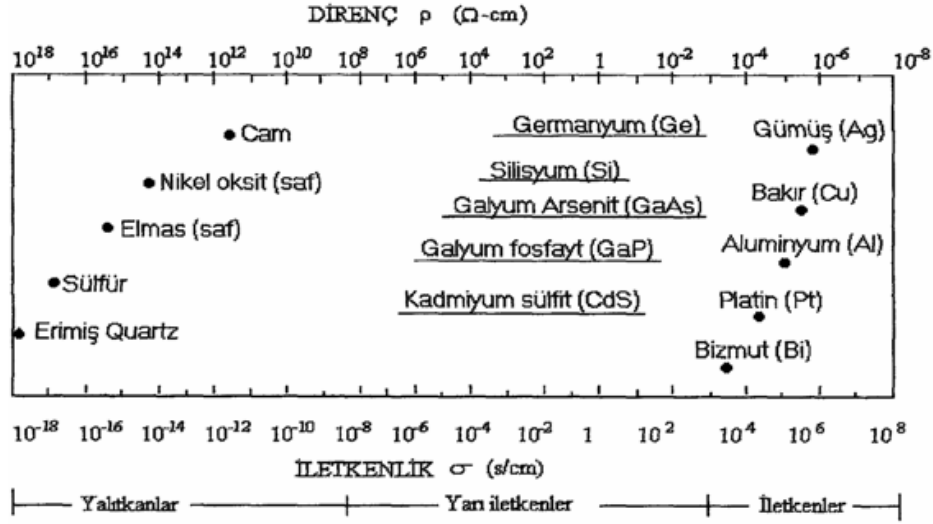
Bir maddeyi elektriksel bakımdan iletken hale getirebilmek için dışarıdan bir enerji uygulanması gerekir. Bu enerji miktarı üç ayrı enerji bandının oluşmasını sağlar. Bunlar Şekil 1.9'da görüldüğü gibi iletkenlik bandı, yasak band ve valans bandıdır. Herhangi bir atomun valans bandındaki elektronların yörüngesinden koparak iletkenlik bandına geçmesi için, bu iki band arasındaki yasak enerji bandını geçmesi gerekir. Yasak band, elektron bakımından boş bulunan ve valans bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçmesini zorlaştıran boşluğa denir. İletkenlik bandı ise valans bandtan kopan ve akım taşıyabilecek durumda olan elektronların bulunduğu banddır. Maddeler elektronlarının bu banda geçmesiyle iletken hale gelirler. Maddelerin elektriksel iletkenliği, atomlarının enerji seviyelerine bağlıdır. Her maddenin, içinde bulunan elektronların serbest hale geçmesi için, o maddeye dışarıdan farklı enerji uygulamak gerekir. Saf bir yarı-iletken maddede iletkenlik, elektronların bir banddan diğerine geçmesiyle meydana gelir. Yani bir atomun son yörüngesinde bulunan valans elektronun serbest duruma geçmesi, o maddenin iletkenlik kazanması anlamına gelir.

İletkenlerin valans bandı enerji seviyesiyle iletkenlik bandı enerji seviyesi aynıdır. Bu nedenle iletkenlere küçük bir enerji uygulanmasıyla pek çok valans elektron serbest duruma geçebilir. Başka bir anlatımla iletkenlerde yasak band aralığı yok denecek kadar azdır. Bu sayede elektronlar kolaylıkla valans bandından iletkenlik bandına atlayabilirler (Şekil 1.9-a) [55].

Enerji aralığı 1 eV mertebesinde olan maddelere yarıiletkenler denir. $T=0$ K de bütün elektronlar değerlik bandındadır ve iletim bandında hiçbir elektron yoktur. Bunun için yarıiletkenler, düşük sıcaklıklarda zayıf iletkenlerdir. Yarı-iletkenlerin, düşük sıcaklıklarda değerlik elektronlarının enerji düzeyleri dolmuş durumdadır. Bu nedenle de elektriği iletecek serbest elektronları yoktur. Ancak, sıcaklık yeteri kadar artınca, bazı elektronlar bulundukları düzeyden iletkenlik bandına sıçrayacak kadar enerji kazanırlar ve değerlik düzeylerindeki eski yerlerinde delik adını alan (+) yüklü bir elektron boşluğu bırakırlar. Böylece oluşan eşit sayıdaki hareketli elektron ile delik, elektrik akımını iletebilir. Yarı-iletkenlerin valans bandıyla iletkenlik bandı arasında belirli bir boşluk band aralığı vardır. Bundan dolayı yarı iletkenlerin iletkenlik oluşturabilmesi için, valans elektronlarına boşluk bandı kadar ek enerji uygulamak gereklidir (Şekil 1.9-b).



Şekil 1.9. İletken, yarı-iletken ve yalıtkan atomlarında enerji seviyeleri



Şekil 1.10. Tipik olarak yalıtkan, iletken ve yarı-iletkenlerin iletkenliklerinin değişimi

Yalıtkanlarda ise oldukça büyük bir boşluk bandı vardır ve elektronları valans bandından iletkenlik bandına geçirebilmek için çok yüksek enerjiye gerek vardır (Şekil 1.9-c). Şekil 1.10'da görüldüğü gibi, farklı tür metaryellerin elektriksel iletkenlikleri metaller için $10^{+6} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 'den başlayıp yalıtkanlar için $10^{-18} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ gibi küçük değerlere kadar değişmektedir.

1.4.2. Yarı-iletken Polimerler

Polimerik malzemelerin büyük çoğunluğu iyi birer yalıtkandır. Polimerlerin iyi yalıtkan olmasının sebebi atomların elektronlarını kuvvetli bir şekilde tutması ve elektronların serbestçe dolaşımının engellemesidir. İletken bir polimerin temel özelliği ana zincir boyunca konjuge çift bağların olmasıdır. Her bir bağ, kuvvetli bir kimyasal bağ olan σ bağı içerir. Ayrıca her çift bağda daha zayıf (%30) ve daha az lokalize olmuş bir π bağı bulunur. Bunlara rağmen, konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Bunlara katkılama (doping) maddeleri girilerek iletkenliği artırılabilir. Doping malzeme içerisinde elektron ve "hole" lerin sayısını artırır. Bir elektron eksikliğinin olduğu konuma bir hole denir. Böyle bir hole komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda yeni bir hole oluşur ve bunun böyle devam etmesiyle yükün uzun bir

mesafeye göç etmesi sağlanır. Yarı-iletken malzemelerde katkı maddeleri (doping) kullanılarak iletkenlik özellikleri artırılabilir.

1970’lerde ilk polimer bazlı yarı-iletken malzeme olarak poliasetilen sentezlenmiş ve Nobel 2000 kimya ödülüne layık görülmüştür. Poliasetileni takiben, poli(3,4-etilen-dioksitiyofen), poli(stirensülfonat), poli(fenilenvinilen), polianilin, poli(parafenilen), polipirol, politiyofen, gibi birçok yarı-iletken polimer sentezlenmiş ve günümüzde transistörlerde, ısıelektriksel hücrelerde ve led’lerde kullanılmaktadır [56].

1.4.3. Elektriksel İletkenlik

Bir maddenin elektriksel iletkenliği, o maddede atom başına düşen serbest elektrik yükünün sayısı ile belirlenir. Serbest elektrik yükünün madde ortamında hareket edebilme yeteneğini ifade eden hareketlilik “mobilité” elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde rol oynayan başka bir parametredir. Mobilité elektrik alanı başına serbest elektrik yükünün hızı olarak tanımlanır.

Serbest elektrik yükünün içinde hareket ettiği elektrik alanı E ile elektrik yükünün hızı v ile gösterilirse hareketlilik;

$$\mu = \frac{v}{E}$$

olarak yazılır. Yarıiletken içerisindeki serbest elektron yükleri bir elektrik alan içerisinde hareket ederek J akım yoğunluğunu oluştururlar. Elektrik alanın, akım yoğunluğuna oranı o maddenin özdirencini tanımlar ve

$$\rho = \frac{E}{J}$$

ifadesi ile verilir. Bir maddenin elektriksel iletkenliği, elektrik alan başına düşen akım yoğunluğudur. Bu aynı zamanda özdirencin tersine eşittir ve,

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

olarak tanımlanır. Malzemenin uçlarına uygulanan gerilime bağlı olarak oluşan J akım yoğunluğu,

$$J = q n v$$

bağıntısıyla ifade edilir. Burada q elektrik yükü, n birim hacimdeki iletim elektronlarının sayısıdır. Elektriksel iletkenlik ise, hareketlilik cinsinden,

$$\sigma = q n \mu$$

olarak yazılır

Yarıiletkenlerde sıcaklık yükseldikçe aktive olan elektron sayısı artar dolayısıyla iletkenlik artar. Yarıiletkenin elektriksel iletkenliği ise,

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{(-\Delta E_a/kT)}$$

denklemini ile verilir. Burada σ_0 , bir sabittir ve ΔE , iletkenlik için termal aktivasyon enerjisidir.

Daha genel bir tanımlama yapılırsa yarı-iletkenler; iletkenliği sıcaklığa, uygulanan elektrik ve manyetik alana, safsızlığa, maddenin kristal yapısına bağlı olan ve elektrik iletkenliği 10^{-8} ve 10^6 (ohm/cm) arasında olan malzemelerdir [57].

1.4.4. Optik Soğurma ve Geçirgenlik

Optik soğurma ölçümleri genel olarak kimyada kimyasal bileşik içinde bulunan bileşenleri belirlemek için kullanılırken; fizikte yarı-iletken endüstrisinde, optik bant aralığı hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Yalnız optik geçirgenlik ölçümlerinden (T) yararlanarak veya optik yansıma ölçümlerinden R yararlanarak yarı-iletkenin optik soğurma katsayısının dalgaboyu (veya foton enerjisi) ile değişimi belirlenebilir. Optik soğurma ve geçirgenlik spektrumlarından yarı-iletken ince filmlerin kalınlığı, optik bant aralığı, dalgaboyuna bağlı kırılma indisi ve optik sabitleri bulunabilir.

1.5. Polimerlerin Termal Özellikleri

1.5.1. Isısal Geçişler

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. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima

T_g 'nin üzerinde T_m'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. T_m'de polimer katı halden sıvı hale dönüşürken, T_g'de katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma 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'in 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.

1.5.2. 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.

1.5.3. 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.

1.5.4. Termogravimetrik Metod (TG)

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 fonsiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna “dinamik termogravimetri”; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonsiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna “izotermal termogravimetri” denir. 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.

1.6. Doğal Polimerlerin Aşılansmasıyla İlgili Literatür Çalışmaları

Yu C. ve arkadaşları 2009’da N,O-karboksimetilkitosan zincirleri üzerine 1-vinil-2-pirolidon ve sodyumakrilatın süperabsorbans aşısı kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Ürünün molekül yapısı FT-IR ile desteklenmiş ve yüzey morfolojisi polimerizasyondan önce ve sonra SEM ile gösterilmiştir. Farklı şartlar altında sentezlenen polimerlerin su absorpsiyon çalışması yapılarak, polimerizasyon sentezi için en yüksek şişme oranlarıyla optimal şartlar tanımlanmıştır. Sentezlenen polimerlerin su absorpsiyon oranlarının yüksek olduğu, şişmenin pH değişimine bağlı olduğu ve şişmenin birinci dereceden kinetik olduğu gözlemlenmiştir [13].

Rosace G. ve Massafra M.R. 2008’de selüloz üzerine metakrilamit ve 2-hidroksi etilmetakrilat’ın redoks başlatıcı sistemiyle aşısı kopolimerlerini sentezlemiş ve ürünü FT-IR spektroskopisiyle karakterize etmişlerdir. Aşısı kopolimerin konsantrasyon, reaksiyon zamanı, sıcaklık gibi uygun aşılama şartlarını oluşturmak için çalışmışlardır. Sonuçta graftlaşmanın selülozun mekanik özelliklerini etkilemediği yargısına varmışlardır [14].

Temüz M.M. ve arkadaşları 2007’de selülozu 4-akrilomorfolin, 2-metakrilamidopiridin ve N-fenilmetakrilamit gibi amit monomerleriyle aşılansmış ve FT-IR, elemental analiz ve termal analiz teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Selüloz metakrilat, selülozdaki primer OH gruplarının metakriloilklorürle esterleştirilmesiyle molce %16.7 verimle sentezlenmiştir. Amit monomerleri selüloz metakrilatla serbest radikal polimerizasyon metoduyla başlatıcı olarak 2-2’azobisisobütironitril (AIBN) kulalanılarak asetonitrilde aşılansmıştır. Selüloz, selüloz metakrilat ve aşısı kopolimerlerinin boya tutma ve boya absorpsiyon değerleri asidik olan alizarin sarısı ve bazik olan bromkresol yeşili ile belirlenmiş; nem, su ve metal tutma kapasiteleri ölçülmüştür. Metal

iyonu tutma değerleri için Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} kullanılmış ve aşılamaıyla tutma kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir [15].

Murakami M. ve arkadaşları 2007’de selülozu çözen ve akrilat grubu içeren iki çeşit iyonik sıvı kullanarak, geleneksel polimerleştirme metoduyla selüloz polimerlerini sentezlemişlerdir. Selüloz iyonik sıvıda çözülmüş ve polimerleşme AIBN başlatıcısıyla yapılmıştır. Polimerler IR, elementel analiz, TGA, ve DSC teknikleriyle karakterize edilmiştir [16].

Yiğitoğlu M. ve arkadaşları 2007’de sodyumkarboksimetilselloz zerine N-vinil-2-pirolidonu sulu ortamda AIBN başlatıcısıyla aşı kopolimerlerini sentezlemiş ve FT-IR, NMR, elementel analiz, DSC ve SEM (taramalı elektron mikroskopisi) yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Reaksiyonun aşılama etkinliği ve aşı kopolimerlerin aşılama yüzdelerini içeren aşılama parametreleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu parametreler üzerine zaman, sıcaklık, monomer ve başlatıcı konsantrasyonu gibi reaksiyon değişkenlerinin etkisi araştırılmış ve bu parametrelerin artışıyla aşılama yüzdesinin ve aşılama verimliliğinin artıp daha sonra azaldığı gözlemlenmiştir. Optimum sıcaklık 70°C ve polimerizasyon zamanı 4.3 saat olarak belirlenmiş, aşılama için aktivasyon enerjisi 10.5 kcal/mol olarak bulunmuştur [17].

Mu.Q ve Fang Y. 2008’de amin grupları ftaloil grupları tarafından korunan kitosanı N-izopropilakrilamit (NIPAAm) ile aşılayarak farklı sıcaklıklara duyarlı aşı kopolimer elde etmiş ve FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Ftaloil grubunun kaldırılması bağımsız amino asit gruplu kitosan-g-PNIPAAm kopolimerlerinin üretilmesini kolaylaştırmaktadır. Bu alışma aşılama derecesinin, monomer deşişimi ve tepkime süresiyle arttığını, başlatıcı deşişimi ve sıcaklıkla azaldığını ortaya koymuştur. Kitosana kıyaslandığında kitosan-g-PNIPAAm’nın daha hızlı bir ısıl bozulma gösterdiği görülmüş ve bunun sebebinin PNIPAAm zincirlerinin kitosanın kristal bölgelerine zarar vermesinden dolayı olduğu dşnlmştir. Ayrıca aşı kopolimerler suda geniş bir pH aralığında çözünerek, ısıya duyarlılık gösterdiği grlmştir [18].

elik M. 2006’da nişasta üzerine metakrilamiti sulu ortamda radikal başlatıcı olarak benzoil peroksit ile aşılamış ve aşılanan nişasta FT-IR, TGA, SEM ve XRD (X-ray difraksiyonu) ile karakterize edilmiştir. Aşılama zerine başlatıcı etkinliği, monomer, nişasta konsantrasyonu ve sıcaklık gibi etkenler araştırılmıştır. Optimum başlatıcı konsantrasyonu 2.10^{-3} mol/L olarak bulunmuş ve graflaşmanın sıcaklık ve

monomer konsantrasyon artışıyla arttığı gözlemlenmiştir. Monomer konsantrasyonu ve sıcaklık için optimum bir değer olmadığı bulunmuş ve aşırı kopolimerizasyonu için genel aktivasyon enerjisi elde edilmiştir. TGA termogramları nişastanın aşılama ile termal kararlılığının arttığını göstermiştir. SEM mikroyapıları aşılamadan sonra nişastanın granül yapısının devam etmediğini göstermiştir. Ayrıca nişasta aşırı kopolimerlerinin su ve nem tutma değerleri de araştırılmıştır [19].

Pourjavadi A. ve arkadaşları 2007’de sodyumkarboksimetilselüloz (NaCMC) üzerine poliakrilonitril (PAN) serikamonyumnitrat (CAN) başlatıcısıyla aşılanmış ve FT-IR ile karakterize etmişlerdir. CMC-g-PAN aşırı kopolimerleri NaOH ile hidrolize edilmiş, CMC-g-PAN nitril grupları alkali hidroliz sırasında hidrofilik karboksiamit ve karboksilat karışımına dönüştürülmüştür. Hidrojel şişme kapasitesini etkileyen CMC-g-PAN ilavesi, hidroliz zamanı, sıcaklık ve NaOH konsantrasyonu gibi parametrelerle maksimum şişmeye ulaşmak için uygun hale getirilmiştir. Çeşitli tuz çözeltilerinde absorbanstaki etkinliği ölçülmüş, hidrojellerin şişme değişimleri farklı pH aralığında gözlemlenmiş ve hidrolizlenmiş CMC-g-PAN aşırı kopolimerinin süperabsorbans oranlarıyla akıllı hidrojel olduğuna karar verilmiştir [20].

Pimphan V. ve Thothong P. 2006’da kasava nişastasının metilmetakrilat (MMA) ile aşırı kopolimerizasyonu serbest-radikal polimerizasyon yöntemiyle benzoilperoksit (BPO) başlatıcısıyla 80°C’de sentezlemişlerdir. Polimerin analizi FT-IR ve SEM teknikleriyle kanıtlanmıştır. Aşılamaya üzerine reaksiyon zamanının, monomerin ve başlatıcı miktarının etkisi araştırılmıştır. Aşılamaya için optimum şartların nişasta için 5 g, MMA için 5 g, BPO için 0.1 g olduğu ve reaksiyon zamanının 3 saat olduğu bulunmuştur. Bu şartların, %81.4 monomer dönüşümü, %54.3 MMA homopolimeri, %45.7 graftlaşma verimliliği, %37.2 graftlaşma oranı ve %95.54 ürün sağladığı tespit edilmiştir [21].

Chauhan G.S. ve arkadaşları 2005’te düşük maliyetli ve çevre dostu polimerik malzemeler geliştirmek için, sudan metal iyonlarını uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Bunun için selüloz üzerine benzoilperoksit başlatıcısıyla poli(glisidilmetakrilat); akrilonitril ile akrilamid ve akrilonitril ile akrilikasit komonomerleriyle aşırı kopolimerlerini sentezlemiş ve FT-IR ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir. Aşırı kopolimerlerin Fe^{+2} , Cu^{+2} ve Cr^{+6} metal iyonu tutma etkinliği ve seçiciliğini de araştırmışlardır [22].

Liu H. ve Hsieh Y. 2003’de süper ince lifli selüloz membranlarını metakrilik asit ile reaksiyona sokup metilmetakrilat, akrilamid ve *N*-izopropilakrilamid gibi vinil

monomerleriyle 70°C’de AIBN başlatıcısıyla aşırı kopolimerlerini sentezlemiş ve FT-IR, DSC, TGA ve SEM ile karakterize etmişlerdir [23].

Sabaa M.W. ve Mokhtar S.M. 2002’de dikarboksilli asit monomeri olan itakonik asidi, potasyum persülfat başlatıcısı kullanarak selüloz fiberleri üzerine aşılamış ve X-ışınları, IR yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Aşılama yüzdesine, sıcaklığın, başlatıcı ve monomer konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Aşılanmış fiberlerin bazik boya absorpsiyonu ve termal kararlılığı ölçülmüştür [24].

Çelik M. ve Saçak M. 2001’de nişastayı metilmetakrilat ile AIBN başlatıcısıyla 65–95°C aralığında aşılamış ve FT-IR, SEM ve termogravimetri yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Aşılama üzerine monomerin ve başlatıcı konsantrasyonunun etkisi ve nişastanın miktarı araştırılmıştır. Maksimum aşılama verimi, AIBN konsantrasyonu 2.10^{-3} mol/L olduğunda reaksiyonun aktivasyon enerjisi 89.42 kJ/mol olarak bulunmuştur. [25].

Flaque C. ve arkadaşları 2000’de değişik yüzdelere NaOH ile etkileştirilen selüloz üzerine vinilasetat ve metilakrilatı Ce(IV) iyonu başlatıcısıyla aşılamış ve sentezlenen polimerlerin biyodegradasyon şartlarını araştırmışlardır. Glukoz birimi içeren ve biyopolimer yapısında olan selüloz kolaylıkla biyodegrade olabileceğinden, selülozun aşılama ile biyodegradasyona karşı direncinin arttığı sonucuna varılmıştır [26].

Aggour Y.A. ve Abdel-Razik E.A. 1999’da etil selüloz üzerine allenoksi uçlu polioksietilen makromonomerlerinin AIBN başlatıcısıyla benzende aşırı kopolimerlerini sentezlemiş ve IR, intrinsik viskozite ölçümleriyle karakterize etmişlerdir. Aşılama yüzdesi, aşılama etkinliği ve ağırlık dönüşümü radikal başlatıcının, makromonomerlerin ve etil selülozun konsantrasyonu ile polimerizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Makromonomerin sterik engelden dolayı aşılama etkinliğinin düşük olduğu görülmüştür [27].

Bianchi E. ve arkadaşları 1998’de N,N-dimetilasetamid/LiCl homojen çözeltisinde selüloz-poliakrilonitril kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Sentez metodu, akriloyl klorürdeki çift bağları selüloza katmak için akriloyl klorürle selülozdaki OH grubunun ön reaksiyonuna dayanır. Sonra da başlatıcı olarak AIBN kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile asetonitrilde doymamış gruplara aşılanmıştır. Optimum aşılama şartları, monomer/başlatıcı ve monomer/doymamış grup oranları değişen reaksiyon sıcaklıklarıyla hesaplanmıştır. Ürünler, boyut ayırma kromatografisi, FT-IR ve ^{13}C -NMR teknikleri ile aydınlatılıp, uygun bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir [28].

Bojanic V. ve arkadaşları 1996'da soy metal iyonları adsorpsiyonu için uygun olan bazı yeni selüloz aşı kopolimerlerinin sentezini, selülozun kimyasal ve elektrokimyasal modifikasyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Selülozun akriloyl klorürle esterleştirilmesiyle yaklaşık %80 süstitüsyon verimine sahip selüloz akrilat elde edilmiştir. Bazı vinil monomerleri (4-vinilpiridin, 1-vinilimidazol, 1-vinil-2-pirolidinon ve 9-vinilkarbazol), serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle asetonitrilde selüloz akrilata aşılanmışır. 4-vinilpiridin ve 1-vinilimidazol ile elde edilen aşı kopolimerlerin metil iyodürle tuzu elde edilerek bu tuzların, değişik anyonları (ClO_4^- , CF_3COO^- , NO_3^- , p-TsO^- , BF_4^- , PF_6^-) bir destek elektrot üzerine taşınmasıyla oluşacak elektrokimyasal oksidasyonla ilgili çalışmalar yapılmıştır [29].

Billy M. ve arkadaşları 2010'da selüloz asetat üzerine metildietilenglikolmetakrilat (MDEGMA)'ı 2-bromoizobütirilbromür başlatıcısıyla siklopentanon çözücüsünde ATRP metoduyla daha esnek ve hidrofilik, farklı hidrofilik-hidrofobik dengeleri olan aşı kopolimerlerini elde etmişlerdir. Bu şartlar altında MDEGM homopolimerizasyonunun Hanns Fischer'in radikal devamlılığı olan kinetik modellemesine uyduğu gözlenmiştir. Daha sonra ATRP aşılması ATRP başlatıcı grup sayıları farklı iki değişik selüloz asetat, makrobaşlatıcı açısından araştırılmıştır. Bu durumda nano yapıları farklı iki aşı kopolimer elde edilmiştir. Bunlardan biri kısa aşı kopolimerler iken, diğeri aynı ağırlık kesrine sahip daha uzun aşı kopolimerlerdir. Aşı polimerlerinin morfolojisi daha sonra X ışını saçılım metoduyla incelenmiş ve faz ayrımının poli(MDEGMA) aşılarının sayı ve uzunluğuna bağlı olduğu bulunmuştur. Sonuçta bu selüloz asetat kopolimerlerinin zar uygulamalarında kullanılabilecek güçlü filmleri oluşturulmuştur [31].

Chun-xiang L. ve arkadaşları 2009'da iyonik bir sıvı olan 1-allil-3-metilimidazolyum klorür (BMIMCl) ortamında ATRP yöntemiyle, selüloz aşı poli(metilmetakrilat) kopolimerlerini kataliz sistem olarak 2-2'bipiridin (bpy) ve CuBr ortamında elde etmişlerdir. Makrobaşlatıcı olarak selüloz kloroasetat, selülozun kloroasetil klorür ile katalizör olmaksızın BMIMCl içinde direkt asetilasyonu ile sentezlenmiştir. Kopolimerleşme BMIMCl içinde homopolimer yan ürünü olmaksızın yapılmıştır. İyonik sıvı kullanıldığında polimerler, katalizörlerden kolayca ayrılmışlardır. Aşılanan polimerler $^1\text{H-NMR}$, GPC ve AFM (atomik kuvvet mikroskopisi) teknikleriyle karakterize edilmiştir. AFM'de elde edilen bulgulara göre çözelti içindeki selüloz aşılı kopolimer birleşerek küreyi andıran bir polimer yapısı oluşturmaktadırlar [32].

Glaied O. ve arkadaşları 2009'da selüloz lifleri üzerine sulu ortamda ATRP yoluyla katyonik poli[2-(metakriloiloksi)etil]-trimetilamonyumklorürün (PMeDMA) aşırı kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Selüloz yüzeyindeki hidroksil gruplarına ATRP için verimli bir başlatıcı olarak bilinen 2-bromoizobütilbromür başlatıcısı bağlanarak, selüloz makrobaşlatıcısı sentezlenmiştir. Elde edilen lif/PMeDMA kompleksini kızılötesi, SEM ve XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) teknikleriyle karakterize edilmiş ve polimerleşmenin selüloz yüzeyinde olduğuna dair delillere ulaşılmıştır. Polimerleri daha iyi tanımlayabilmek amacıyla karışıma farklı başlatıcılar eklenip daha sonra geri alınmış ve SEC (boyut eleme kromatografisi) ile bu heterojen ortamdaki polimerleşmenin kontrollü olduğu kanıtlanmıştır. Sonuçta katyonik PMeDMA aşılmasıyla modifiye edilmiş selülozun daha iyi mekanik özellikler sergilediği gösterilmiştir [33].

Meng T. ve arkadaşları 2009'da oda sıcaklığında iyonik bir sıvı olan 1-alil-3-metilimidazolyumklorür (AMIMCl) içinde, katalizör ve koruyucu kimyasal kullanmadan, bir makrobaşlatıcı olan 2-bromoizobütilat ile selülozun direkt asetilasyonu ile ATRP yöntemiyle metilmetakrilat ve stirenin aşırı kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen selüloz aşırı kopolimerler FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve GPC teknikleri ile karakterize edilmiştir. TEM ve statik ve dinamik lazer saçınımı ölçümleriyle çözeltideki selüloz aşırı kopolimerlerin kendi kendine toplanabildiği ve böylece küre benzeri şekle sahip bir polimer yapısı oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır [34].

Yan Q. ve arkadaşları 2008'de selüloz-g-poli(*N,N*-dimetilaminoetilmetakrilat)-g-poli(ϵ -kaprolakton) (EC-g-PDMAEMA-g-PCL) halka açılma ve ATRP yöntemini kullanarak aşırı kopolimerlerdir. Diğer fırça kopolimerlerden farklı olarak (EC-g-PDMAEMA-g-PCL) fırça kopolimerleri kendine has fizikokimyasal özellikler göstermekte ve multifonksiyonel yapı sergilemektedirler. Bu biyoyumlu kopolimerler su içinde miseller oluşturmuş ve pH değiştirildiğinde miseller daha fazla birbirleriyle birleşmişlerdir. Sonuçta bu miseller sulu ortamlarda kontrollü ilaç salınımı için mükemmel ilaç nanotaşıyıcıları olarak kullanılabilirler. Kopolimerlerin kristallikleri ve kristal morfolojileri, yan zincirlerin uzunlukları değiştirilerek kontrol edilebileceği sonucuna varılmıştır [35].

Yi J. ve arkadaşları 2009'da ATRP yöntemiyle selüloz nanokristaller-g-(*N,N*-dimetilaminoetilmetakrilat) (CNC-g-PDMAEMA) sıcaklığa bağlı kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Aşırı kopolimerler FT-IR, TGA, GPC teknikleriyle karakterize edilmiştir. AFM karakterizasyonundan selüloz nanokristallerin genişliği 10–40 nm ve uzunluğu

100–400 nm olarak bulunmuştur. Aşı kopolimerlerin sıvı-kristal oranları POM (polarize optik mikroskopisi) ile araştırılmıştır. Aşı kopolimerlerin liyotropik bir durum sergilediği görülmüş ve kopolimer zincirlerinin sıcaklığa bağlı değişimi araştırılmıştır [36].

Xu Q. ve arkadaşları 2008’de selüloz nanokristallerinden azo polimer aşılama yoluyla hem çözücü içinde hem de ısıtma işlemi sırasında sıvı kristal davranışı gösterebilen farklı bir amfoterik polimer sentezlemişlerdir. Süzgeç kağıdının asitle hidrolizi yoluyla hazırlanan selüloz nanokristaller AFM ile tanımlanmıştır. Sıvı kristal polimerleri poli{6-[4-(4-metoksifenilazo)fenoksi]hekzimetakrilat} (PMAZO), selüloz nanokristallerinden ATRP ile başarıyla aşılammıştır. PMAZO aşılı nanokristallerin yapısı FT-IR ve ısı özellikleri TGA yöntemiyle araştırılmış; faz yapısı ve geçişleri ise DSC ve POM ile incelenmiştir. Deney sonuçları PMAZO aşılı selüloz nanokristallerinin sıvı kristal oluşumunun iki tipi olan termotropik ve liyotropik özelliklerin her ikisini de sergilediği görülmüştür [37].

Bhut B.V. ve arkadaşları 2008’de selüloz üzerine poli(2-dimetilaminoetilmetakrilat)ı ATRP yöntemiyle aşılammışlardır. Yüzey topografyası, modifikasyonun bir sonucu olarak membran gözenek morfolojisi ve kimyasal fonksiyonlardaki değişimler ATR-FTIR (zayıflatılmış toplam yansıma-kızılötesi spektrofotometresi), AFM ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bovin serum albumin aşı kopolimerin protein bağlama kapasitelerini değerlendirmek için kullanılmış ve zamanla aşılamanın arttığı sonucuna varılmıştır [38].

Yan L. ve Tao W. 2008’de selülozun aşı kopolimerini homojen ortamda N,N-dimetil akrilamit (DMA) ile ATRP yöntemiyle sentezlemişlerdir. İlk önce selüloz N,N-dimetilaseta mit/LiCl sisteminde çözülmüş ve 2-bromoizobutirilbromit (BiBB) ile Cell-BiB makrobaşılatıcısı oluşturulmuştur. Sonra DMA, Cell-BiB varlığında DMSO’da homojen ortamda selüloz zincirine polimerleştirilmiştir. FT-IR, NMR ve GPC ölçümleri Cell-PDMA aşı kopolimerinin oluştuğunu göstermiştir. Protein adsorpsiyon çalışmaları Cell-PDMA olarak hazırlanan modifiye edilmiş selüloz membranlarının iyi bir protein adsorpsiyon direnci gösterdiğini kanıtlamıştır [39].

Sui X. ve arkadaşları 2008’de selüloz-g-poli(N,N-dimetilamino-2-etilmetakrilat) (cellulose-g-PDMAEMA) aşı kopolimerini ATRP yöntemiyle sentezlemişlerdir. Oda şartlarında iyonik bir sıvı olan 1-alil-3-metilimidazolyumklorür içinde selülozun, 2-brom propionilbromür ile doğrudan asetilasyonu sonucunda makrobaşılatıcı elde edilmiştir.

DMAEMA'nın CuBr/PMDETA (pentametildietilentriamin) katalizörlüğünde ve DMF çözücüsünde homopolimer yan ürünü olmaksızın ATRP işlemine tabi tutulmasıyla kopolimerler elde edilmiştir. Aşılana kopolimerler ¹H-NMR, FT-IR ve TGA ile karakterize edilmiş ve sonuçlar PDMAEMA'nın selüloza kovalent bağla bağlandığını kanıtlamıştır. Ayrıca suda selüloz aşılı PDMAEMA farklı derişim, sıcaklık ve pH değerlerinde UV, TEM, AFM ve DLS (Dinamik ışık saçılımı) metodlarıyla incelenmiştir. Kopolimerlerin pH ve sıcaklığa karşı PDMAEMA'dan beklenen özelliklere benzer özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmadaki yöntemin polisakkaritlerin çeşitli biyomalzemelerin hazırlanmasında da kullanılabileceği düşünülmektedir [40].

Kang H. ve arkadaşları 2008'de etilselüloz-g-poli(2-hidroksietilmetakrilat)'ı (EC-g-PHEMA) metanolde ATRP yoluyla sentezleyip, GPC ve ¹H-NMR ile karakterize etmişlerdir. Kinetik çalışma polimerleşmenin kontrol edilebilir olduğunu göstermiş ve (EC-g-PHEMA) su içinde miseller halinde toplanmıştır. Misellerin morfolojisi DLS ve TEM ile belirlenmiş ve oluşumu tartışılmıştır [41].

Kang H. ve arkadaşları 2006'da etilselüloz-g-poli(akrilikasit) (EC-g-PAA) ve etilselüloz-g-tersiyerbütillakrilat (EC-g-PtBA) kopolimerlerini ATRP metoduyla sentezlemişlerdir. 2-bromoizobütirilbromür başlatıcısıyla etilselülozdaki hidroksil gruplarının esterleştirilmesiyle etilselüloz makrobaşlatıcısı ile EC-g-PAA ve EC-g-PtBA aş kopolimerleri sentezlenip; FT-IR, ¹H-NMR ve GPC yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Aş kopolimerlerin molekül ağırlığı polimerleşmeyle artmış ve polidispersitesi düşmüştür. Bu çalışma polimerleşmenin birinci dereceden kinetiğe sahip olduğunu göstermiştir [42].

Vlcek P. ve arkadaşları 2006'da selülozdiasetatı (CDA) 2-bromoizobütirilbromür (BriBr) veya dikloroasetilklorür (ClAcCl) ile asetilleyerek ATRP yöntemi için makrobaşlatıcı (farklı reaksiyon şartlarında, fonksiyonelliği farklı olan) oluşturmuşlar ve bununla stiren (St), MMA ve bütillakrilatın (BuA) aş kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Poli(CDA-g-St) ve poli(CDA-g-MMA), BuA polimerinin makrobaşlatıcısı olarak kullanılmış ve sonuçta; poli[CDA-g-(St-b-BuA)] ve poli[CDA-g-(MMA-b-BuA)] diblok aş kopolimeri elde edilmiştir. Böylece farklı aş kopolimer makrobaşlatıcıları ve farklı monomerlerle aş kopolimerlerinin uzunluklarının ve yoğunluklarının değiştirilebileceği gösterilmiştir [43].

Shen D., ve arkadaşları 2006'da etilselüloz (EC) üzerine polistirenin aşırı kopolimerini ATRP yöntemiyle sentezlemiş ve aşırı kopolimerin misel özelliklerini dinamik ışık saçılımı (DLS), AFM ve TEM kullanarak karakterize etmişlerdir. Konsantrasyonunun artması ile miseller de artmıştır. TEM ve AFM görüntüleri misellerin küre şeklinde olduğunu ve çekirdek-kabuk yapısı gösterdiğini ortaya koymuştur. Makrobaşılatıcının hepsi harcanmış, aşırı kopolimerlerinin molekül ağırlığı artmış ve polidispersite düşmüştür. Kinetik çalışma polimerizasyonun birinci dereceden olduğunu göstermiştir [44].

Coşkun M. ve Temüz M.M. 2005'te, toz selüloz üzerine stiren, metil metakrilat, metakrilamit ve akrilomorfolini ATRP yöntemiyle aşılamışlardır. Makrobaşılatıcı olarak selülozklorasetatı, toz selülozdeki primer alkol OH grubuyla klorasetilklorürün reaksiyonuyla hazırlamışlardır. CuBr ve 1,2-dipiperidinoetanı geçiş metal bileşiği ve katalizör olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlar FT-IR ve selülozklorasetattaki ağırlık artışıyla takip edilmiştir. Selülozun, makrobaşılatıcının ve aşırı kopolimerlerinin boya tutma ve boya absorpsiyon değerleri asidik olan alizarin sarısı ve bazik olan bromkresol yeşili ile belirlenmiş; nem, su ve boya tutma kapasiteleri ve termal kararlılıkları ölçülmüştür [45].

Shen D. ve arkadaşları 2005'te etil selülozun aşırı kopolimerlerini polistiren ve polimetilmetakrilatla ATRP yöntemiyle sentezlemişlerdir. Etil selülozdeki OH gruplarıyla etkili bir ATRP başlatıcısı olarak bilinen 2-bromoizobütirilbromür etkileştirilmiştir. Sonuçta fonksiyonelleşmiş etil selüloz, kataliz sistem olarak CuBr/N,N,N',N'',N'''-penta metildietilentriaminle toluende ATRP makrobaşılatıcısı olarak sentezlenmiştir. Makrobaşılatıcının aşırı kopolimerlerinin molekül ağırlığı artmış ve polidispersitesi azalmıştır. Kinetik çalışma polimerizasyonun ilk dakikalarda olduğunu göstermektedir. Aşırı kopolimerler LLS (lazer ışık saçılması) metoduyla karakterize edilip, AFM ile onaylanmıştır [46].

Liu P. ve Su Z. 2005'te ilk defa nişasta ile N-bütül akrilatı (BA) toluende katalizör olarak 1,10-fenantrolin ve Cu(I)Br varlığında ATRP yöntemini kullanarak, nişasta-g-PBA makrobaşılatıcısını sentezlemiş ve FT-IR, XRD teknikleriyle karakterize etmişlerdir. 5 saatlik bir polimerleşme süresinden sonra elementel analiz sonuçlarından yapılan aşırı parametre hesaplarına göre monomer dönüşüm (%C) ve aşılama yüzdelarını sırasıyla %9.9 ve %21.3 olarak bulmuşlardır. Aşırı polimerizasyonları kontrollü-yaşayan polimerizasyonun karakteristiklerini göstermiş ve Tg -48.6°C olarak bulunmuştur [47].

Shen D. ve Huang Y. 2004'de selülozdiasetat (CDA) üzerine polimetilmetakrilat (PMMA) aşı kopolimerini ATRP yöntemiyle sentezlemiş ve $^1\text{H-NMR}$, GPC ile karakterize etmişlerdir. CDA'da bulunan OH grupları ATRP için etkili bir başlatıcı olduğu bilinen 2-bromizobütirilbromür ile tepkimeye girmiş ve fonksiyonel CDA makrobaşlatıcı olarak, MMA aşı kopolimerinde kullanılmıştır. Polimerizasyon 70°C 'nin altında ve N,N,N',N'',N''-penta metildietilentriamin/CuBr/1,4-dioksan sisteminde yapılmıştır. Makrobaşlatıcının hepsi harcanmış, molekül ağırlığı artmış ve polidispersite düşmüştür. Kinetik çalışma polimerizasyonun birinci dereceden olduğunu göstermiştir [48].

Gupta K.C. ve Sahoo S. 2000'lerde selüloz üzerine akrilonitril ve metilakrilat [49], akrilonitril ve etil metakrilat [50], akrilonitril ve metilmetakrilat [51] karışımlarının aşı kopolimerlerini, $25-30^\circ\text{C}$ 'de asidik ortamda Ce(IV) iyonlarının varlığında sentezlemişlerdir. Aşı kopolimerizasyonunun, reaksiyon zamanı ve komonomerlerin molaritesinin artışıyla arttığı görülmüştür. Farklı bileşimlerle aşılınmış selülozun, ayrı ayrı bileşimlerle aşılınmış selüloze göre daha çok aşılamaya girdiği görülmüş, bunun sebebinin de komonomerlerin sinerjik etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Aşılama üzerine reaksiyon zamanının, monomer ve Ce(IV) iyon başlatıcısının konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen aşı kopolimerler FT-IR ve elementel analizle karakterize edilmiş, Mayo-Lewis yöntemi ile reaktivite oranlarına bakılmıştır. Sırasıyla $r_{\text{akrilonitril}}:1.45$ ve $r_{\text{metilakrilat}}:0.45$ [49], $r_{\text{akrilonitril}}:0.68$ ve $r_{\text{etilmetakrilat}}:1.15$ [50] ve $r_{\text{akrilonitril}}:0.74$ ve $r_{\text{metilmetakrilat}}:1.03$ [51] olarak bulunmuştur.

Jantas R. ve arkadaşları 2007'de nişastayı, N,N-dimetilasetamit/%5 LiCl çözücü sisteminde ve piridinin katalizörlüğünde klorasetilklorür kullanılarak klorasetat gruplarıyla fonksiyonelleştirmişlerdir. Fonksiyonelleştirilmiş nişastayla salisilik asidin klorasetatla reaksiyonu, salisilik asidin Na tuzuyla yapılmıştır. Klorasetillenmiş nişasta ile nişasta-salisilik asidin yapıları FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarıyla belirlenmiştir. Klorasetillenmiş nişastanın anhidroglukoz birimi başına değişim derecesi klor içeriği kullanılarak hesaplandığında, klorasetilklorürün nişastaya oranına bağlı olarak 0.52-2.34 aralığında çıkmıştır. Heterojen fazda salisilikasit ilaveli nişasta polimerinin hidrolizinin; tabletlerden sodyum salisilatın salınımının, ortamın pH değerine ve polimerin hidrofilik karakterine bağlı olduğunu göstermiştir [58].

Siemion P. ve arkadaşları 2006'da patates nişastasını tiyosemikarbazit ile mikrodalga ve konveksiyon (akışkanların hareketiyle sağlanan ısı iletim çeşidi) ile

ısıttıkları zaman reaksiyon vermiştir. İlk önce hidrazotiyoamid oluşturulmuş ve sonrasında hidrazotiyoamid nişastayla tepkimeye girerek o-hidrazotiyoamid ve hidrazinonişastaizotiyosiyanata dönüştüğü TGA, DSC, FT-IR, TEM, elementel analiz ve α -amiloz ile ispatlanmıştır. Mikrodalgayla ısıtmada, reaksiyon karışımında konveksiyona nazaran daha fazla bir dönüşüm görülmüştür. Reaksiyon ürünlerinin başlangıçtaki nişastaya oranla α -amiloza daha az duyarlı olduğu tespit edilmiştir [59].

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spektrometresi (Fırat Üniversitesi, Elazığ).
- ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları için Bruker marka 400 MHz ^1H ve ^{13}C -NMR spektrometreleri (Fırat Üniversitesi, Elazığ) kullanıldı.
- Element analizleri için (Fırat Üniversitesi) Leco CHNS-932 Microelemental Analiz Cihazı (Fırat Üniversitesi, Elazığ).
- Tartımlar için Elektronik Terazı: Chyo J.L. 180 model.
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Tutulan metal miktarının tespiti için; Perkin Elmer A Analyst 400 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Fırat Üniversitesi, Kimya Müh., Elazığ).
- Yarıiletken özellik gösteren polimerlerin optiksel özelliklerini belirlemek için; UV-Vis Shimadzu 3600 marka UV-spektrofotometresi (Fırat Üniversitesi, Fizik Bölümü, Elazığ).
- Kurutma işlemi için Elektro-Mag M50 model etüv ve Nüve-ev 018 model vakumlu etüv.
- Karıştırma için Wise Stir MSH-207 marka manyetik karıştırıcı
- Çözücülerı uzaklaştırmak için Büchi B-490 marka evaporatör.
- Polimerizasyon için; termostatlı yağ banyosu, özel tüp ve balonlar.
- Cam malzeme olarak; altı düz özel polimer tüpleri, çeşitli hacimlerde iki veya üç ağızlı rodajlı reaksiyon balonları, adi destilasyon düzeneği, geri soğutucu, damlatma hunisi, ayırma hunisi, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, deney tüpü, baget, pipet, damlalık, adi ve mavi bant süzgeç kağıdı, küçük numune şişeleri

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Reaktifler : Toz selüloz sırasıyla; seyreltik NaOH, su, seyreltik CH_3COOH , su, deiyonize su, etanol ve asetonda yıkanarak kurutuldu.

Potasyum tersiyerbütoksit, metakriloilklorür, akroloilklorür, klorasetilklorür, 4-nitro anilin, sikloheksilamin, trietilamin [(Et)₃N] olduğu gibi kullanıldı.

Metal iyonu için Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Cr(NO₃)₃ metal stok çözeltileri olduğu gibi kullanıldı.

Monomerler : Metilmetakrilat, diallilamin, 4-vinilpiridin, akrilamit, metakrilamit, diasetonakrilamit ticari olarak satın alındı; N-(4-nitrofenil)akrilamit ve N-sikloheksilakrilamit monomerleri laboratuvarında sentezlendi.

Çözücüler : N,N-dimetilformamit, kloroform, asetonitril, aseton, dietileter, tetrahidrofuran gibi çözücüler, metalik Na, CaCl₂, MgSO₄, P₂O₅ gibi kurutucular yardımıyla uygun yöntemlerle saflaştırıldı. Çöktürme ve yıkama işleminde kullanılan metanol, etanol, aseton, dietileter çözücüler olduğu gibi kullanıldı.

NMR çözücüsü olarak döteryumlu dimetilsülfoksit ve döteryumlu aseton; IR çekiminde katılar için KBr, sıvılar için ise NaCl pencere olduğu gibi kullanıldı.

Kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich veya Fluka markalıdır.

Kurutucular : Magnezyum Sülfat (MgSO₄), Kalsiyum Klorür (CaCl₂).

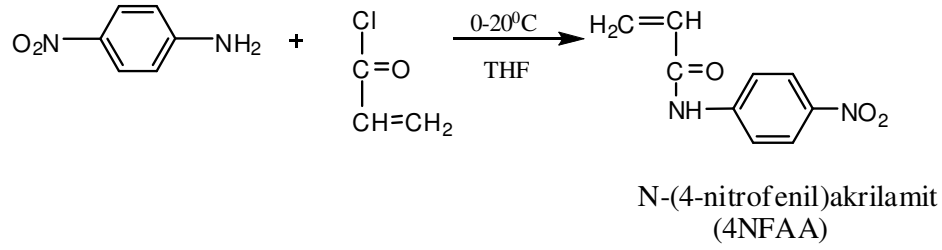
Katalizör Sistem : CuCl ve 2,2'-bipiridin

İnert Gaz : Argon gazı.

2.3. N-(4-nitrofenil)akrilamit Monomerinin Sentezi

0.1 mol 4-nitroanilin 100 ml mutlak THF'de çözülerek 0.1 mol (Et)₃N ile birlikte reaksiyon balonuna konuldu. Damlatma hunisinde 0.12 mol akriloilklorür 10 ml mutlak THF'de çözülerek, buz banyosunda sürekli karıştırılan reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyona, 1 saat buz banyosunda, 12 saat oda sıcaklığında karıştırılarak devam edildi.

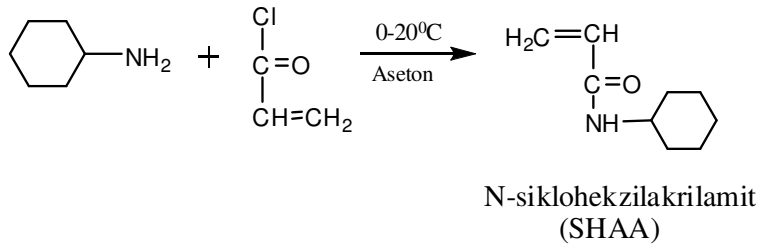
Oluşan amin tuzu süzülerek ayrıldı. Ortamdaki THF evaporatörle uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan karışım buzlu suda çöktürülüp, kloroformda kristallendirildi ve oluşan ürün vakum altında kurutuldu (Verim %65). Monomerin sentez reaksiyonu Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. 4NFAA monomerinin sentezi

2.4. N-sikloheksilakrilamit Monomerinin Sentezi

N-sikloheksilakrilamit monomeri literatüre uygun olarak sentezlendi [52,53]. 0.1 mol sikloheksilamin saf asetonunda çözülerek 0.1 mol (Et)₃N ilavesiyle reaksiyon balonuna sürekli karıştırılarak konuldu. Damlatma hunisinden aseton ile seyreltilmiş 0.12 mol akriloilklorür damla damla ilave edildi. Reaksiyona, 1 saat buz banyosunda, 12 saat oda sıcaklığında karıştırılarak devam edildi. Oluşan ürün tuzdan uzaklaştırılarak buzlu suda çöktürüldü ve saflaştırılmak amacıyla bu işlem 2 kere yapıldı, vakum altında kurutuldu (Verim % 85). Monomerin sentez reaksiyonu Şekil 2.2.'de verilmiştir.



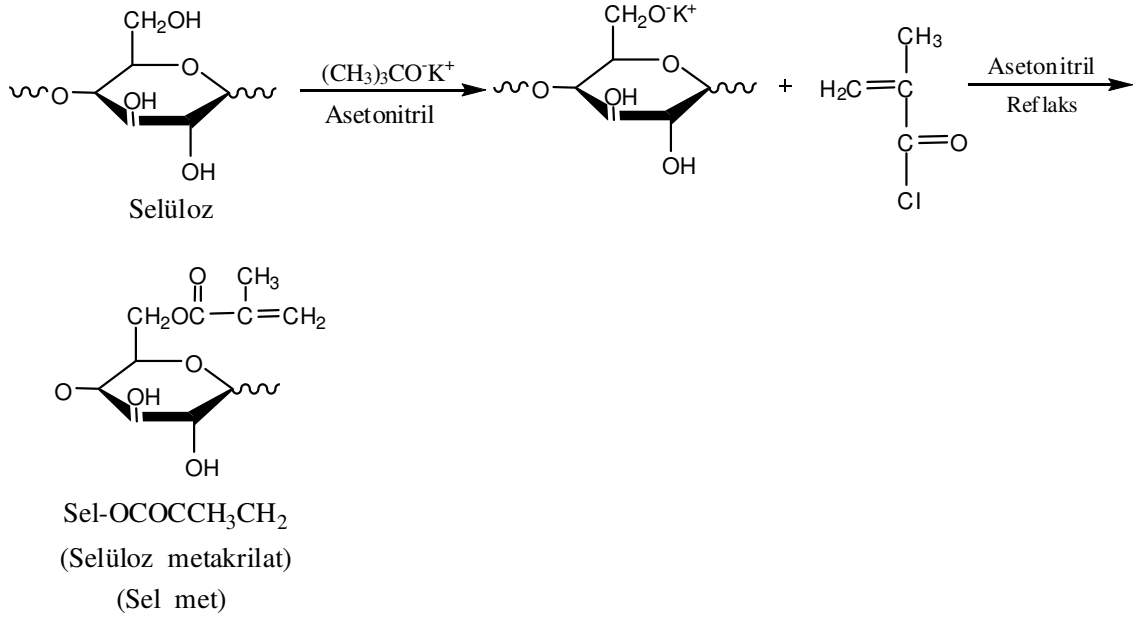
Şekil 2.2. SHAA monomerinin sentezi

2.5. Selülozun Geleneksel Radikalik Yolla Aşılması

2.5.1. Selüloz metakrilat'ın (Sel met) Sentezi

Sel met literatüre uygun olarak sentezlendi [12,15]. 0.024 mol toz selüloz 50 ml mutlak asetonitril ile reaksiyon balonunda oda sıcaklığında bir gece bekletilerek şişmesi sağlandı. Şişen selüloz üzerine 50 ml mutlak asetonitrilde çözülmüş 0.07 mol potasyum tersiyer bütoksit ilave edildi. Reaksiyon sürekli karıştırılarak oda sıcaklığında 4 saat

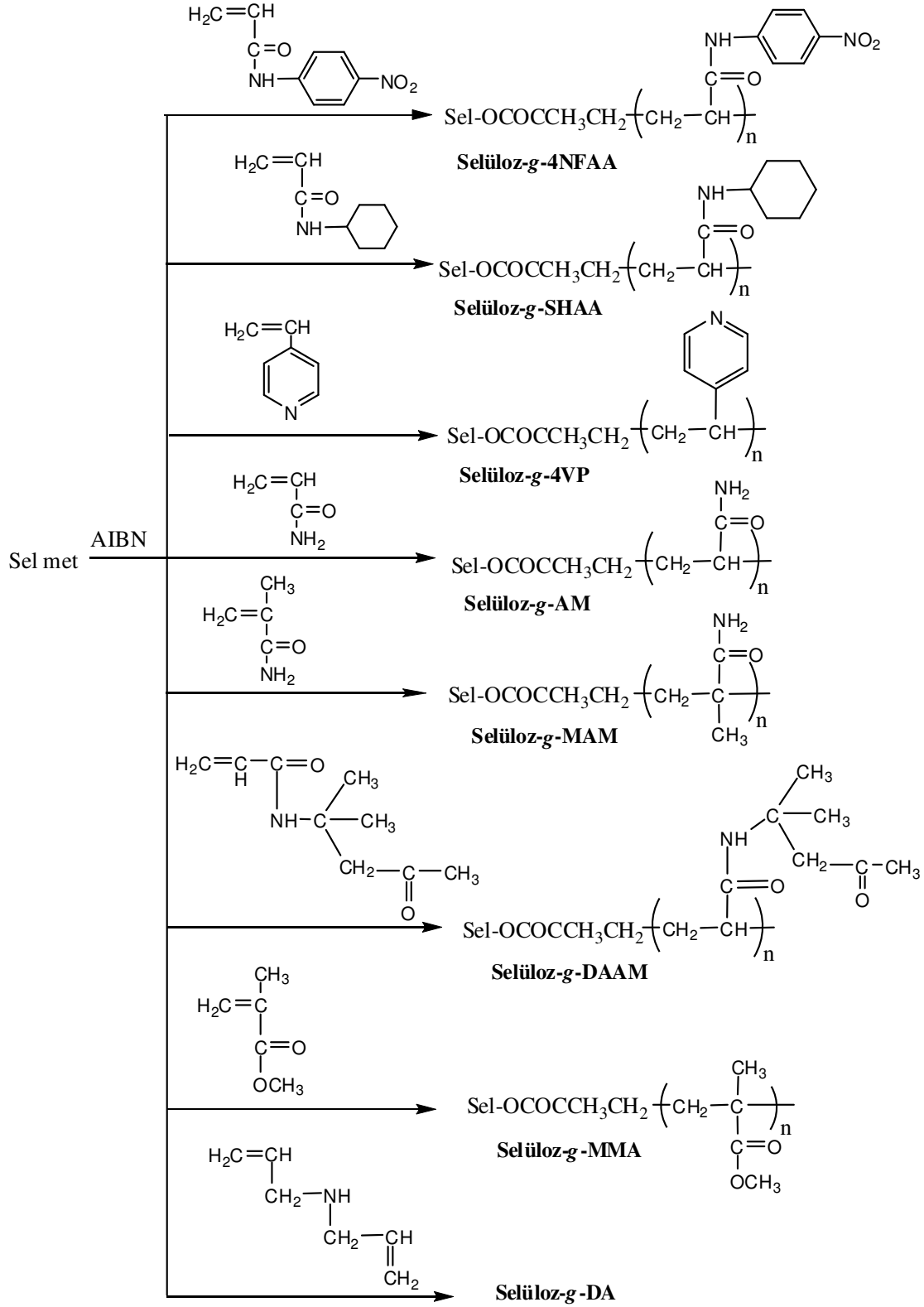
sürdürüldü. 50 ml mutlak asetonitrilde çözünmüş 0.2 mol metakriloilklorür, oda sıcaklığında sürekli karıştırılan reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat reflaks yapılarak tamamlandı. Süzülen çökelek; tuz ve safsızlıktan uzaklaştırmak amacıyla sırasıyla su, etanol, aseton ve dietileter ile yıkandı ve ürün etüvde kurutuldu. Ürünün sentez reaksiyonu Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Sel met’in sentezi

2.5.2. Sel met'in Monomerlerle Aşılması

1 gr sel met, monomer olarak, yaklaşık 5 gr sentezlenen 4NFAA ve SHAA monomerleri, 4-vinilpiridin (4VP), akrilamit (AM), metakrilamit (MAM), diasetonakrilamit (DAAM), metilmetakrilat (MMA) ve diallilamin (DA) ticari monomerleriyle başlatıcı olarak monomerin ağırlıkça %1’i AIBN ve çözücü olarak 50 ml mutlak asetonitrille birlikte argon gazı geçirildikten sonra, 24 saatte 70°C’de sürekli karıştırılarak aşılama yapıldı. Karışım soğutulup süzildükten sonra sırasıyla N,N-dimetil formamit, su, etanol, asetonitril, aseton ve dietileterle yıkanıp, etüvde kurutuldu. Aşı kopolimerler ve eldesi Şekil 2.4’de verilmiştir.

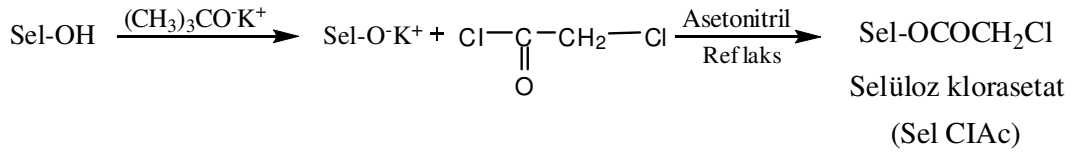


Şekil 2.4. Sel met'in aşı kopolimerlerinin sentezi

2.6. Selülozun Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Yoluyla Aşılması

2.6.1. Selülozklorasetat (Sel ClAc) Başlatıcısının Sentezi

Sel ClAc literatüre uygun olarak sentezlendi [12,45]. 0.024 mol toz selüloz (Sel-OH) ile 50 ml asetonitril, reaksiyon balonunda oda sıcaklığında bir gece bekletilerek şişmesi sağlandı. Şişen selüloz üzerine 50 ml asetonitrilde çözülmüş 0.07 mol potasyum tersiyer bütoksit ilave edildi ve oda sıcaklığında 4 saat sürekli karıştırıldı. 50 ml mutlak asetonitrilde çözülmüş 0.2 mol klorasetilklorür, oda sıcaklığında karıştırılan reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon, 24 saat reflaks yapılarak tamamlandı. Süzülen çökelek tuz ve safsızlıktan uzaklaştırmak amacıyla sırasıyla su, etanol, aseton ve dietileterde yıkandı ve ürün etüvde kurutuldu. Makrobaşlatıcısının sentezi ve yapısı Şekil 2.5’de verilmiştir.



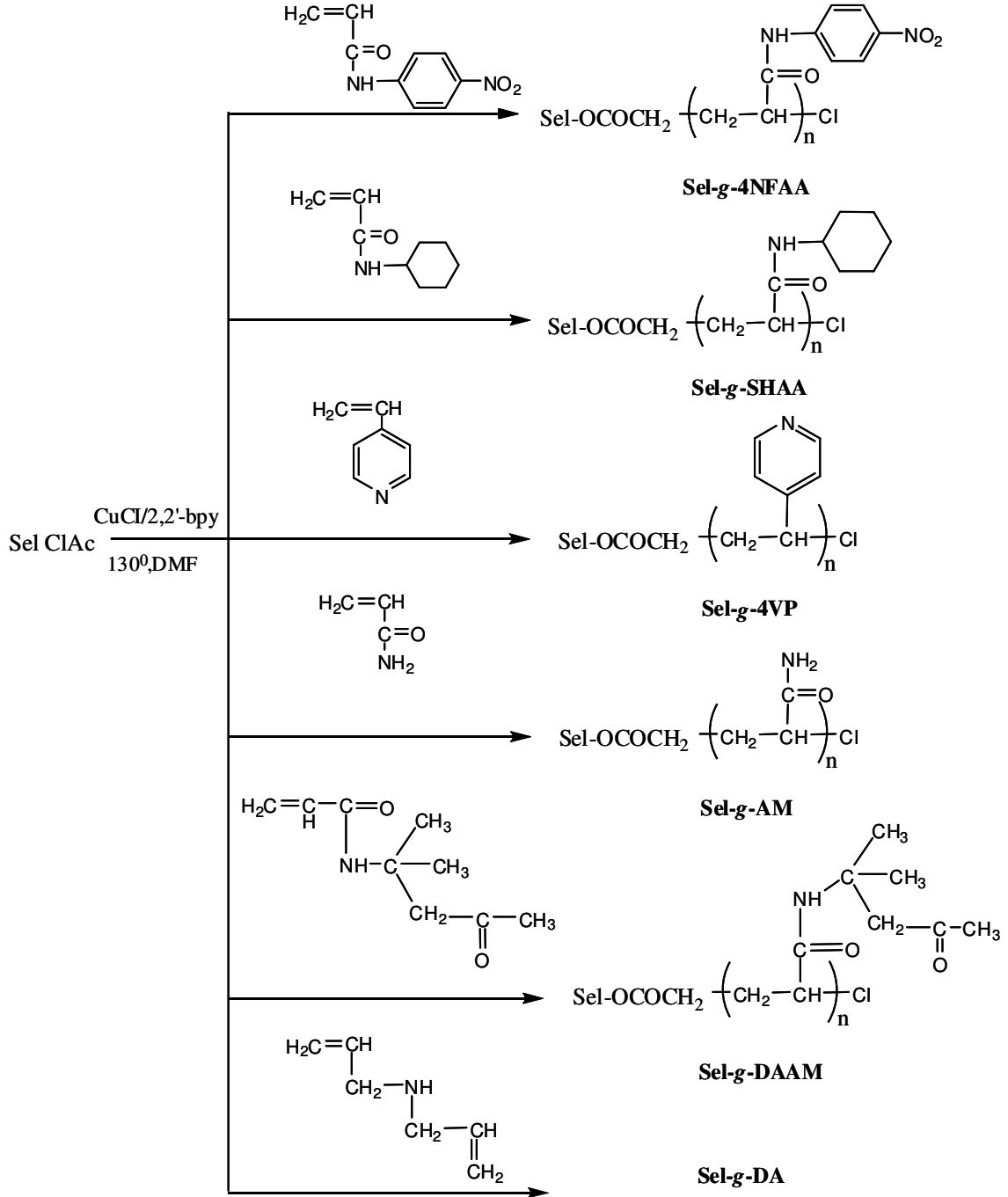
Şekil 2.5. Sel ClAc makrobaşlatıcısının sentezi

2.6.2. Sel ClAc'ın Monomerlerle Aşılması

Aşı polimerizasyon için madde miktarları; Sel ClAc (mol olarak Cl içeriği esas alınarak), CuCl/2,2'-bipiridin/monomer için mol oranları sırasıyla 1:1:3:60 olacak şekilde alındı. Monomer olarak, sentezlenen 4NFAA ve SHAA monomerleri ile 4-vinilpiridin (4VP), akrilamit (AM), diasetonakrilamit (DAAM) ve diallilamin (DA) ticari monomerleri kullanıldı.

Polimer tüpünde istenen miktarda CuCl/2,2'-bipiridin katalizör sistemi 1ml DMF ile argon gazından bir süre geçirildi ve üzerine Sel ClAc başlatıcısı eklenip 10 dak daha argondan geçirilip; monomerle birlikte 10 ml DMF çözücüsü ilave edildi. Karışımdan yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirildikten sonra polimer tüpünün ağzı sıkıca kapatılıp; yağ banyosunda 130°C’de 24 saat sürekli karıştırılarak aşılama tamamlandı. Karışım soğutulup süzüldükten sonra çökelek; DMF, asetonitril, kloroform, su+etanol+HCl

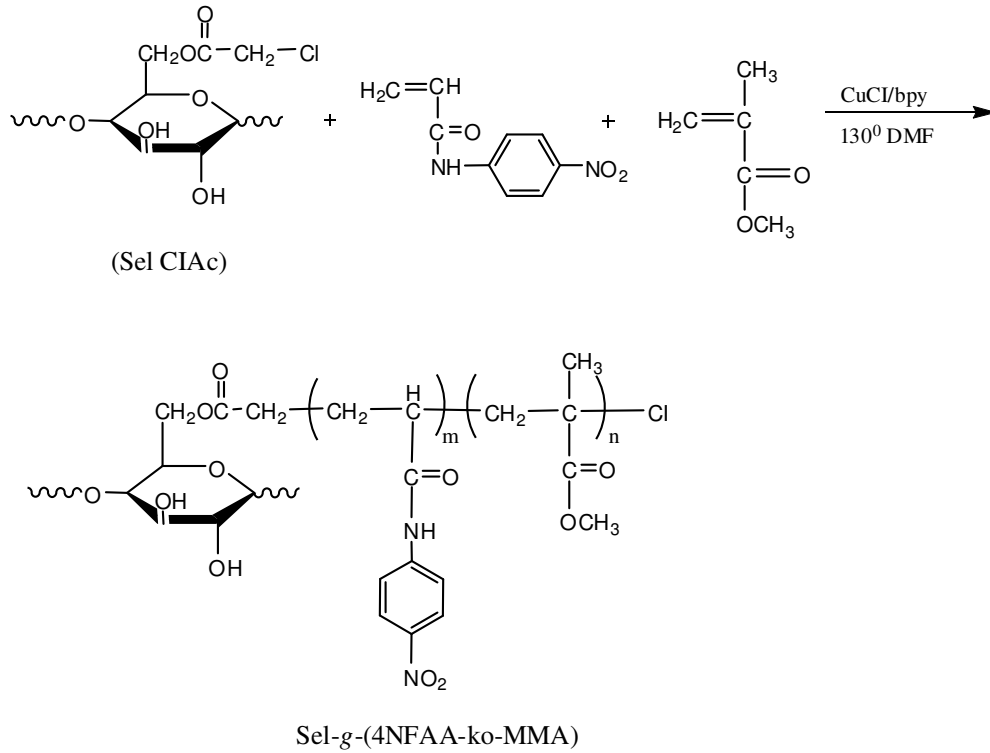
karışımı, su, alkol, aseton ve dietileterde yıkanıp kurutuldu. ATRP yöntemiyle sentezlenen aşı kopolimerler ve oluşum mekanizması Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6. Sel ClAc’in aşı kopolimerlerinin sentezi

2.6.3. Sel ClAc'ın Değişik Oranlarda 4NFAA/MMA Monomer ve Karışımlarıyla Aşılması

Aşı kopolimerlerinde monomer reaktivite oranını belirlemek için yapılan, değişik oranlarda monomer karışımı içeren aşı kopolimerlerin eldesi Bölüm 2.6.2'deki prosedüre uygun şekilde, %15'den düşük dönüşümde yapıldı. Şekil 2.7'de aşı kopolimerizasyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) 'nın aşı kopolimer serisinin sentezi

Polimerizasyon tüplerinin her birine makrobaşılatıcı olarak Sel ClAc, katalizör olarak CuCl/2,2'-bipiridin/monomer karışımı için mol oranları sırasıyla 1:1:3:60 olacak şekilde alınıp argon gazından geçirildi. Toplam molce 60 olan monomer karışımlarındaki 4NFAA ve MMA monomerleri sırasıyla 85:15, 70:30, 50:50, 60:40, 70:30 ve 15:85 mol oranlarında alınarak 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Tablo 2.1'de Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimerlerinin 4NFAA ve MMA başlangıç miktarları gösterilmiştir.

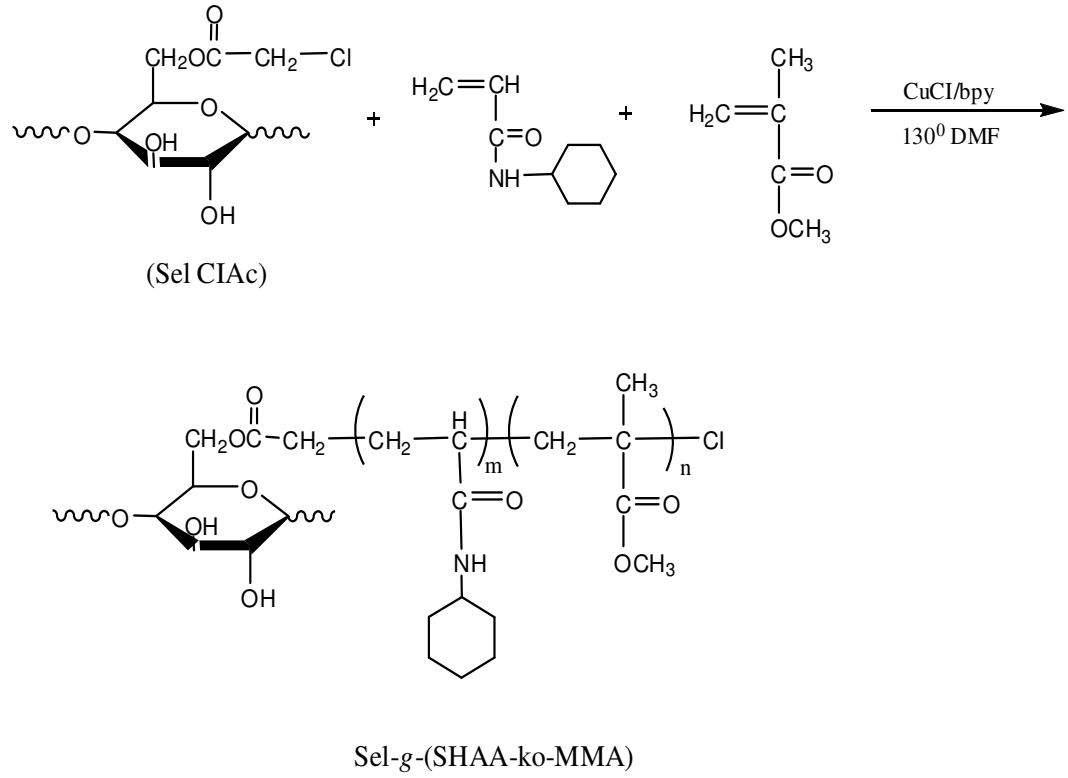
Tablo 2.1. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinde 4NFAA ve MMA başlangıç miktarları

Aşı Kopolimeri	Monomer Karışım Oranları (%Mol)	
	4NFAA	MMA
Sel-g-4NFAA	100	-
Sel-g-(85 4NFAA-ko-15 MMA) (1)	85	15
Sel-g-(70 4NFAA-ko-30 MMA) (2)	70	30
Sel-g-(60 4NFAA-ko-40 MMA) (3)	60	40
Sel-g-(50 4NFAA-ko-50 MMA) (4)	50	50
Sel-g-(40 4NFAA-ko-60 MMA) (5)	40	60
Sel-g-(30 4NFAA-ko-70 MMA) (6)	30	70
Sel-g-(15 4NFAA-ko-85 MMA) (7)	15	85
Sel-g-MMA	-	100

2.6.4. Sel ClAc'ın Değişik Oranlarda SHAA/MMA Monomer ve Karışımlarıyla Aşılınması

Aşı kopolimerlerinde monomer reaktivite oranını belirlemek için yapılan, değişik oranlarda monomer karışımı içeren aşı kopolimerlerin eldesi Bölüm 2.6.2'deki prosedüre uygun şekilde, %15'den düşük dönüşümde yapıldı. Şekil 2.8'de aşı kopolimerizasyon mekanizması gösterilmiştir.

Polimerizasyon tüplerinin her birine makrobaşılatıcı olarak Sel ClAc, katalizör olarak CuCl/2,2'-bipiridin/monomer karışımı için mol oranları sırasıyla 1:1:3:60 olacak şekilde alınıp argon gazından geçirildi. Toplam molce 60 olan monomer karışımlarındaki SHAA ve MMA monomerleri sırasıyla 85:15, 70:30, 50:50, 60:40, 70:30 ve 15:85 mol oranlarında alınarak 10 dakika daha argon gazından geçirildi. Tablo 2.2'de Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimerlerinin SHAA ve MMA başlangıç miktarları gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) 'nın aşırı kopolimer serisinin sentezi

Tablo 2.2. Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşırı kopolimer serilerinde SHAA ve MMA başlangıç miktarları

Aşırı Kopolimeri	Monomer Karışım Oranları (%Mol)	
	SHAA	MMA
Sel-g-SHAA	100	-
Sel-g-(85 SHAA-ko-15 MMA) (A)	85	15
Sel-g-(70 SHAA-ko-30 MMA) (B)	70	30
Sel-g-(60 SHAA-ko-40 MMA) (C)	60	40
Sel-g-(50 SHAA-ko-50 MMA) (D)	50	50
Sel-g-(40 SHAA-ko-60 MMA) (E)	40	60
Sel-g-(30 SHAA-ko-70 MMA) (F)	30	70
Sel-g-(15 SHAA-ko-85 MMA) (G)	15	85
Sel-g-MMA	-	100

2.7. Geleneksel Radikalik Yöntemle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerin Metal Tutması

Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Cr(NO₃)₃ hazır stok çözeltilerinden 250 ppm 100 ml'lik çözelti hazırlandı.

250 ppm'lik stok çözeltiden 2.5 ml alınıp; ortamın pH'ını 6.2'de sabit tutmak için KH₂PO₄/Na₂HPO₄ tampon çözeltisinden 5 ml alınarak 25 ml saf suya tamamlandı ve böylece 25 ppm 25 ml'lik çözelti elde edildi. 0.05 gr aşı kopolimerlerin her biri ayrı ayrı bu çözeltilerle oda sıcaklığında 24 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Polimerler çözeltiden süzülerek ayrıldı ve metal çözeltisinden 1 ml alınıp saf suyla 50 kat seyreltilerek atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) yardımıyla metal iyonu konsantrasyonu tespit edildi.

2.8. Geleneksel Radikalik ve ATRP Yöntemiyle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerin Su Tutması

Elde edilen tüm polimerler vakumlu etüvde kurutulduktan sonra belli miktarlarda tartılıp 10 ton basınç uygulanarak elde edilen polimer tabletleri 25°C'de 24 saat saf suda bekletildi. Sudan çıkarılan polimerler tabletleri, süzgeç kağıdı arasında hafifçe sıkıştırılarak kurulandı, tartıldı ve su tutma yüzdeleri belirlendi.

$$\% \text{ Su Tutma} = \frac{W_s - W_k}{W_k} \times 100$$

W_s = Su tutmuş polimerin ağırlığı

W_k = Kuru polimerin ağırlığı

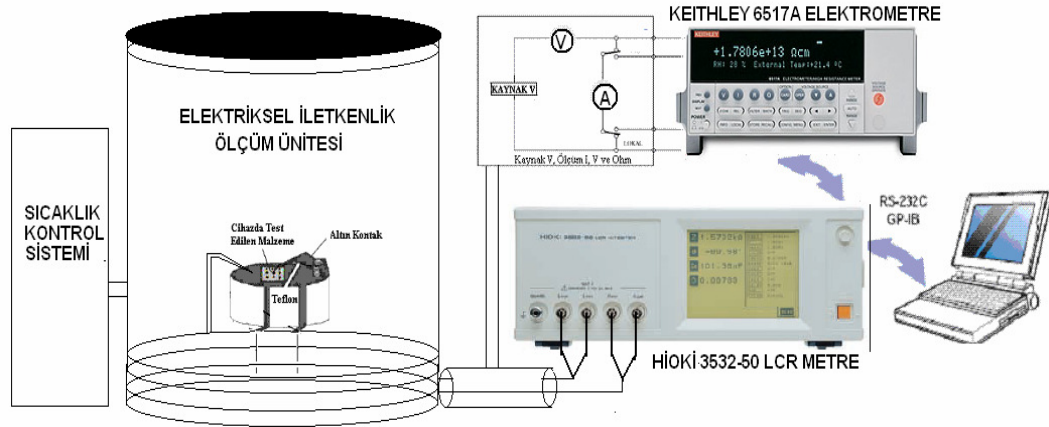
2.9. ATRP Yöntemiyle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerden Yarı-iletken Özellik Gösteren Polimerlerin Fiziksel Ölçümleri

Malzemelerin elektriksel iletkenlik değerleri; 10⁻¹⁰ (Ω.cm)⁻¹, den düşükse yalıtkan olarak, 10⁻⁹- 10⁻⁷ (Ω.cm)⁻¹ aralığındaysa yarı-iletken gibi, 10⁻⁷-10⁺⁴ (Ω.cm)⁻¹ aralığındaysa yarı-iletken olarak, 10⁺⁴ (Ω.cm)⁻¹, den daha büyükse iletken olarak davranırlar.

Sentezlenen polimerlerden Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP, Sel-g-DAAM ve Sel-g-DA ve ham selüloz yarı-iletken polimer özelliği göstermiştir.

2.9.1. Polimerlerin Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

İletkenlik ölçümleri değişken polarite metoduyla bilgisayar kontrollü olarak sentezlenen polimerlere yapıldı. İletkenlik ölçümleri için Şekil 2.9’da verilen deney düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 2.9. İletkenlik ölçüm deney düzeneği

Malzeme iletkense alternatif akım iletkenliğine (AC), yarı-iletkense doğru akım iletkenliğine (DC) bakıldığı için; yarı-iletken özellik gösteren polimerler ile doğal polimer olan selülozun DC ölçümleri 294-393 K arasındaki sıcaklığa bağlı olarak alınmıştır.

Elektriksel İletkenlik = $\sigma = 1/R.d/A$ formülü yardımıyla hesaplamalar yapıp grafik çizilmiştir. Burada,

R =Direnç, d = Kalınlık, A = Etki Alanı'dır.

Bütün ölçümler polimerlerin erime sıcaklığının altında yapılmıştır.

2.9.2. Polimerlerin Optik Soğurma ve Geçirgenlik Ölçümleri

Polimerlerin absorbands (A) ve transmitans (T) değerleri için dalgaboyu 200–1100 nm aralığında olan UV-Vis Shimadzu 3600 spektrometresi kullanıldı. Polimerlerin optik soğurma ve geçirgenlik spektrumları oda sıcaklığında bilgisayar kontrolünde alındı. Her bir ölçüm dalga boyuna karşılık A ve T değerleri grafiğe geçirildi ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu görüldü. Transmitansda dalga boyundaki ani düşüş absorbands sınırına karşılık gelir ve absorbsiyon sınırında elektronlar valans bandından iletim bandına uyarılırlar ve böylece yarı-iletken malzeme belirli bir dalga boyu ile uyarılmış olur.

2.10. Aşı Kopolimerlerin Termal Özellikleri

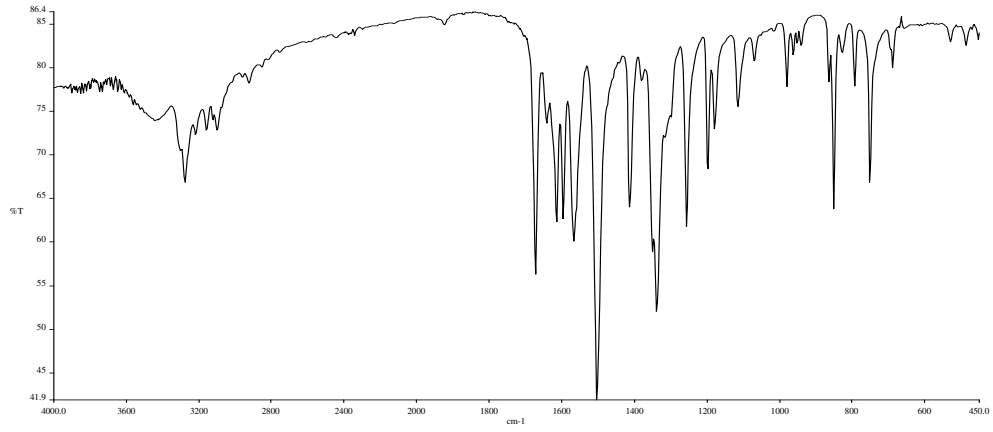
Polimerlerin sıcaklıkla ağırlıklarının değişimi TGA ile belirlendi. Belirli miktardaki polimer örnekleri 10°C/dak hız ile oda sıcaklığından 500°C'ye kadar azot atmosferinde ısıtılarak TG eğrileri elde edildi.

3. SONUÇLAR

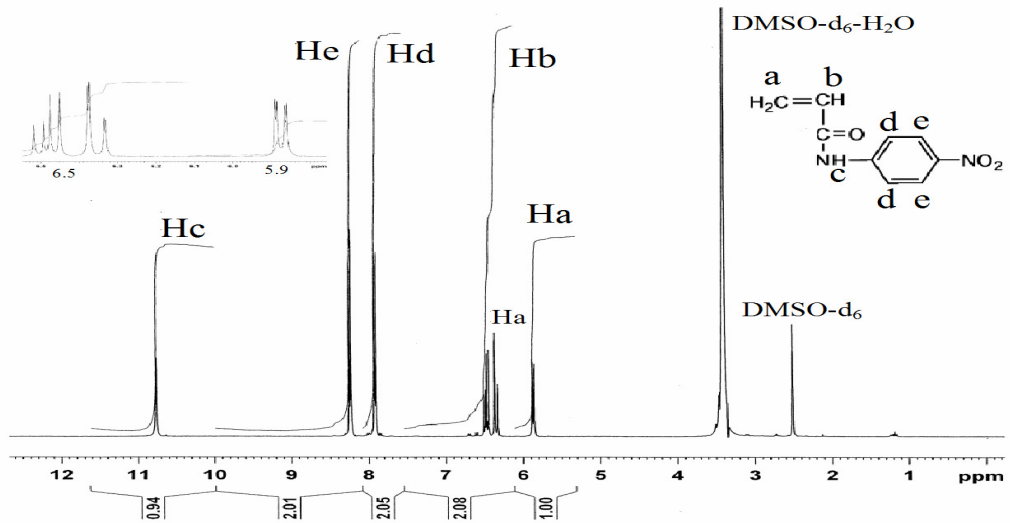
3.1. Selülozun Geleneksel Radikalik Yolla Aşılması

3.1.1. N-(4-nitrofenil)akrilamit (4NFAA) Monomerinin Karakterizasyonu

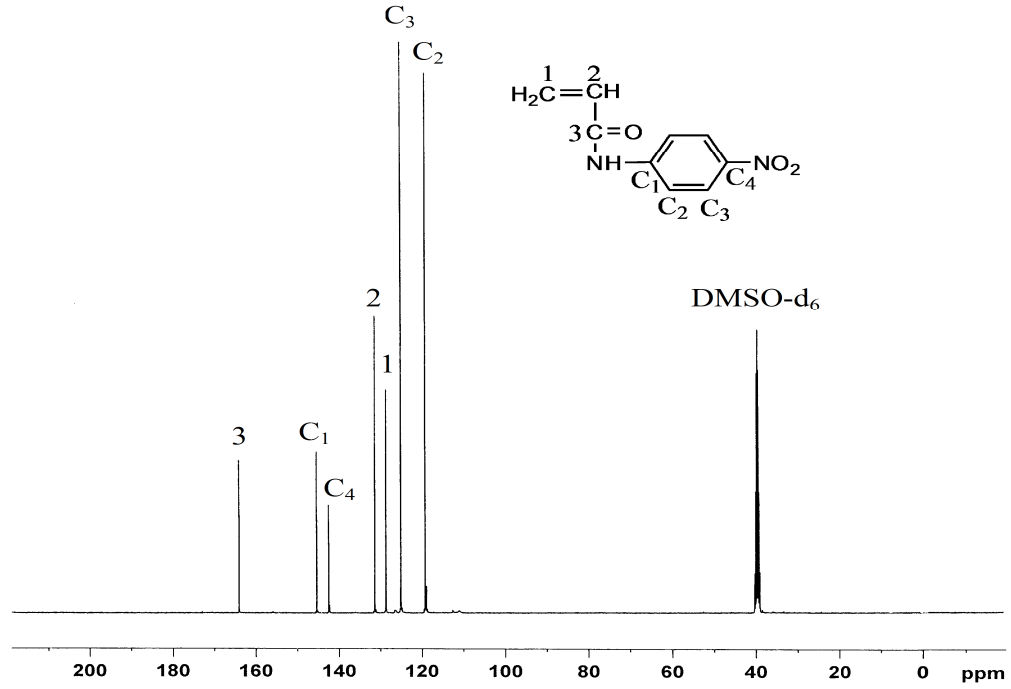
Şekil 3.1’de monomerinin IR, Şekil 3.2’de ^1H -NMR ve Şekil 3.3’de ise ^{13}C -NMR spektrumları ile Tablo 3.1’de spektrumların değerlendirilmesi görülmektedir.



Şekil 3.1. 4NFAA monomerinin IR spektrumu



Şekil 3.2. 4NFAA monomerinin ^1H -NMR spektrumu



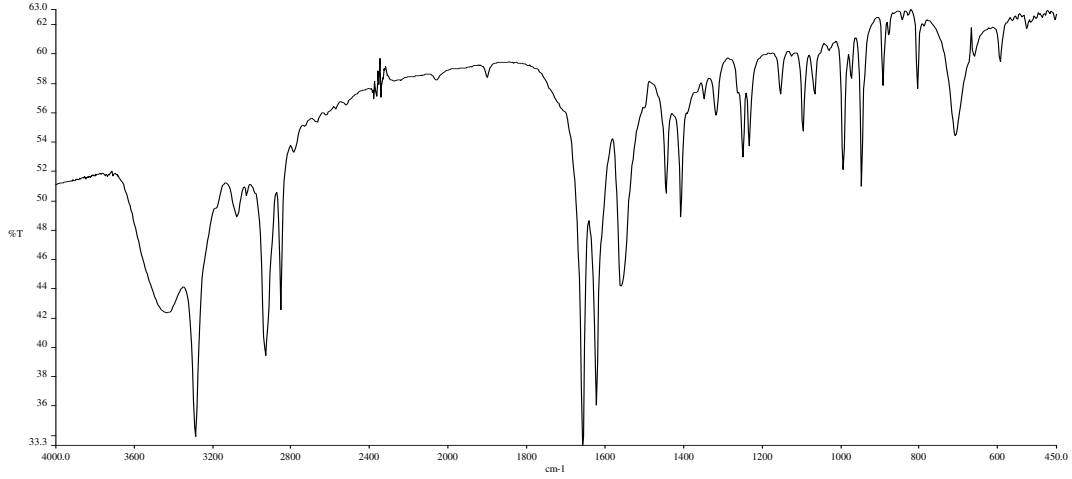
Şekil 3.3. 4NFAA monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 3.1. 4NFAA monomerinin IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

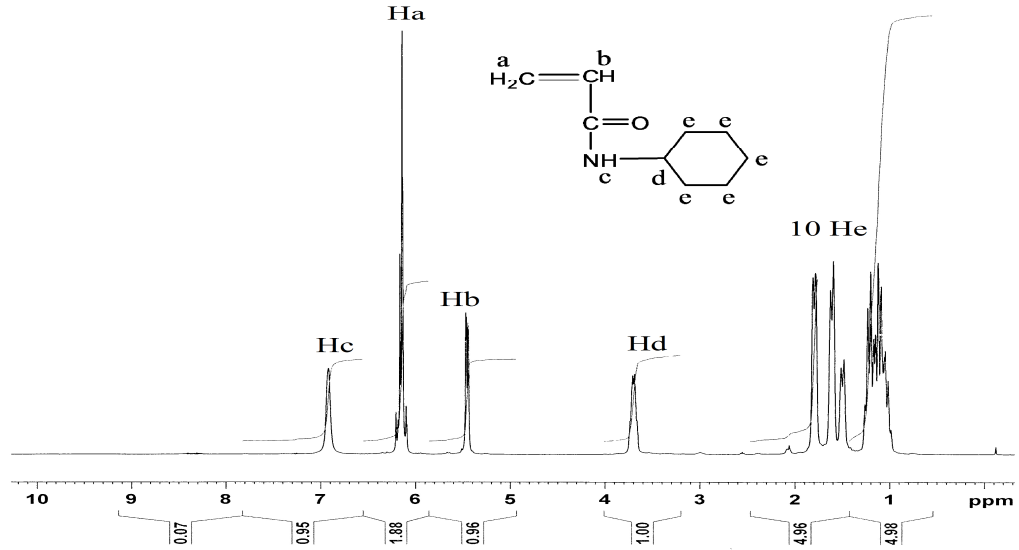
IR		^1H -NMR		^{13}C -NMR	
Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Türü	δ (ppm)	Türü	δ (ppm)
N-H gerilmesi	3280	N-H	10.8	C=O	164
=C-H aromatik gerilmesi	1615	Halka protonları	8.2-7.9	Halka karbonları	119-125
C=O amit gerilmesi	1672	=CH ₂	5.9, 6.3	=CH ₂	127
C=C gerilmesi (olefinik)	1643	=CH (olefinik)	6.5	=CH (olefinik)	131
N-H eğilmesi	1597			CH-NH	147
NO ₂ gerilmesi	1504 (asimetrik) 1347 (simetrik)			C-NO ₂	143

3.1.2. N-sikloheksilakrilamit (SHAA) Monomerinin Karakterizasyonu

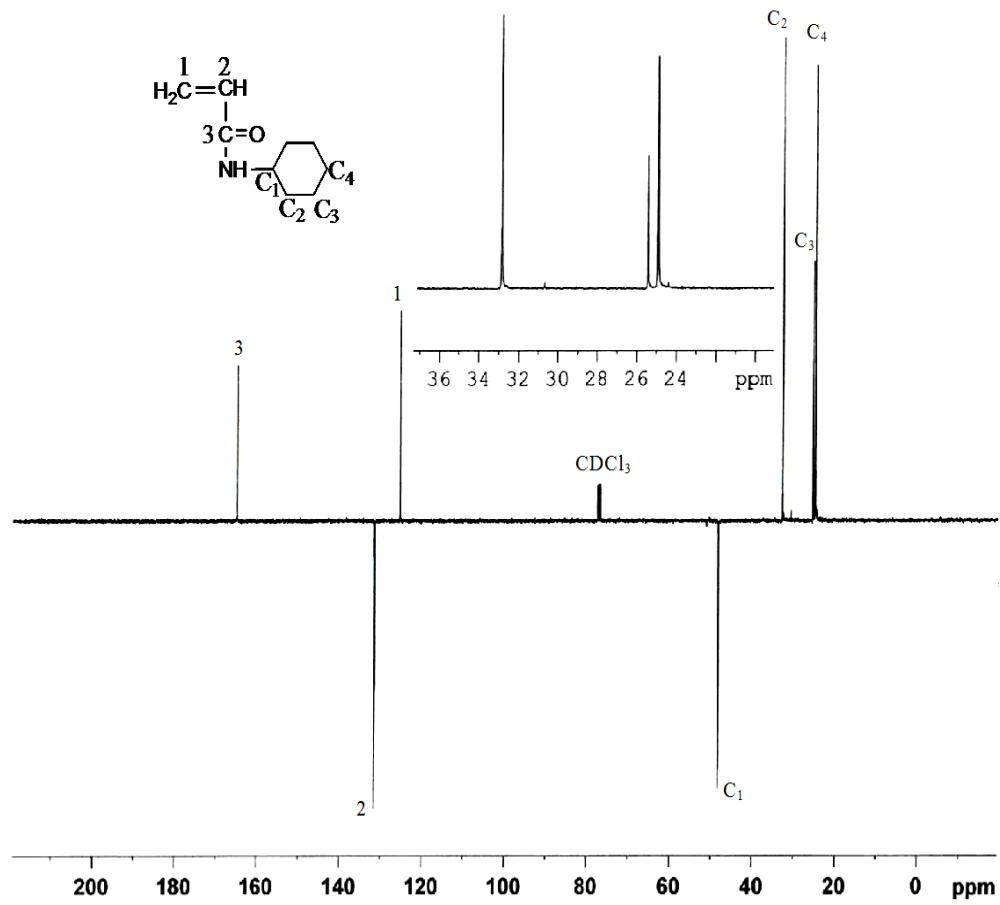
Şekil 3.4’de SHAA monomerinin IR, Şekil 3.5’de ^1H -NMR ve Şekil 3.6’da ise ^{13}C -NMR spektrumları ile Tablo 3.2’de spektrumların değerlendirilmesi görülmektedir.



Şekil 3.4. SHAA monomerinin IR spektrumu



Şekil 3.5. SHAA monomerinin ^1H -NMR spektrumu



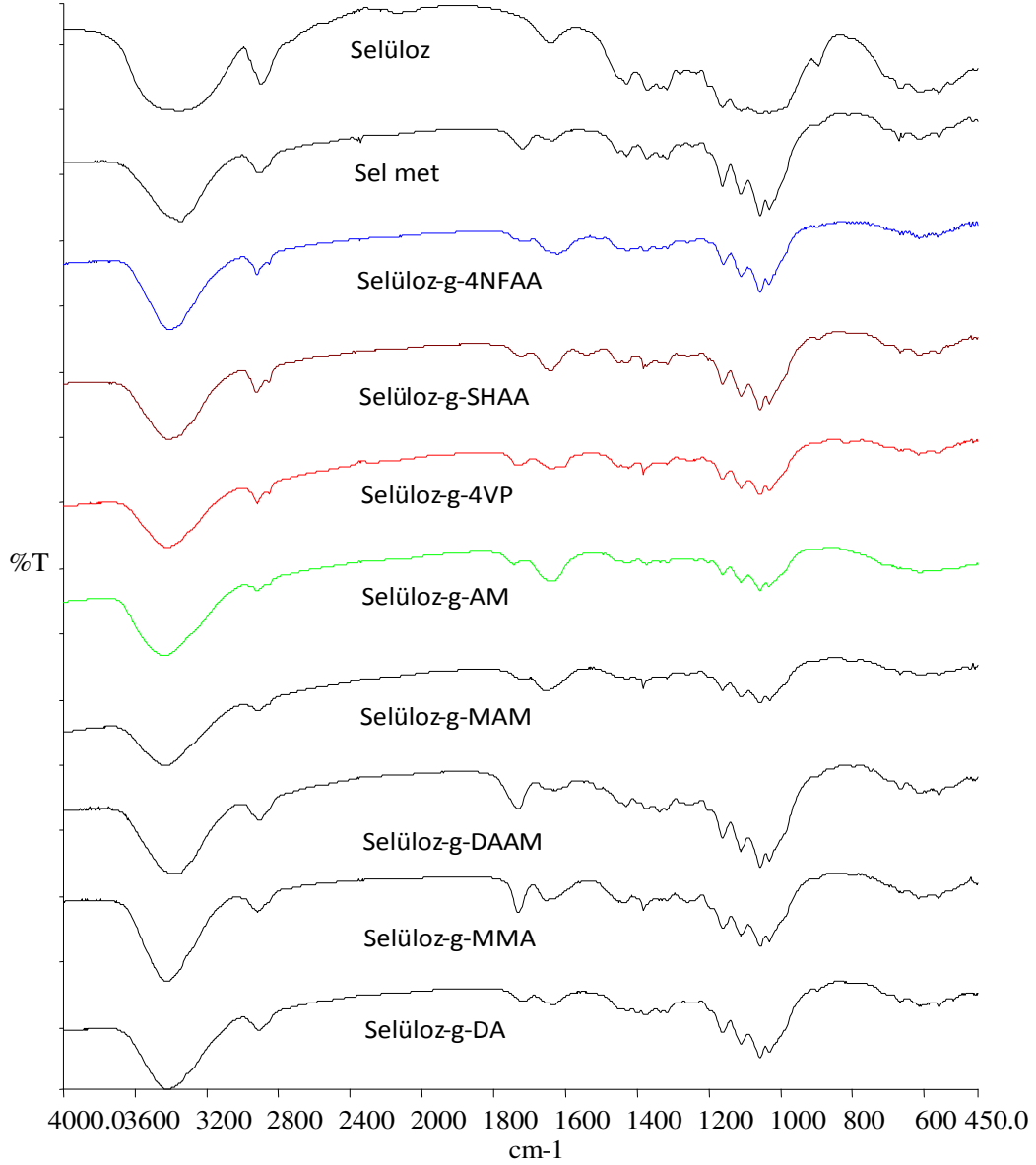
Şekil 3.6. SHAA monomerinin ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 3.2. SHAA monomerinin IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

IR		¹ H-NMR		¹³ C-NMR	
Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Türü	δ (ppm)	Türü	δ (ppm)
N-H gerilmesi	3290	N-H	6.9	C=O	165
Siklo CH ₂ gerilmesi	2932-2854	Siklo protonları	1.1-1.9	Siklo karbonları	24, 25, 33
C=O amit gerilmesi	1657	=CH ₂	6.2	=CH ₂	125
C=C gerilme (olefinik)	1623	=CH (olefinik)	5.4	=CH (olefinik)	132
NH eğilmesi	1558	NH-CH	3.7	CH-NH	48

3.1.3. Aşı Kopolimerlerinin Karakterizasyonu ve Aşılamayla İlgili Veriler

Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları Şekil 3.7’de ve değerlendirmeleri Tablo 3.3’de görülmektedir.



Şekil 3.7. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları

Tablo 3.3. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin IR değerlendirilmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
Selüloz	3500-3200	O-H gerilmesi
Sel met	1730 1625	C=O ester gerilmesi C=C gerilmesi
Selüloz-g-4NFAA	1645	C=O amit gerilmesi
Selüloz-g-SHAA	1654	C=O amit gerilmesi
Selüloz-g-4VP	1603	Piridin halka gerilmesi
Selüloz-g-AM	1655	C=O amit gerilmesi
Selüloz-g-MAM	1655	C=O amit gerilmesi
Selüloz-g-DAAM	1730 1650	C=O ester gerilmesi C=O amit gerilmesi
Selüloz-g-MMA	1730	C=O ester gerilmesi
Selüloz-g-DA	3300	N-H gerilmesi

Selüloz-g-MMA'nın IR spektrumunda, 1730 cm⁻¹ ester pikinde artış; Selüloz-g-DA'da ise 1730 cm⁻¹ ester pikinde azalış gözlenmektedir.

Elementel analiz sonuçlarına göre aşağıdaki formüller yardımıyla, selülozdaki -CH₂OH gruplarının metakriloilklorürle olan süstitüsüyonu; mol olarak yüzde süstitüsüyonu (y), selülozun her bir aşı kopolimerindeki vinil monomerlerinin, ağırlık fraksiyonu (x) ile sel met birimine oranı (n) hesaplanmıştır.

$$Y = \frac{A - B}{C - D} \times 100$$

Y = Selülozun ağırlıkça yüzde süstitüsüyonu

A = Sel metakrilatın deneysel karbon yüzdesi

B = Selülozun deneysel karbon yüzdesi

C = %100 süstitüsyon gerçekleştiğinde sel-metakrilatın teorik karbon yüzdesi

D = Selülozdaki teorik karbon yüzdesi

Selülozun ağırlıkça yüzde süstitüsüyonu 27.81 olarak hesaplandıktan sonra molce yüzde süstitüsyona (y) geçmek için;

$$y = \frac{Y / 230}{Y / 230 + (100 - Y) / 162} \times 100$$

230 = %100 süstitüsyon gerçekleştiğinde sel-metakrilatın birim ağırlığı

162 = Selülozda tekrar eden glukozun birim ağırlığı

formülü kullanılarak selülozun mol olarak yüzde süstitüsyonu 21.34 bulundu.

Aşılanmış selülozların herbirindeki vinil monomerlerinin ağırlık fraksiyonu (x);

$$x = \frac{E-A}{F-A}$$

E = Aşı kopolimerlerinin deneysel karbon yüzdesi

F = Vinil monomerlerinin teorik karbon yüzdesi

Aşı kopolimerlerinde vinil monomer biriminin sel metakrilat birimine oranı (n) ise;

$$n = \frac{x / M_m}{(1 - x) / M_{ort}} / y$$

$$M_{ort} = y \cdot 230 + (1 - y) \cdot 162$$

M_m =Vinil monomerinin molekül ağırlığı

formülleri yardımıyla hesaplandı.

Tablo 3.4. Selüloz, Sel met ile aşı kopolimerlerine ait elementel analiz sonuçları ve değerlendirilmesi

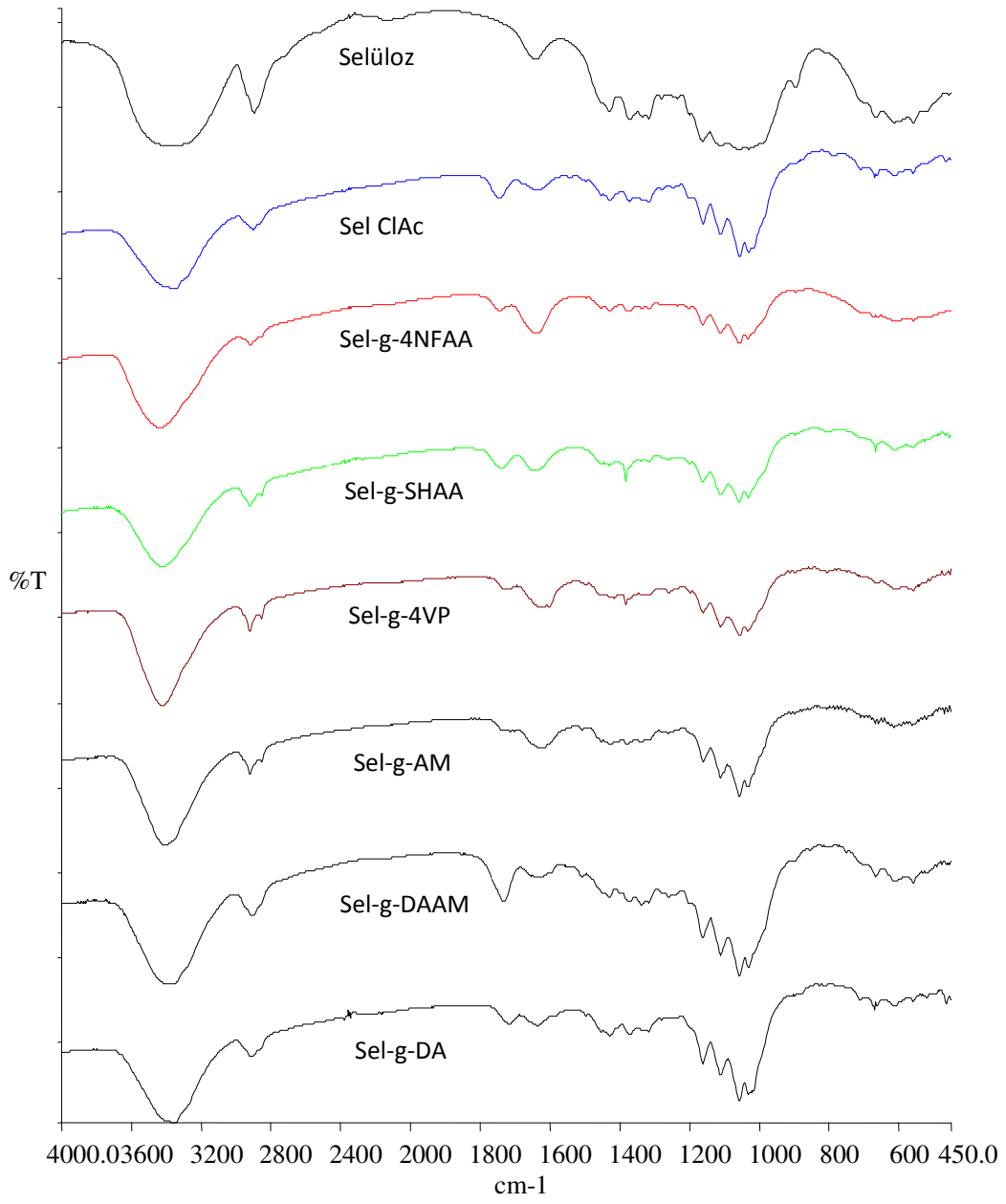
Polimerler	Elementel Analiz			Monomerlerin Ağırlık Fraksiyonu (x)	Monomer Birimi / Sel met Birimi (n)
	% C	% H	% N		
Selüloz	42.03	5.55	-	-	-
Sel met	44.18	5.60	-	-	-
Selüloz-g-4NFAA	45.68	6.36	1.12	0.13	0.62(0.58)*
Selüloz-g-SHAA	45.80	6.80	0.95	0.08	0.42(0.45)*
Selüloz-g-4VP	44.78	5.85	2.26	0.02	0.14(0.11)*
Selüloz-g-AM	46.05	6.21	2.74	0.29	4.75(4.52)*
Selüloz-g-MAM	47.08	7.04	5.3	0.24	3.00(2.77)*
Selüloz-g-DAAM	46.88	6.66	0.89	0.14	0.78(0.88)*
Selüloz-g-MMA	46.60	6.40	-	0.15	1.49(1.63)*
Selüloz-g-DA	46.02	5.40	0.45	0.10	0.99(0.85)*

*: Gravimetrik analiz sonucu elde edilen değer

3.2. Selülozun ATRP Yoluyla Aşılması

3.2.1. Aşı Kopolimerlerin Karakterizasyonu ve Aşılamayla İlgili Veriler

Selüloz makrobaşılatıcı (Sel ClAc) ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları Şekil 3.8’de ve spektrum değerlendirmeleri Tablo 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.8. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin IR spektrumları

Tablo 3.5. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin IR değerlendirilmesi

Polimer	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
Selüloz	3500-3200	O-H gerilmesi
Sel ClAc	1745 790	C=O ester gerilmesi C-Cl gerilmesi
Sel-g-4NFAA	1645	C=O amit gerilmesi
Sel-g-SHAA	1655	C=O amit gerilmesi
Sel-g-4VP	1600	Piridin halka gerilmesi
Sel-g-AM	1654	C=O amit gerilmesi
Sel-g-DAAM	1745 1656	C=O ester gerilmesi C=O amit gerilmesi
Sel-g-DA	3300	N-H gerilmesi

Bölüm 3.1.3'deki formüllerde Sel met yerine Sel ClAc alındığında selülozun ağırlıkça yüzde sübstütüsyonu 45.82 ve mol olarak yüzde sübstütüsyonu 36.46 olarak bulunmuştur. Selüloz, Sel ClAc başlatıcısı ve aşı kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları ve değerlendirilmesi Tablo 3.6'da verilmektedir.

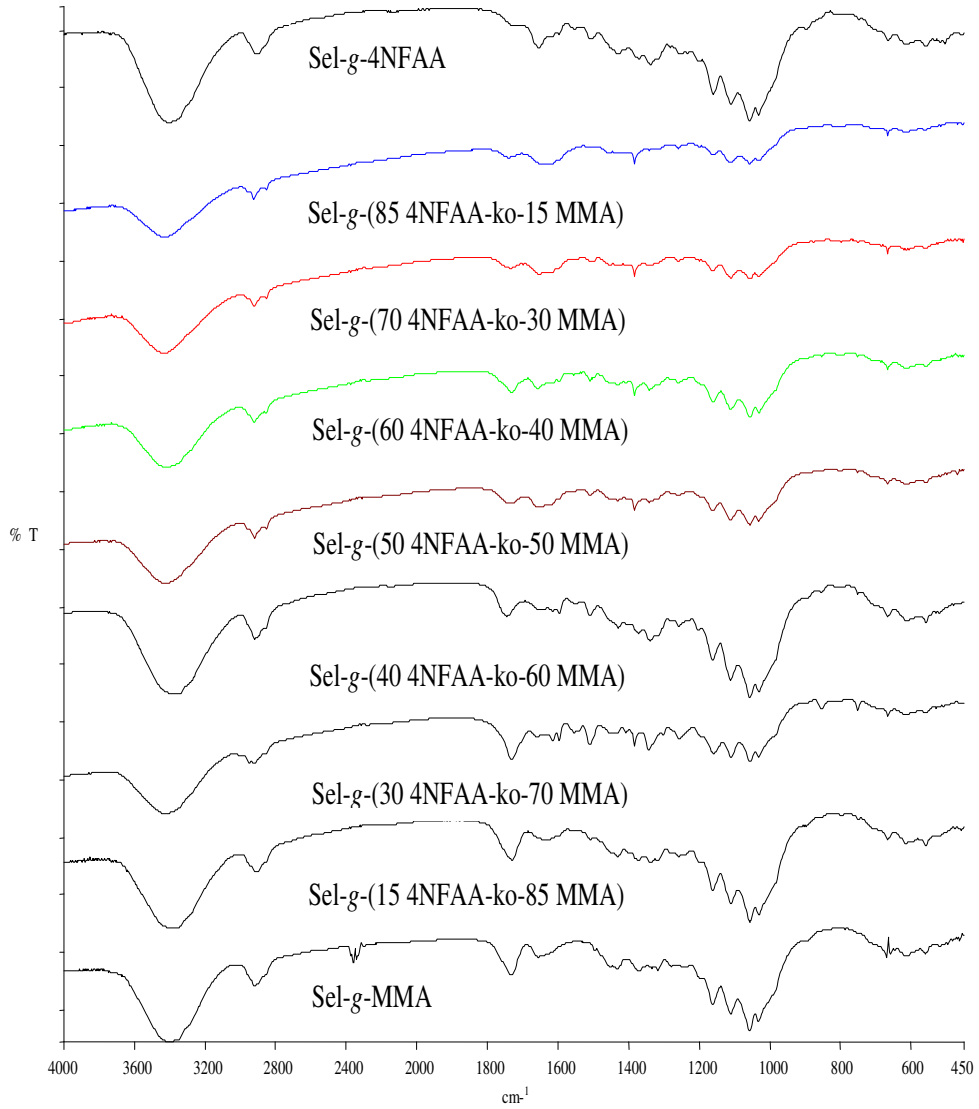
Tablo 3.6. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerine ait elementel analiz sonuçları ve değerlendirilmesi

Polimer	Elementel Analiz			Monomerlerin Ağırlık Fraksiyonu (x)	Monomer Birimi / Sel ClAc Birimi (n)
	% C	% H	% N		
Selüloz	42.03	5.55	-	-	-
Sel ClAc	40.11	5.34	-	-	-
Sel-g-4NFAA	43.50	5.48	4.55	0.21	0.72 (0.68)*
Sel-g-SHAA	44.01	6.06	2.16	0.16	0.58 (0.61)*
Sel-g-4VP	43.43	6.56	2.54	0.08	0.45 (0.50)*
Sel-g-AM	44.57	6.58	5.28	0.42	5.37 (5.33)*
Sel-g-DAAM	47.31	6.60	1.24	0.30	1.34 (1.40)*
Sel-g-DA	46.19	7.50	1.08	0.18	1.16 (1.10)*

* : Gravimetrik analiz sonucu elde edilen değer

3.2.2. Sel ClAc'ın Değişik Oranlarda 4NFAA/MMA Monomer ve Karışımlarıyla Aşılması

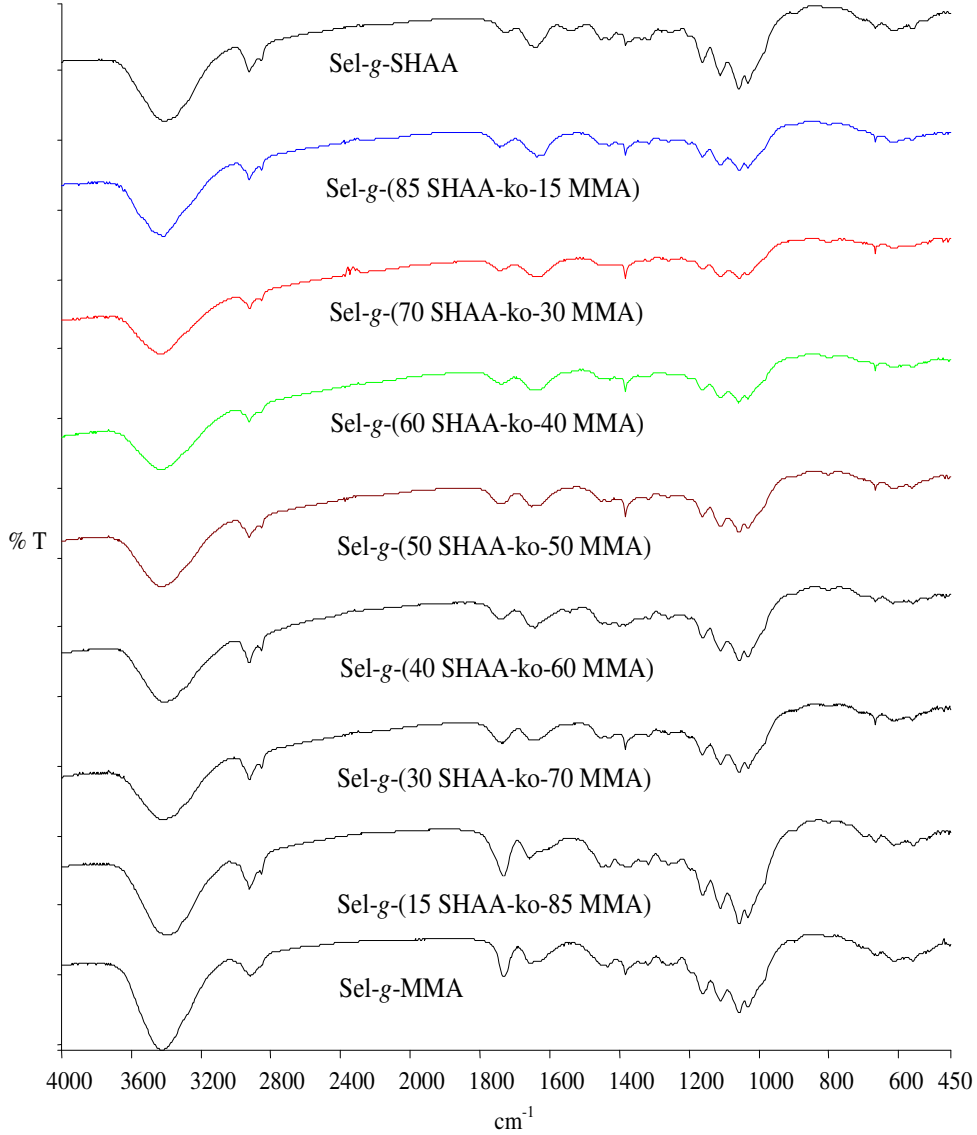
Şekil 3.9'da aşı kopolimerlerinin IR Spektrumları ve Bölüm 3.3.1. Tablo 3.7'de elementel analiz sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin IR Spektrumları (kopolimer bileşimleri başlangıç monomer derişimlerine göre verilmiştir)

3.2.3. Sel ClAc'ın Değişik Oranlarda SHAA/MMA Monomer ve Karışımlarıyla Aşılması

Şekil 3.10'da aşı kopolimerlerinin IR Spektrumları ve Bölüm 3.3.2. Tablo 3.11'de elementel analiz sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin IR Spektrumları (kopolimer bileşimleri başlangıç monomer derişimlerine göre verilmiştir)

3.3. Selüloz Üzerine Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

Selüloz üzerine hem 4NFAA hem de SHAA monomerinin MMA ile reaktivite çalışması yapılmıştır. Elementel analizdeki azot yüzdelerinden faydalanarak selüloz aşılı kopolimerindeki 4NFAA veya SHAA ile MMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri selülozun yüzde sübstütüsyon değerleriyle hesaplandı. Bunun için ilk önce Sel ClAc'ın $y = \text{molce \% sübstütüsyon değeri}$ olan 0.365 ile Sel ClAc'ın 1 biriminin ortalama molekül ağırlığı hesaplandı.

$$\bar{M} = y \cdot M_{\text{Sel ClAc}} + (1 - y) \cdot M_{\text{Selüloz}}$$

$$\bar{M} = 0,365 \cdot 238,5 + 0,635 \cdot 162 = 189,9$$

4NFAA için hesaplamalar şöyle yapılmıştır:

$$2,14 \text{ gr N} \cdot m_1 / [189,9 + M_{4\text{NFAA}} \cdot m_1 + M_{\text{MMA}} \cdot (1 - m_1)] = \text{Elementel analizden okunan N değeri/100}$$

SHAA için hesaplamalar şöyle yapılmıştır:

$$14 \text{ gr N} \cdot m_1 / [189,9 + M_{\text{SHAA}} \cdot m_1 + M_{\text{MMA}} \cdot (1 - m_1)] = \text{Elementel analizden okunan N değeri/100}$$

$$m_1 + m_2 = 1 \text{ ile } m_2 \text{ değeri bulundu.}$$

3.3.1. Sel ClAc'ın 4NFAA/MMA Monomer Karışımlarıyla Aşılması Sonucu Elde Edilen Aşılı Kopolimerlerinde Monomer Reaktivite Oranları

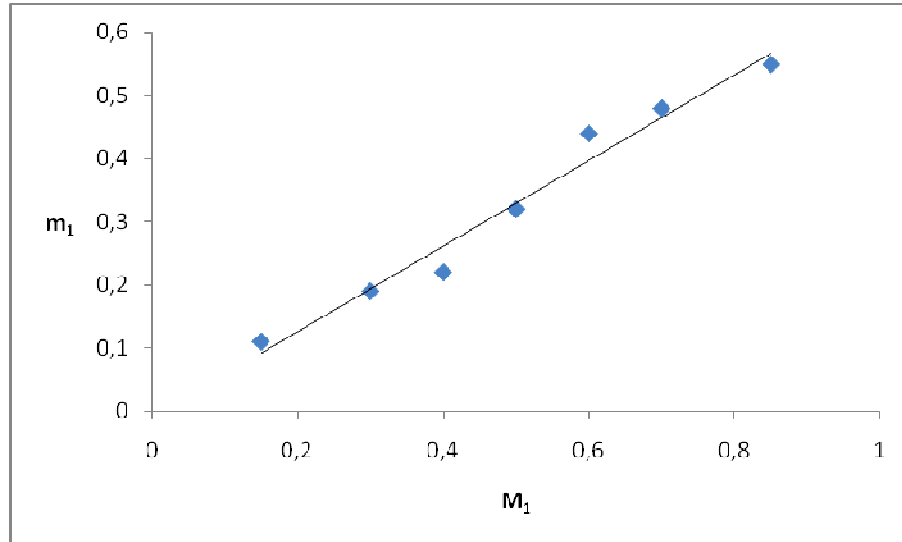
Tablo 3.8'de aşılı kopolimerlerinin elementel analiz sonuçlarıyla birlikte aşılama kullanılan 4NFAA ve MMA monomerlerin başlangıç ve aşılı kopolimerindeki bileşimleri gösterilmektedir.

Tablo 3.7. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin elementel analiz sonuçları ve monomer serilerinin başlangıç ve aşı kopolimerlerindeki bileşimleri

Aşı Kopolimer	Elementel Analiz			Monomerlerin Başlangıç Mol Kesri		Aşı Kopolimerinde Monomerlerin Mol Kesri*	
	% C	% H	% N	4NFAA (M_1)	MMA (M_2)	4NFAA (m_1)	MMA (m_2)
1	43.90	6.03	4.51	0.85	0.15	0.55	0.45
2	43.02	6.44	4.00	0.70	0.30	0.48	0.52
3	43.62	5.71	3.73	0.60	0.40	0.44	0.66
4	43.89	6.51	2.77	0.50	0.50	0.32	0.68
5	44.04	7.01	2.00	0.40	0.60	0.22	0.88
6	45.07	6.43	1.70	0.30	0.70	0.19	0.81
7	45.58	6.05	1.01	0.15	0.85	0.11	0.89

* Elementel analizde azot yüzdesi esas alınarak bulundu

Başlangıç 4NFAA monomer bileşimi (M_1)'e karşı aşı kopolimerdeki 4NFAA monomer bileşimi (m_1) Şekil 3.11.'de verilmektedir.



Şekil 3.11. Başlangıç ve aşı kopolimerindeki 4NFAA monomer bileşiminin değişimi

Kelen-Tudos (KT), Finemann-Ross (FR), Inverted Finemann-Ross (IFR), Yezrielev Brokhina Roskin (YBR) yöntemlerine göre reaktivite oranlarının bulunması için gerekli parametreler Tablo 3.8’de verilmektedir.

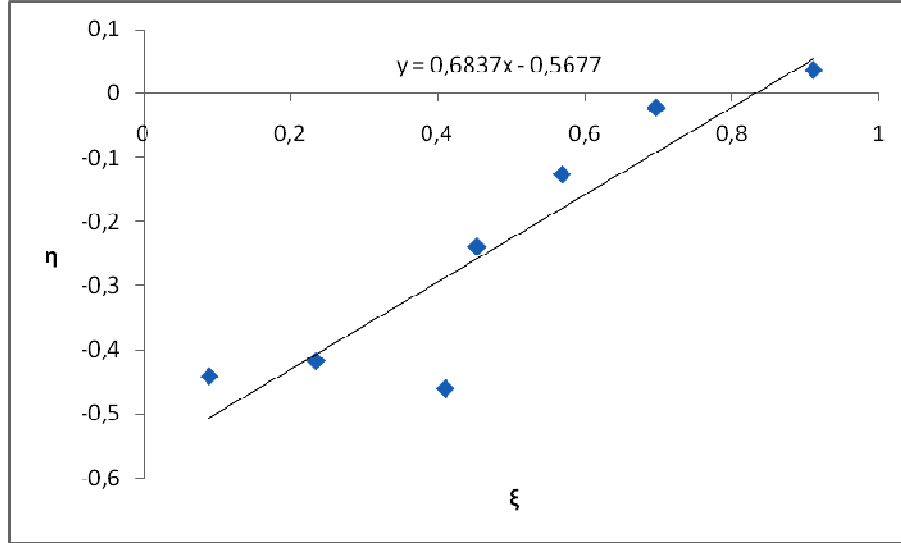
Tablo 3.8. Reaktivite oranlarının bulunmasında kullanılan bazı yöntemler için parametreler

Aşı Kopolimer	$F=\frac{M_1}{M_2}$	$f=\frac{m_1}{m_2}$	$G=\frac{F(f-1)}{f}$	$H=\frac{F^2}{f}$	$\eta=\frac{G}{\alpha+H}$	$\xi=\frac{H}{\alpha+H}$	G/H	1/H	$H^{3/2}$
1	5.667	1.222	1.030	26.281	0.036	0.911	0.039	0.038	134.730
2	2.333	0.923	-0.195	5.897	-0.023	0.697	-0.033	0.170	14.320
3	1.500	0.666	-0.752	3.378	-0.127	0.569	-0.223	0.296	6.209
4	1.000	0.471	-1.123	2.123	-0.240	0.453	-0.529	0.471	3.093
5	0.667	0.250	-2.001	1.780	-0.461	0.410	-1.124	0.562	2.375
6	0.429	0.235	-1.397	0.783	-0.418	0.234	-1.784	1.277	0.693
7	0.176	0.124	-1.243	0.250	-0.442	0.089	-4.972	4.000	0.125

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 2.563$$

3.3.1.1. 4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Kelen-Tudos (KT) Yöntemi İle Bulunması

Tablo 3.8’de verilen ξ ve η değerleri Şekil 3.12’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.



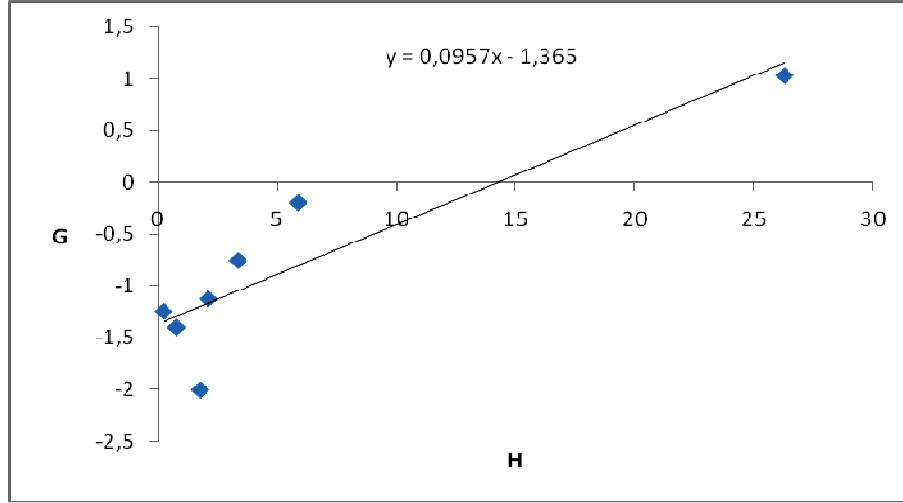
Şekil 3.12. KT yöntemi için η - ξ grafiği

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{KT eşitliğinden; doğrunun eğimi } r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \text{ 'ya, kayma ise } -\frac{r_2}{\alpha} \text{ 'ya}$$

eşit olacağından, $r_1 = 0.116$ ve $r_2 = 1.455$ olarak bulundu.

3.3.1.2. 4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Finemann-Ross (FR) Yöntemi İle Bulunması

Tablo 3.8’de verilen H ve G değerleri Şekil 3.13’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.

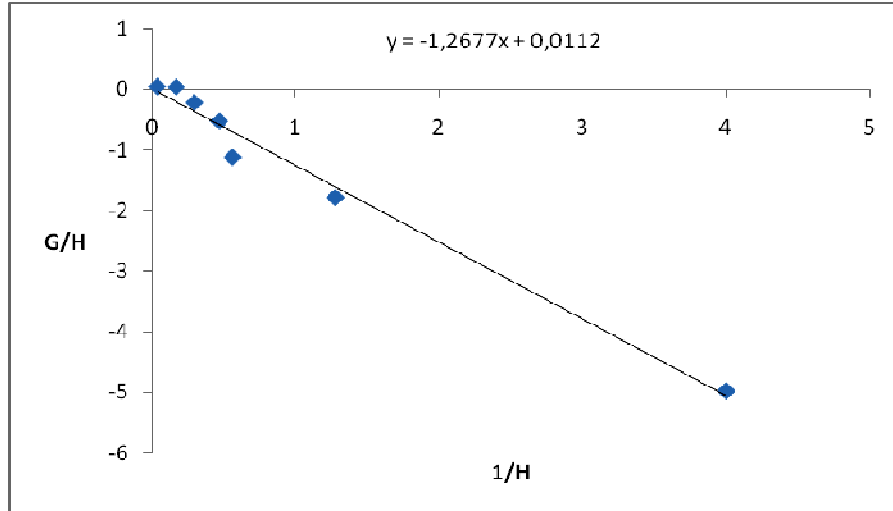


Şekil 3.13. FR yöntemi için G-H grafiği

$G = r_1 H - r_2$ FR eşitliğinden; $r_1 = 0.096$ ve $r_2 = 1.365$ olarak bulundu.

3.3.1.3. 4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Inverted Finemann-Ross (IFR) Yöntemi İle Bulunması

Tablo 3.8’de verilen $1/H$ ’a karşı G/H değerleri Şekil 3.14’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.

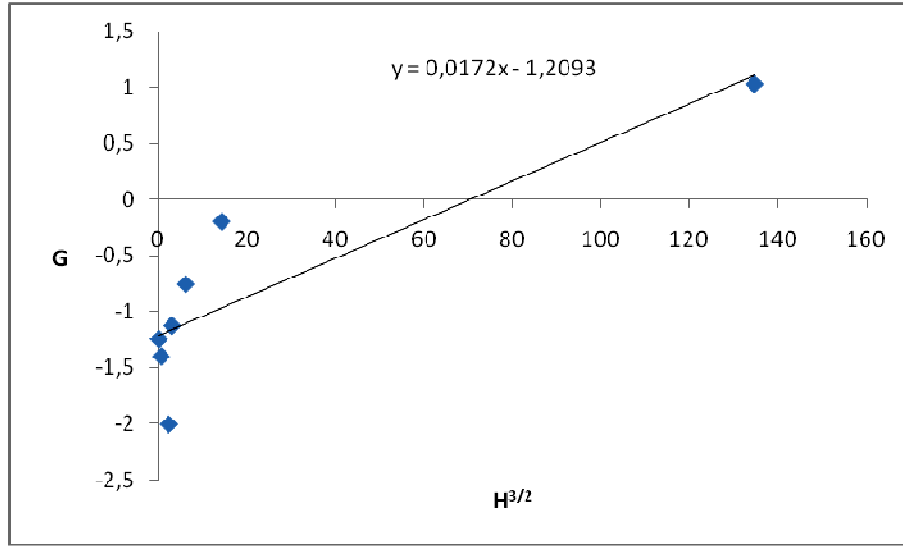


Şekil 3.14. IFR yöntemi için G/H - $1/H$ grafiği

$G/H = r_2(1/H) + r_1$ IFR eşitliğinden; $r_1 = 0.011$ ve $r_2 = 1.268$ bulundu.

3.3.1.4. 4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Yezrielev, Brokhina, Roskin (YBR) Yöntemi İle Bulunması

Yine Tablo 3.8’de verilen G ve $H^{3/2}$ değerleri Şekil 3.15’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.



Şekil 3.15. YBR yöntemi için G- $H^{3/2}$ grafiği

$G/H=r_1H^{3/2}-r_2$ YBR eşitliğinden; $r_1=0.017$ ve $r_2=1.209$ bulundu.

3.3.1.5. 4NFAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Extended Kelen-Tudos (EKT) Yöntemi İle Bulunması

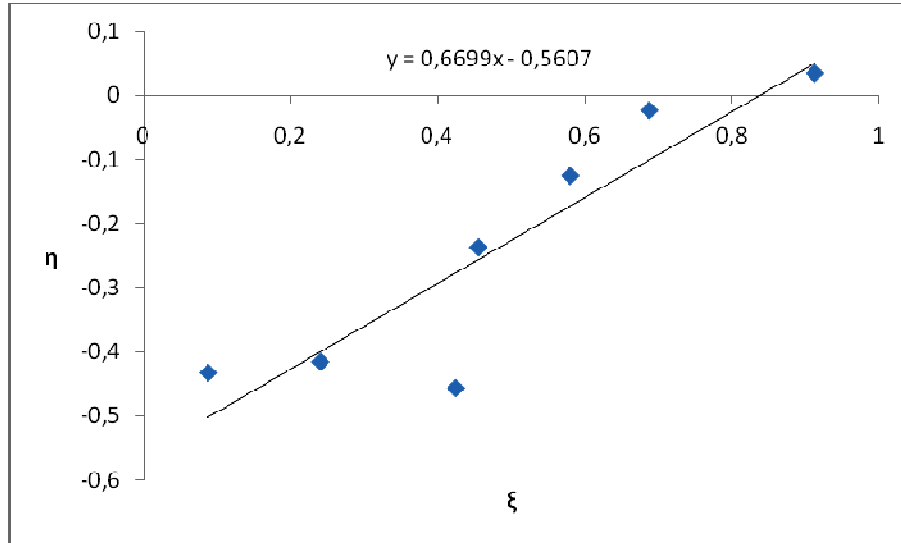
Monomerlerin, kopolimerlere dönüşüm yüzdeleri gözönüne alınarak yeniden hesaplanan H ve G parametreleri Tablo 3.9’da verilmektedir.

Tablo 3.9. EKT yönteminde kullanılan parametreler

Aşı Kopolimer	Dönüşüm (w)	$\xi_2 = \frac{w(\mu+F)}{(\mu+f)}$	$\xi_1 = \xi_2 \left(\frac{f}{F} \right)$	$Z = \frac{\log(1-\xi_1)}{\log(1-\xi_2)}$	$H = \frac{f}{Z^2}$	$G = \frac{f-1}{Z}$	$\eta = \frac{G}{\alpha+H}$	$\xi = \frac{H}{\alpha+H}$
1	0.022	0.078	0.017	0.211	27.448	1.052	0.035	0.913
2	0.024	0.047	0.019	0.399	5.798	-0.193	-0.023	0.688
3	0.027	0.046	0.020	0.429	3.619	-0.779	-0.125	0.580
4	0.033	0.051	0.024	0.464	2.188	-1.140	-0.237	0.455
5	0.039	0.060	0.022	0.360	1.929	-2.083	-0.457	0.424
6	0.041	0.052	0.028	0.532	0.830	-1.438	-0.416	0.240
7	0.044	0.048	0.034	0.703	0.251	-1.246	-0.433	0.087

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 2.625$$

KT yönteminde olduğu gibi, Tablo 3.9’da verilen η ve ξ değerleri Şekil 3.16’da gösterilen grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.

**Şekil 3.16.** EKT yöntemi için η - ξ grafiği

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{KT eşitliğinden; doğrunun eğimi } r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \text{ 'ya, kayma ise } -\frac{r_2}{\alpha} \text{ 'ya}$$

eşit olacağından, $r_1=0.109$, $r_2=1.472$ olarak bulundu.

Tüm yöntemlerde r_1 , 4NFAA monomerinin reaktivite oranını; r_2 ise MMA monomerinin reaktivite oranını göstermektedir. Yöntemlere ait reaktivite oranları Tablo 3.10’da gösterilmektedir.

Tablo 3.10. Çeşitli yöntemlere göre hesaplanan reaktivite oranları

Yöntem	r_{4NFAA}	r_{MMA}
KT	0.116	1.455
EKT	0.109	1.472
FR	0.096	1.365
IFR	0.011	1.268
YBR	0.017	1.209

3.3.2. Sel ClAc’ın SHAA/MMA Monomer Karışımlarıyla Aşılınması Sonucu Elde Edilen Aşı Kopolimerlerinde Monomer Reaktivite Oranları

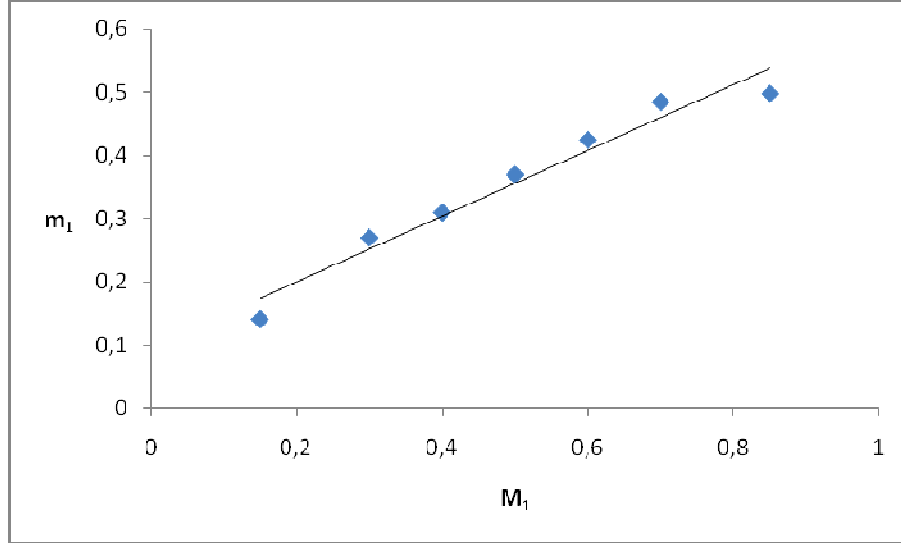
Tablo 3.11’de aşı kopolimerlerinin elementel analiz sonuçlarıyla birlikte aşılama kullanılan SHAA ve MMA monomerlerin başlangıç ve aşı kopolimerindeki bileşimleri gösterilmektedir.

Tablo 3.11. Sel-g-(SHAAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin elementel analiz sonuçları ve monomerlerin başlangıç ve aşı kopolimerlerindeki bileşimleri

Aşı Kopolimer	Elementel Analiz			Monomerlerin Başlangıç Mol Kesri		Aşı Kopolimerinde Monomerlerin Mol Kesri*	
	% C	% H	% N	SHAA (M ₁)	MMA (M ₂)	SHAA (m ₁)	MMA (m ₂)
A	43.90	6.03	2.16	0.85	0.15	0.498	0.502
B	43.02	6.44	2.11	0.70	0.30	0.485	0.515
C	43.62	5.71	1.87	0.60	0.40	0.425	0.575
D	43.89	6.51	1.65	0.50	0.50	0.370	0.630
E	44.04	7.01	1.40	0.40	0.60	0.310	0.690
F	45.07	6.43	1.23	0.30	0.70	0.270	0.730
G	45.58	6.05	0.66	0.15	0.85	0.141	0.859

* Elementel analizde azot yüzdesi esas alınarak bulundu

Başlangıç SHAA monomer bileşimi (M_1)'e karşı aşırı kopolimerdeki SHAA monomer bileşimi (m_1) Şekil 3.17'de verilmektedir.



Şekil 3.17. Başlangıç ve aşırı kopolimerdeki SHAA monomer bileşiminin değişimi

Kelen-Tudos (KT), Finemann-Ross (FR), Inverted Finemann-Ross (IFR), Yezrielev Brokhina Roskin (YBR) yöntemlerine göre reaktivite oranlarının bulunması için gerekli parametreler Tablo 3.12'de verilmektedir.

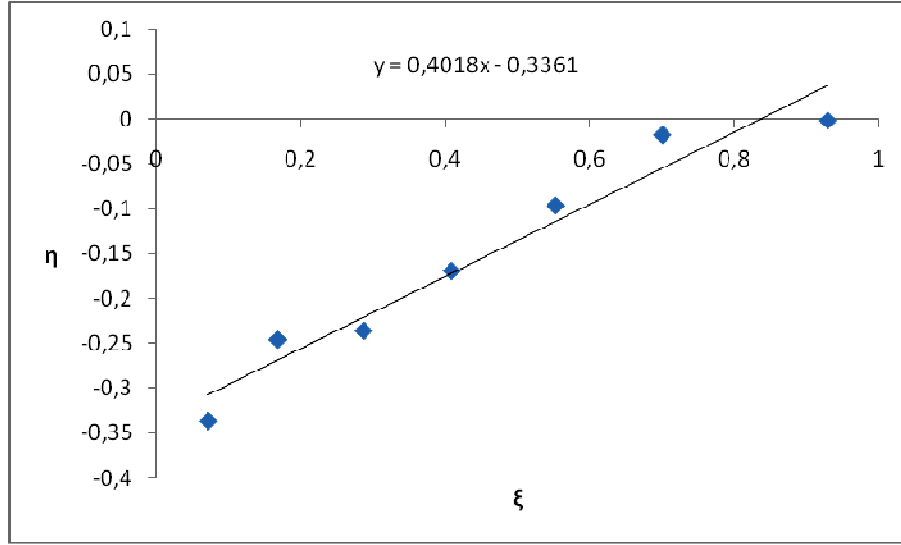
Tablo 3.12. Reaktivite oranlarının bulunmasında kullanılan bazı yöntemler için parametreler

Aşırı Kopolimer	$F = \frac{M_1}{M_2}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	$G = \frac{F(f-1)}{f}$	$H = \frac{F^2}{f}$	$\eta = \frac{G}{\alpha + H}$	$\xi = \frac{H}{\alpha + H}$	G/H	$1/H$	$H^{3/2}$
A	5.667	0.992	-0.046	32.374	-0.001	0.929	-0.001	0.031	184.202
B	2.333	0.942	-0.144	5.778	-0.017	0.700	-0.025	0.173	13.889
C	1.500	0.739	-0.530	3.045	-0.096	0.552	-0.174	0.328	5.314
D	1.000	0.587	-0.704	1.704	-0.169	0.408	-0.413	0.587	2.224
E	0.667	0.449	-0.819	0.991	-0.236	0.286	-0.826	1.009	0.987
F	0.429	0.370	-0.731	0.497	-0.246	0.167	-1.471	2.012	0.350
G	0.176	0.164	-0.897	0.189	-0.337	0.071	-4.746	5.291	0.082

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 2.474$$

3.3.2.1. SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Kelen-Tudos (KT) Yöntemi İle Bulunması

Tablo 3.12’de verilen η ve ξ değerleri Şekil 3.18’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.



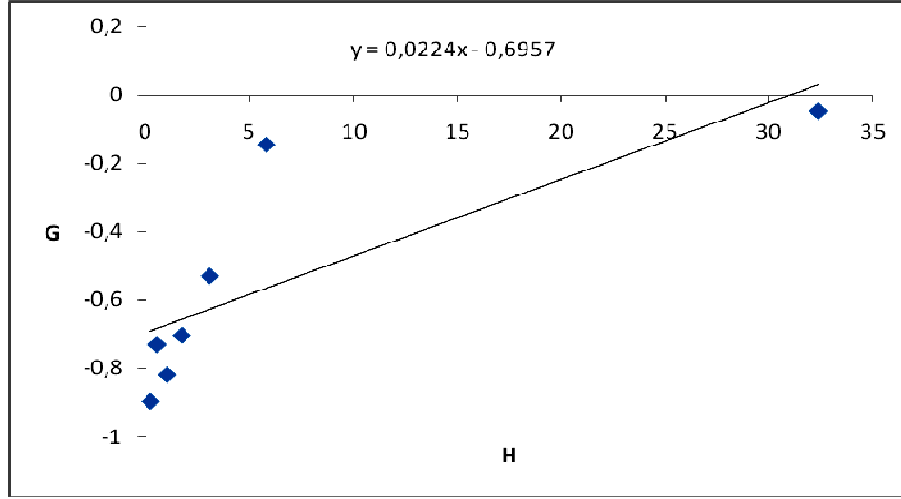
Şekil 3.18. KT yöntemi için η - ξ grafiği

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{KT eşitliğinden; doğrunun eğimi } r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \text{ 'ya, kayma ise } -\frac{r_2}{\alpha} \text{ 'ya}$$

eşit olacağından, $r_1=0.066$ ve $r_2=0.832$ olarak bulundu.

3.3.2.2. SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Finemann-Ross (FR) Yöntemi İle Bulunması

Tablo 3.12’de verilen H ve G değerleri Şekil 3.19’da görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.

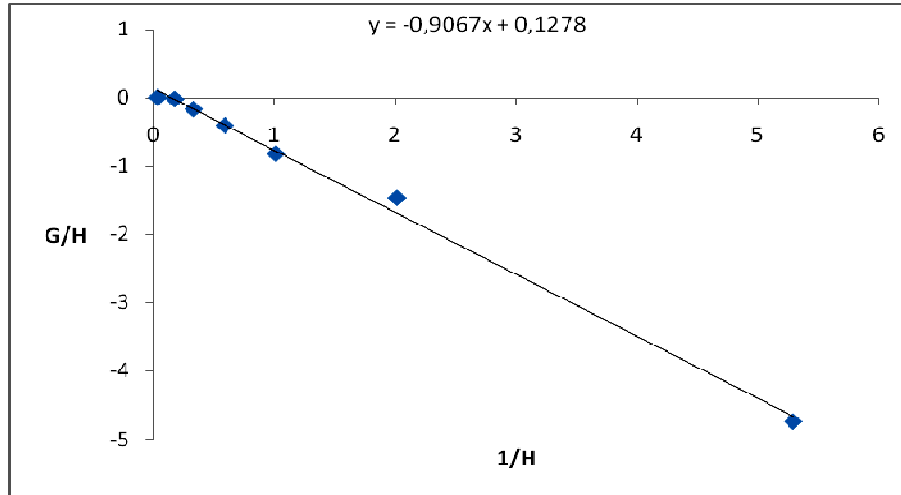


Şekil 3.19. FR yöntemi için G-H grafiği

$G=r_1H - r_2$ FR eşitliğinden; $r_1=0.022$ ve $r_2=0.696$ olarak bulundu.

3.3.2.3. SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Inverted Finemann-Ross (IFR) Yöntemi İle Bulunması

Tablo 3.12’de verilen $1/H$ ’a karşı G/H değerleri Şekil 3.20’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.

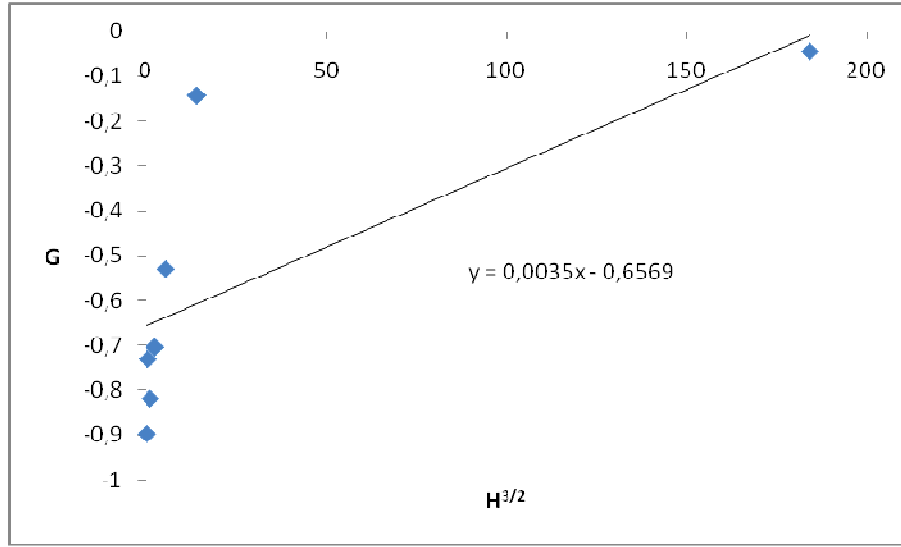


Şekil 3.20. IFR yöntemi için G/H - 1/H grafiği

$G/H=r_2(1/H) + r_1$ IFR eşitliğinden; $r_1=0.128$ ve $r_2=0.907$ bulundu.

3.3.2.4. SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Yezrielev, Brokhina, Roskin (YBR) Yöntemi İle Bulunması

Yine Tablo 3.12’de verilen G ve $H^{3/2}$ değerleri Şekil 3.21’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.



Şekil 3.21. YBR yöntemi için G- $H^{3/2}$ grafiği

$G/H = r_1 H^{3/2} - r_2$ YBR eşitliğinden; $r_1 = 0.004$ ve $r_2 = 0.657$ bulundu.

3.3.2.5. SHAA/MMA Monomer Karışımlarındaki Monomer Reaktivite Oranlarının Extended Kelen-Tudos (KT) Yöntemi İle Bulunması

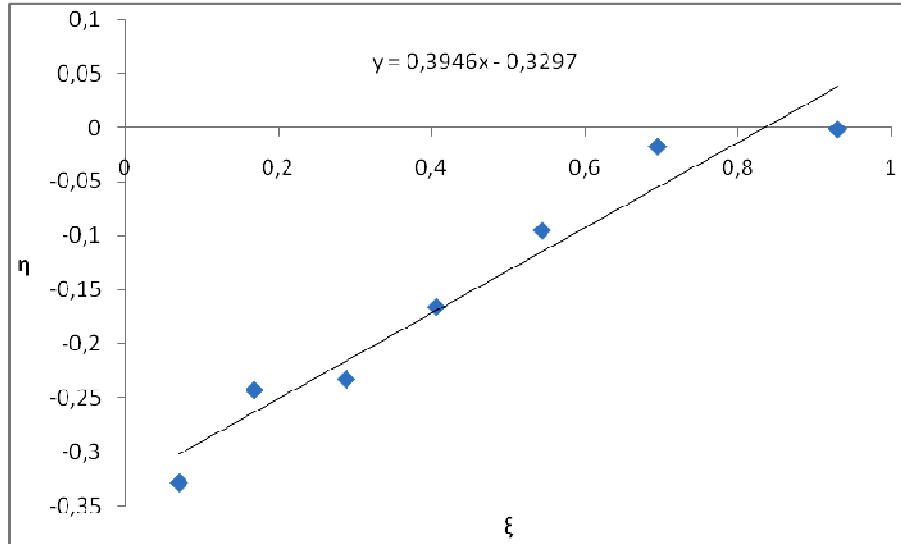
Monomerlerin, kopolimerlere dönüşüm yüzdeleri gözönüne alınarak yeniden hesaplanan H ve G parametreleri Tablo 3.13’de verilmektedir.

Tablo 3.13. EKT yönteminde kullanılan parametreler

Aşı Kopolimer	Dönüşüm (w)	$\xi_2 = \frac{w(\mu+f)}{(\mu+f)}$	$\xi_1 = \xi_2 \cdot \left(\frac{f}{F}\right)$	$Z = \frac{\log(1-\xi_1)}{\log(1-\xi_2)}$	$H = \frac{f}{Z^2}$	$G = \frac{f-1}{Z}$	$\eta = \frac{G}{\alpha+H}$	$\xi = \frac{H}{\alpha+H}$
A	0.027	0.106	0.019	0.171	33.925	-0.047	-0.001	0.930
B	0.030	0.057	0.023	0.404	5.772	-0.144	-0.017	0.695
C	0.032	0.050	0.025	0.494	3.028	-0.528	-0.095	0.544
D	0.034	0.046	0.027	0.581	1.739	-0.711	-0.166	0.406
E	0.037	0.045	0.030	0.662	1.025	-0.832	-0.233	0.288
F	0.039	0.041	0.035	0.851	0.511	-0.740	-0.243	0.168
G	0.043	0.044	0.041	0.930	0.190	-0.899	-0.329	0.070

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 2.539$$

KT yönteminde olduğu gibi, Tablo 3.13’de verilen η ve ξ değerleri Şekil 3.22’de gösterilen grafiğe geçirilip doğru denklemi alındı.

**Şekil 3.22.** EKT yöntemi için η - ξ grafiği

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{KT eşitliğinden; doğrunun eğimi } r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \text{ 'ya, kayma ise}$$

$-\frac{r_2}{\alpha}$ 'ya eşit olacağından, $r_1 = 0.065$, $r_2 = 0.837$ olarak bulundu.

Tüm yöntemlerde r_1 , SHAA monomerinin reaktivite oranını; r_2 ise MMA monomerinin reaktivite oranını göstermektedir. Yöntemlere ait reaktivite oranları Tablo 3.14’de gösterilmektedir.

Tablo 3.14. Çeşitli yöntemlere göre hesaplanan reaktivite oranları

Yöntem	r_{SHAA}	r_{MMA}
KT	0.066	0.832
EKT	0.065	0.837
FR	0.022	0.696
IFR	0.128	0.907
YBR	0.004	0.657

3.4. Geleneksel Radikalik Yöntemle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerin Metal Tutması

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi yardımıyla 50 kat seyreltme sonucu okunan absorbans değerleriyle polimere tutunan metal iyonu miktarı bulundu. Aşağıdaki formüller yardımıyla polimerin tuttuğu metal iyonu miktarı (mg) ile yüzdesi (%) belirlendi ve Tablo 3.15’de gösterildi.

$$\text{Polimerin Tuttuğu Metal İyonu Miktarı (mg)} = m_b - m_s$$

$$\text{Polimerin Tuttuğu Metal İyonu Yüzdesi (\%)} = \frac{m_b - m_s}{m_b} \times 100$$

m_b = Başlangıçta çözeltide bulunan metal iyonu miktarı

m_s = Deney sonunda çözeltide kalan metal iyonu miktarı

Tablo 3.15. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin metal iyonu tutma miktarı

Polimer (50 mg)	Tutulan Ni ⁺² Miktarı		Tutulan Co ⁺² Miktarı		Tutulan Cu ⁺² Miktarı		Tutulan Cd ⁺² Miktarı		Tutulan Pb ⁺² Miktarı		Tutulan Fe ⁺³ Miktarı		Tutulan Cr ⁺³ Miktarı	
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
Selüloz	0.25	40.0	0.24	38.4	0.25	40.0	0.24	38.4	0.26	41.6	0.33	53.0	0.32	51.2
Sel met	0.27	43.2	0.25	40.0	0.26	41.6	0.22	35.2	0.30	48.0	0.35	56.0	0.33	53.0
Selüloz-g-4NFAA	0.31	49.6	0.26	41.6	0.32	51.2	0.35	56.0	0.28	44.8	0.30	48.0	0.35	56.0
Selüloz-g-SHAA	0.28	44.8	0.27	43.2	0.36	57.6	0.19	30.4	0.25	40.0	0.40	64.0	0.33	52.8
Selüloz-g-4VP	0.27	43.2	0.28	44.8	0.31	49.6	0.26	41.6	0.23	36.8	0.39	62.4	0.36	57.6
Selüloz-g-AM	0.23	36.8	0.27	43.2	0.27	43.2	0.35	56.0	0.27	43.2	0.30	48.0	0.31	49.6
Selüloz-g-MAM	0.23	36.8	0.30	48.0	0.25	40.0	0.20	30.4	0.26	41.6	0.29	46.4	0.32	51.2
Selüloz-g-DAAM	0.25	40.0	0.26	41.6	0.29	46.4	0.27	43.2	0.36	57.6	0.34	54.4	0.33	52.8
Selüloz-g-MMA	0.23	36.8	0.25	40.0	0.31	49.6	0.23	36.8	0.27	43.2	0.33	53.0	0.33	52.8
Selüloz-g-DA	0.25	40.0	0.30	48.0	0.29	46.4	0.31	49.6	0.23	36.8	0.44	70.4	0.46	73.6

3.5. Geleneksel Radikalik ve ATRP Yöntemiyle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerin Su Tutması

Selülozun geleneksel radikalik ve ATRP yöntemiyle elde edilen aşı kopolimerlerinin 10 ton basınçla preslenerek oluşturulan tabletlerden hesaplanan su tutma değerleri sırasıyla Tablo 3.16 ve Tablo 3.17’de verilmektedir.

Tablo 3.16. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin su tutma değerleri

Polimer	Su Tutma (%)
Selüloz	188
Sel met	211
Selüloz- <i>g</i> -4NFAA	293
Selüloz- <i>g</i> -SHAA	254
Selüloz- <i>g</i> -4VP	232
Selüloz- <i>g</i> -AM	365
Selüloz- <i>g</i> -MAM	350
Selüloz- <i>g</i> -DAAM	304
Selüloz- <i>g</i> - MMA	343
Selüloz- <i>g</i> - DA	275

Tablo 3.17. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin su tutma değerleri

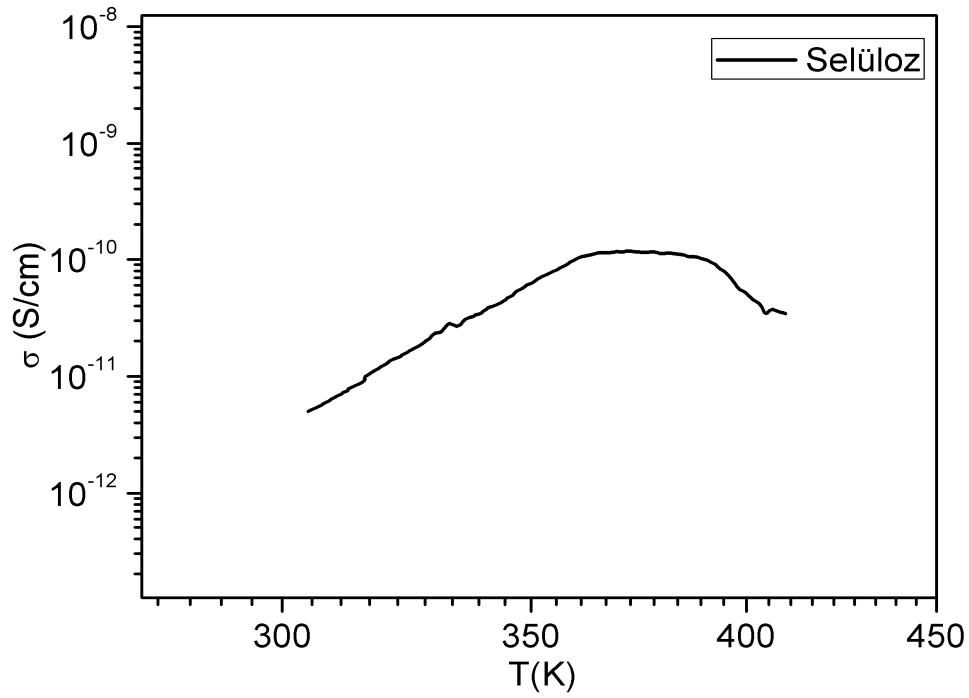
Polimer	Su Tutma (%)
Selüloz	188
Sel ClAc	250
Sel- <i>g</i> -4NFAA	328
Sel- <i>g</i> -SHAA	292
Sel- <i>g</i> -4VP	271
Sel - <i>g</i> -AM	401
Sel- <i>g</i> -DAAM	340
Sel- <i>g</i> -DA	313

3.6. ATRP Yöntemiyle Sentezlenen Aşı Kopolimerlerden Yarı-iletken Özellik Gösteren Polimerlerin Fiziksel Ölçümleri

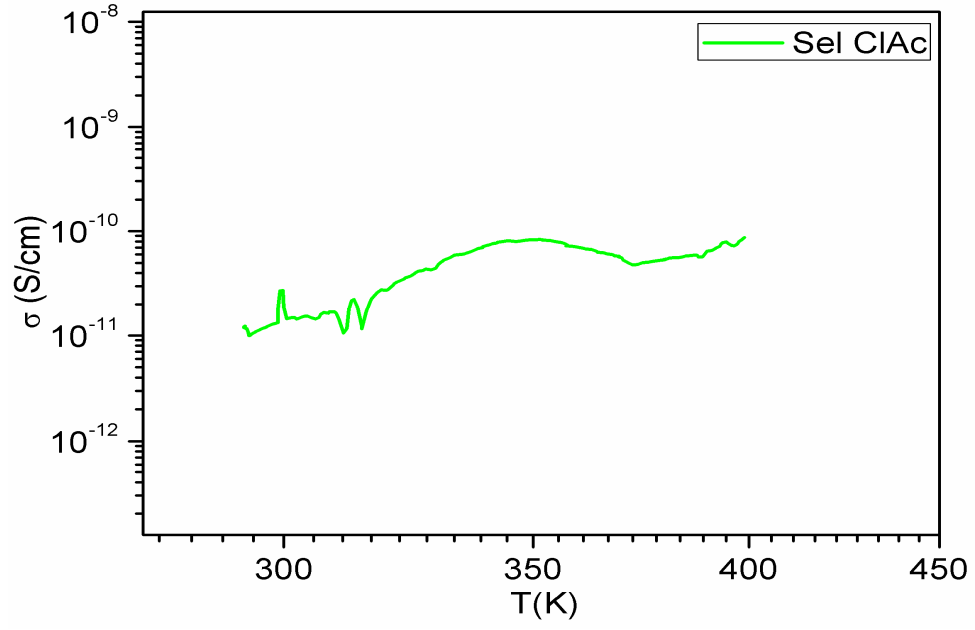
Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP, Sel-g-DAAM ve Sel-g-DA polimerlerinin elektriksel iletkenlik; Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP ve Sel-g-DA polimerlerinin optik soğurma ve optik geçirgenlik ölçümleri alındı.

3.6.1. Polimerlerin Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

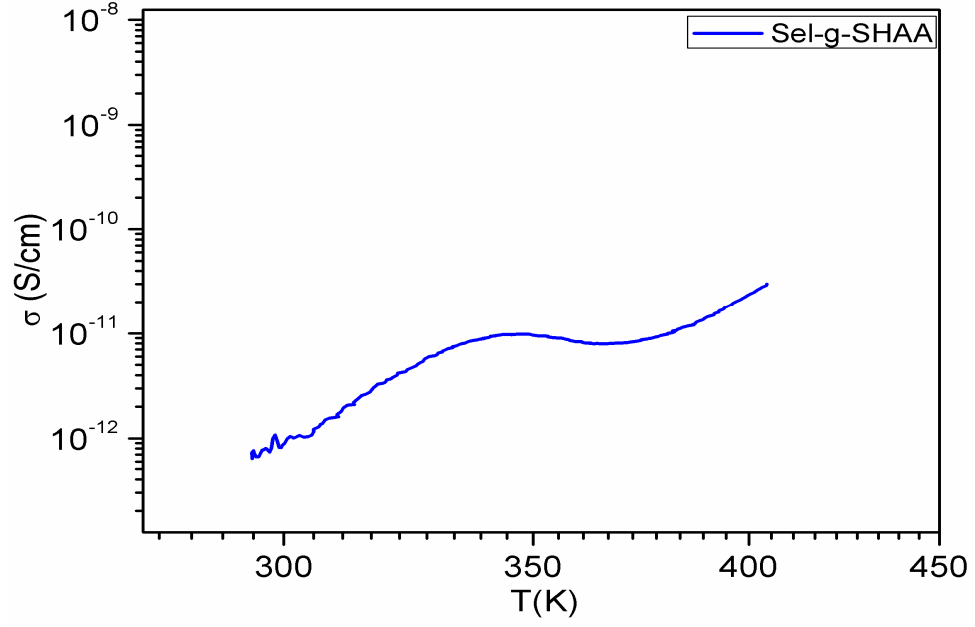
Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP, Sel-g-DAAM ve Sel-g-DA polimerlerinin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları sırasıyla aşağıda verilmiştir.



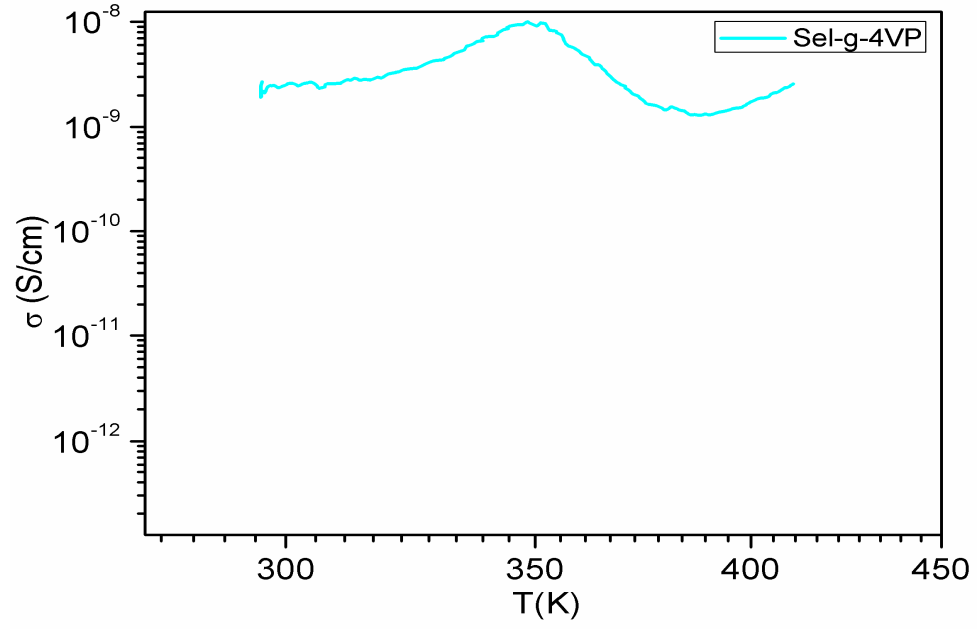
Şekil 3.23. Selülozun DC iletkenlik grafiği



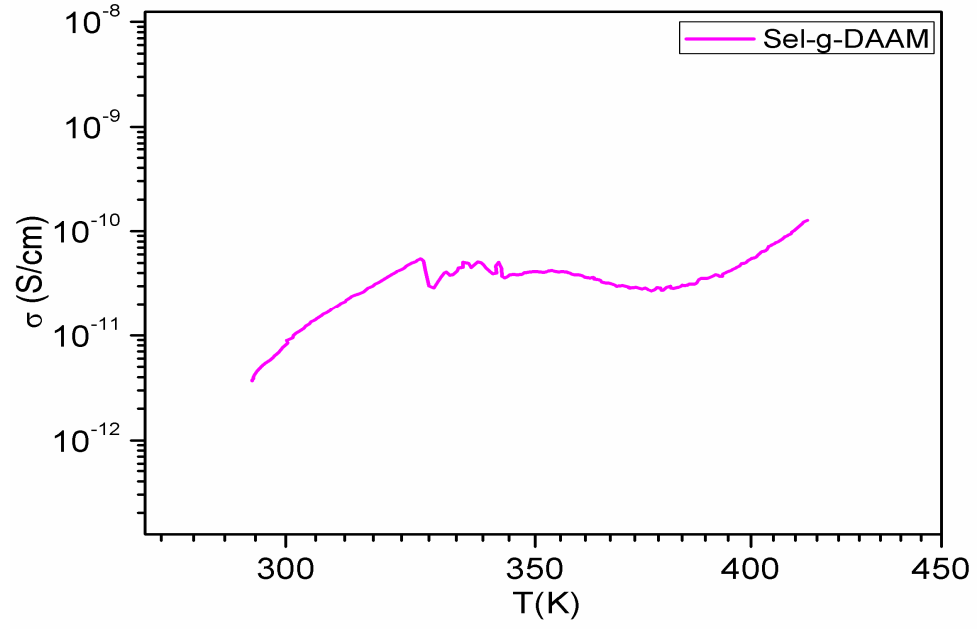
Şekil 3.24. Sel ClAc'in DC iletkenlik grafiği



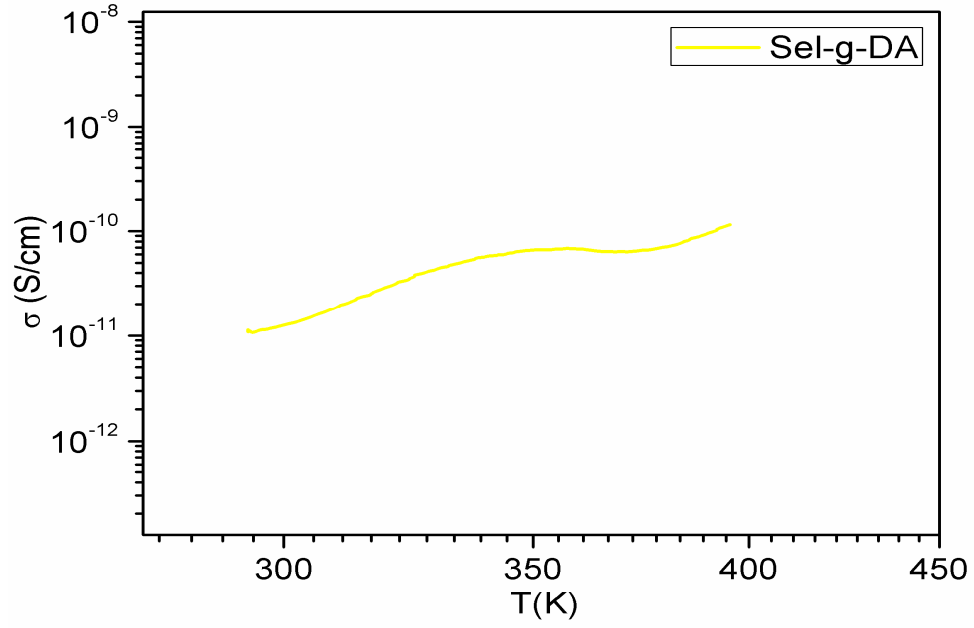
Şekil 3.25. Sel-g-SHAA'nın DC iletkenlik grafiği



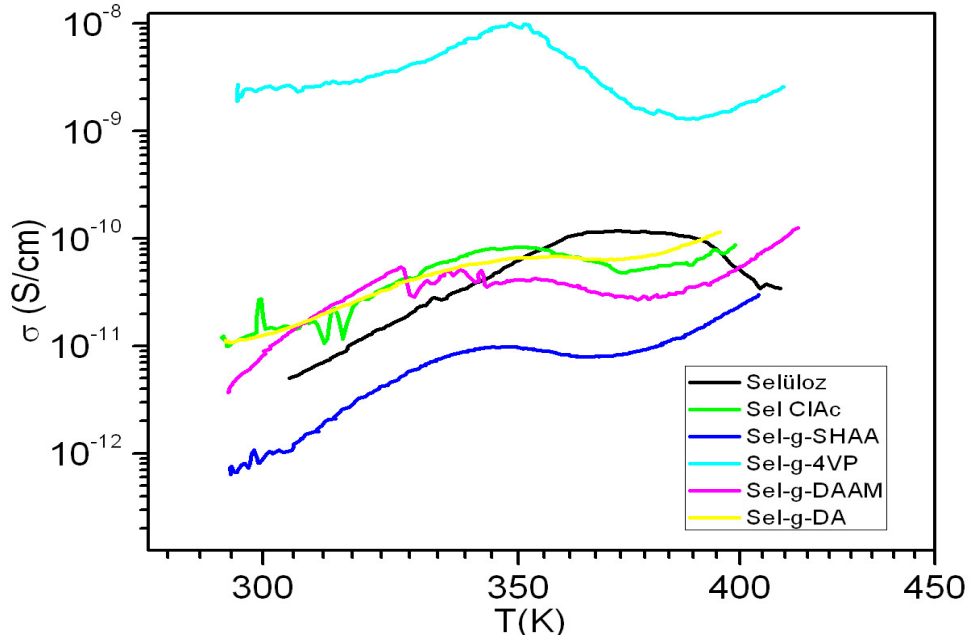
Şekil 3.26. Sel-g-4VP'nin DC iletkenlik grafiği



Şekil 3.27. Sel-g-DAAM'ın DC iletkenlik grafiği



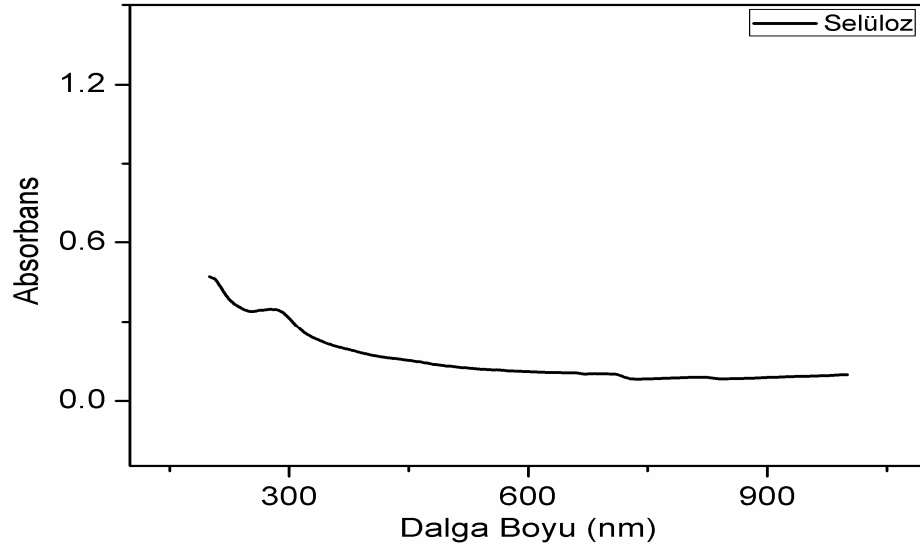
Şekil 3.28. Sel-g-DA'nın DC iletkenlik grafiği



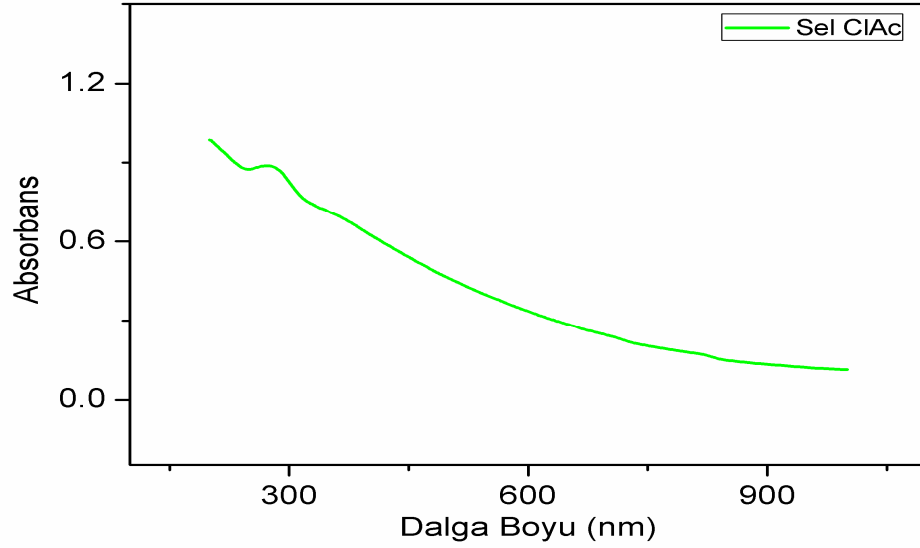
Şekil 3.29. Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP, Sel-g-DAAM ve Sel-g-DA polimerlerinin toplu halde DC iletkenlik grafiği

3.6.2. Polimerlerin Optik Soğurma Ölçüm Sonuçları (A)

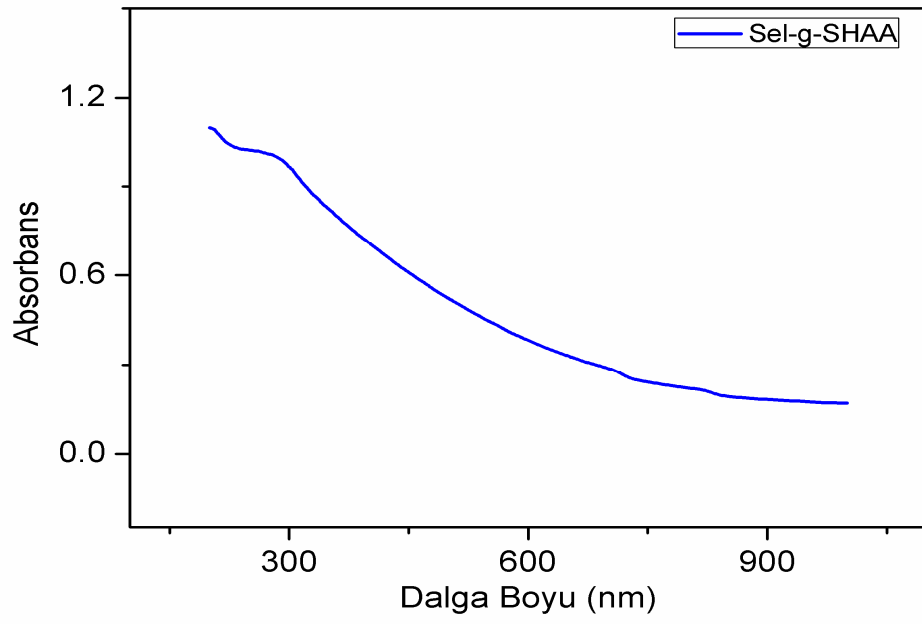
Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP ve Sel-g-DA polimerlerinin optik soğurma ölçüm sonuçları sırasıyla aşağıda verilmiştir.



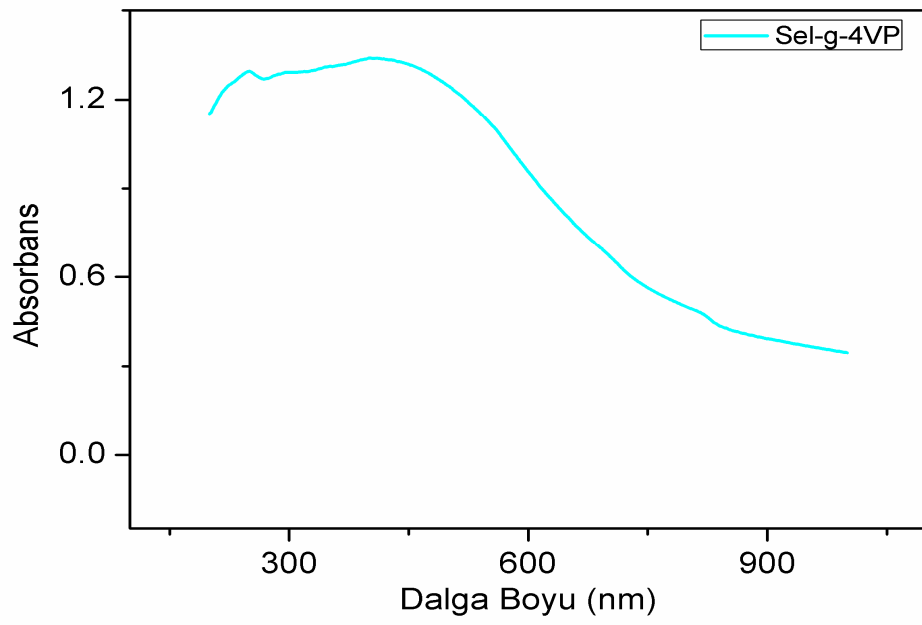
Şekil 3.30. Selülozun optik soğurma spektrumu



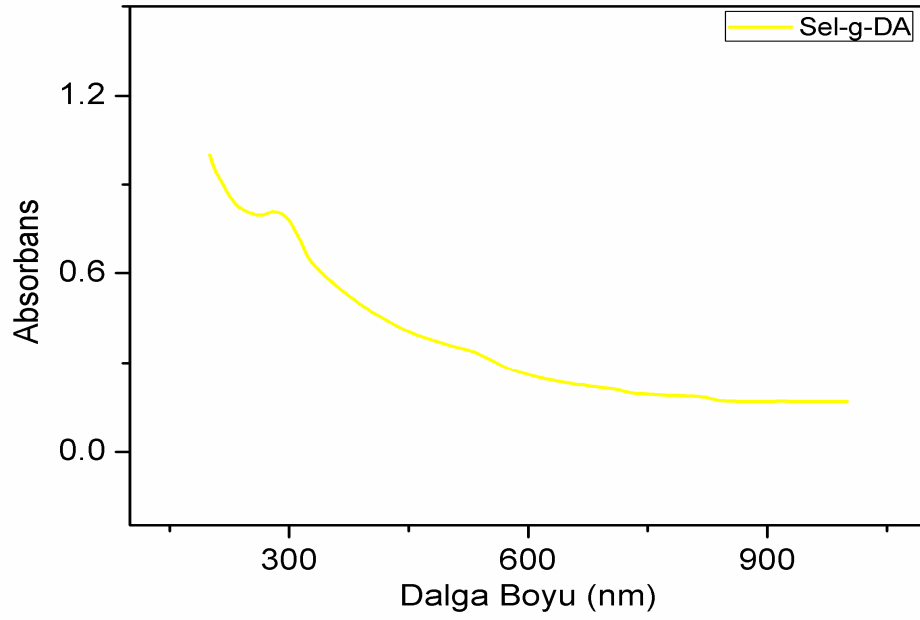
Şekil 3.31. Sel ClAc'in optik soğurma spektrumu



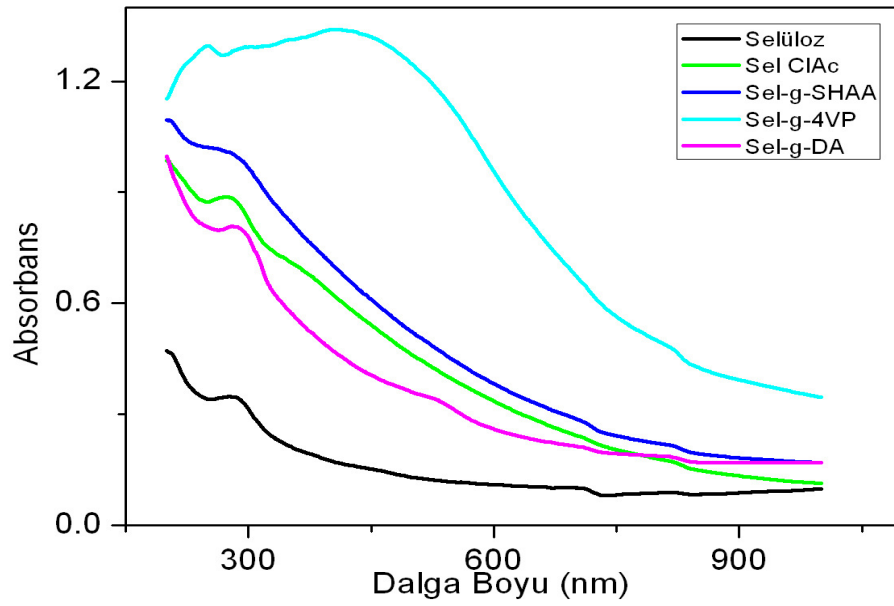
Şekil 3.32. Sel-g-SHAA'nın optik soğurma spektrumu



Şekil 3.33. Sel-g-4VP'nin optik soğurma spektrumu



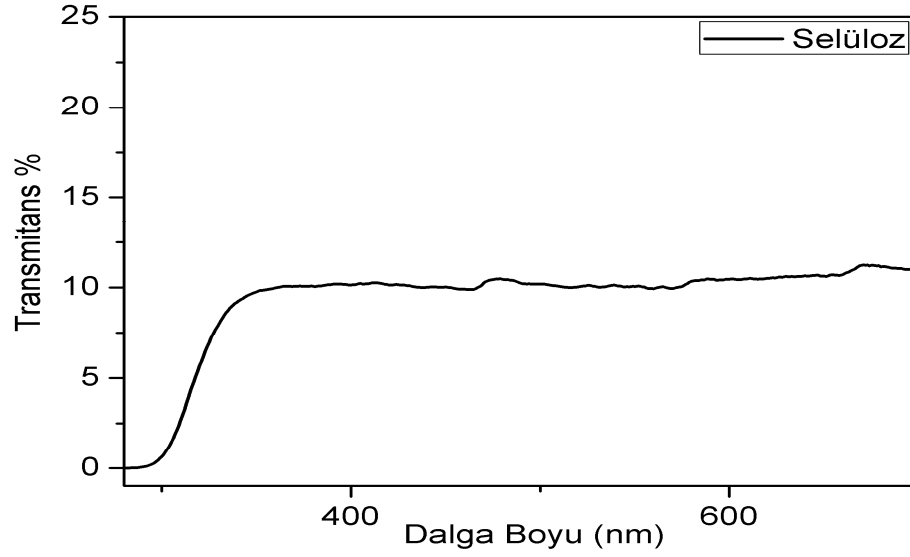
Şekil 3.34. Sel-g-DA'nın optik soğurma spektrumu



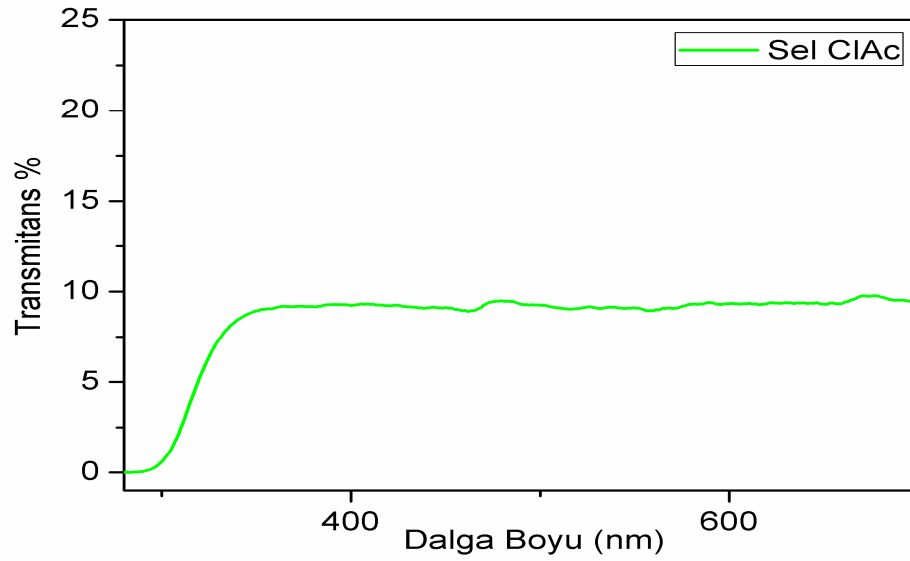
Şekil 3.35. Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP ve Sel-g-DA polimerlerinin toplu halde optik soğurma spektrumu

3.6.3. Polimerlerin Optik Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları (T)

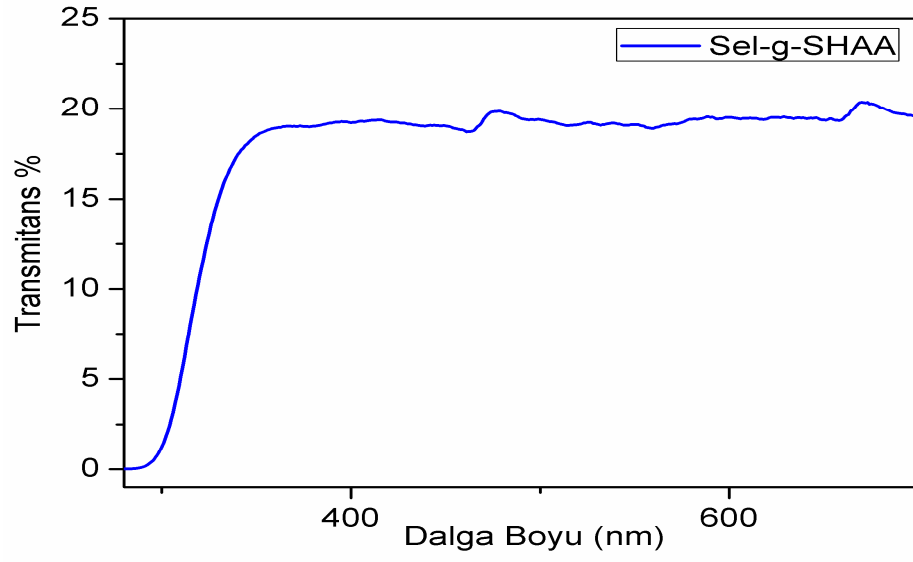
Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP ve Sel-g-DA polimerlerinin optik geçirgenlik ölçüm sonuçları sırasıyla aşağıda verilmiştir.



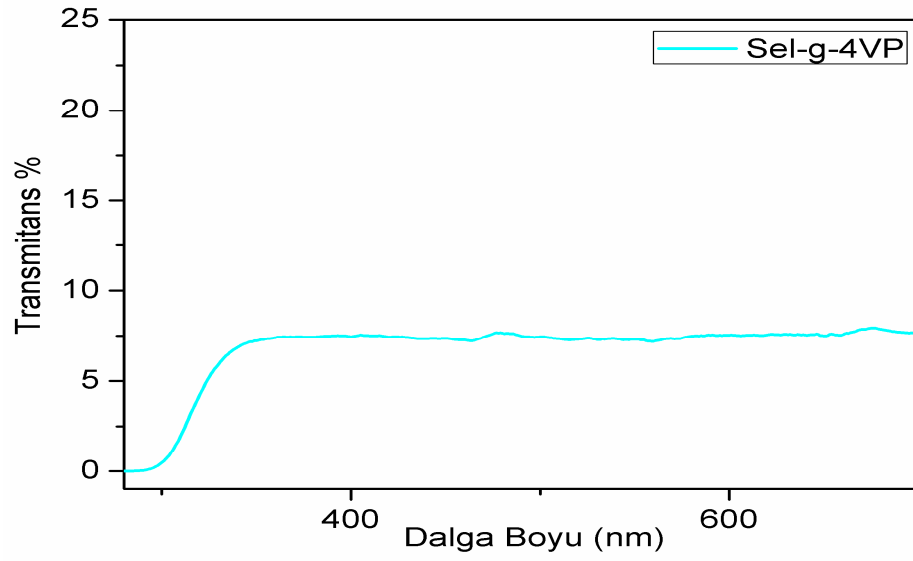
Şekil 3.36. Selülozun optik geçirgenlik spektrumu



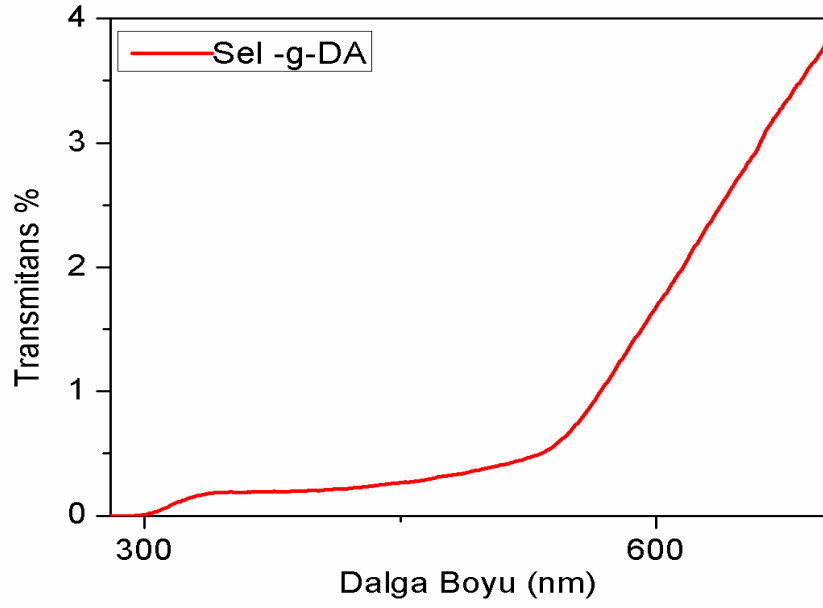
Şekil 3.37. Sel ClAc'ın optik geçirgenlik spektrumu



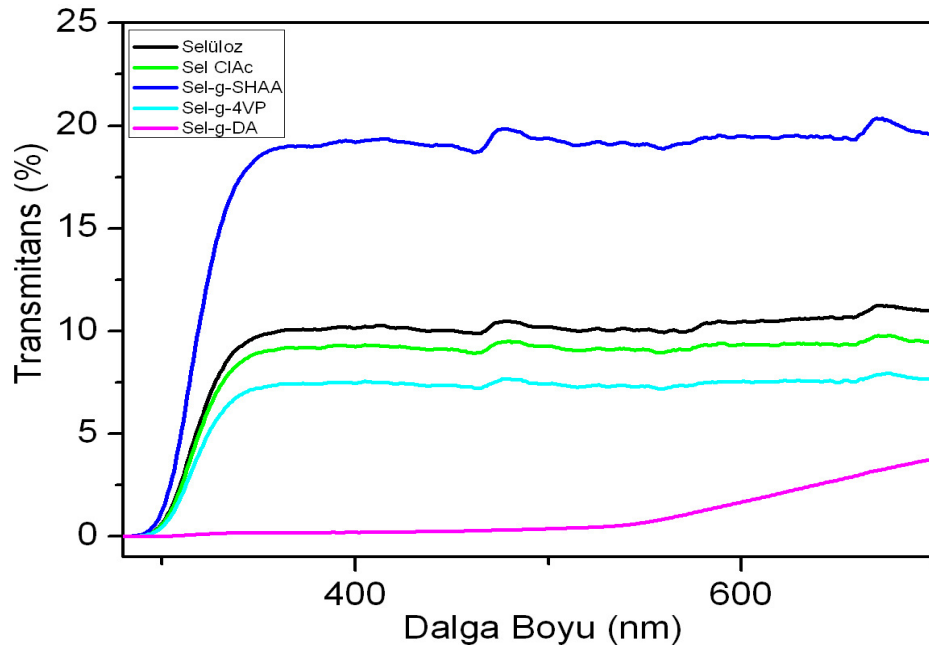
Şekil 3.38. Sel-g-SHAA'nın optik geçirgenlik spektrumu



Şekil 3.39. Sel-g-4VP' nin optik geçirgenlik spektrumu



Şekil 3.40. Sel-g-DA'nın optik geçirgenlik spektrumu

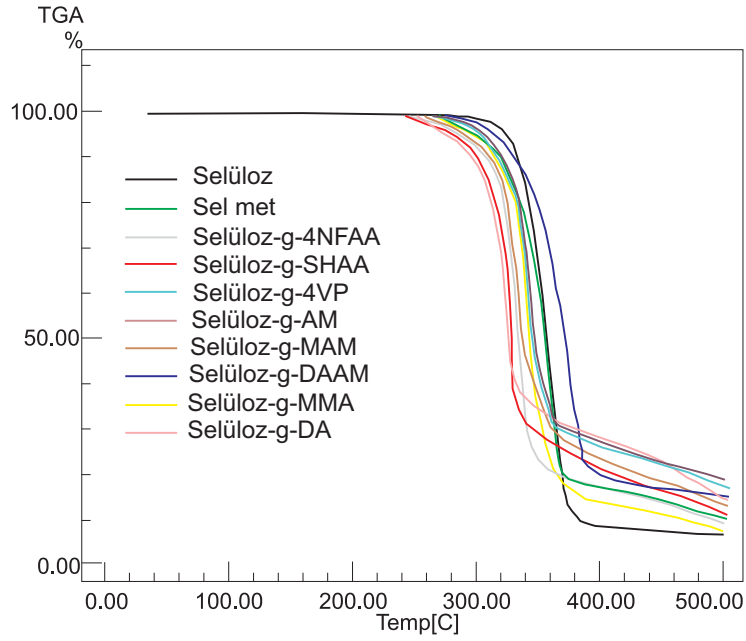


Şekil 3.41. Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP ve Sel-g-DA polimerlerinin toplu halde optik geçirgenlik spektrumu

3.7. Aşı Kopolimerlerinin Termal Özellikleri

3.7.1. Geleneksel Radikalik Yöntemle Elde Edilen Aşı Kopolimerlerinin Termal Özellikleri

Selülozun geleneksel radikalik yöntemle elde edilen aşı kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.42’de, TGA eğrilerine ait değerler ise Tablo 3.18’de yer almaktadır.



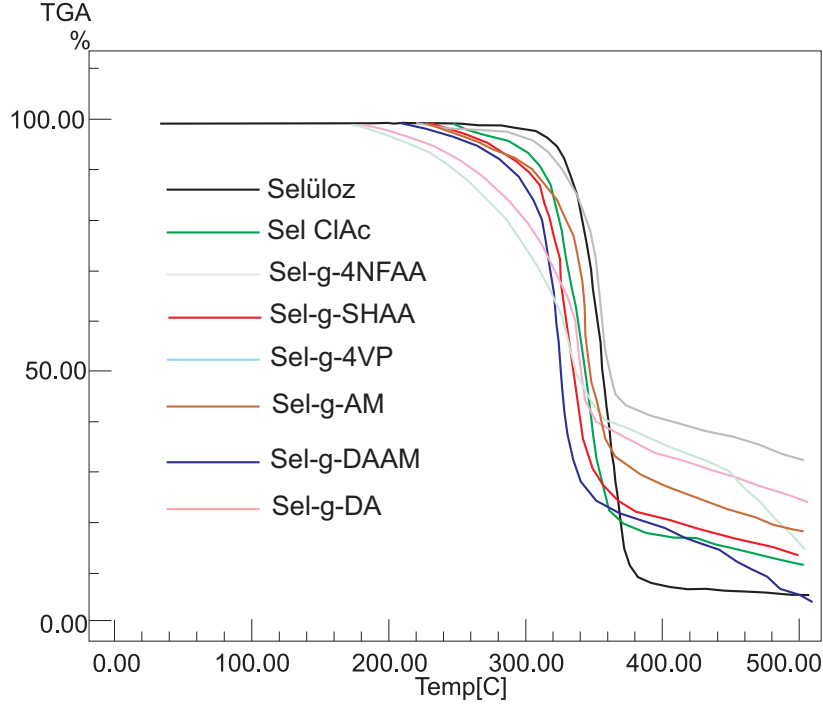
Şekil 3.42. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin TGA eğrileri

Tablo 3.18. Selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin TGA eğrilerine ait değerler

Polimer	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	% 50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık (°C)	500°C’deki % Artık
Selüloz	290	370	7.0
Sel met	270	340	9,3
Selüloz-g-4NFAA	240	332	8.2
Selüloz-g-SHAA	220	327	9
Selüloz-g-4VP	255	335	14
Selüloz-g-AM	251	341	15.3
Selüloz-g-MAM	248	352	12.3
Selüloz-g-DAAM	247	334	13
Selüloz-g-MMA	261	344	6.2
Selüloz-g-DA	210	325	14.3

3.7.2. ATRP Yöntemiyle Elde Edilen Aşı Kopolimerlerinin Termal Özellikleri

Selülozun ATRP yöntemle elde edilen aşı kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 3.43’de görülmektedir. TGA eğrilerine ait değerler ise Tablo 3.19’da yer almaktadır.



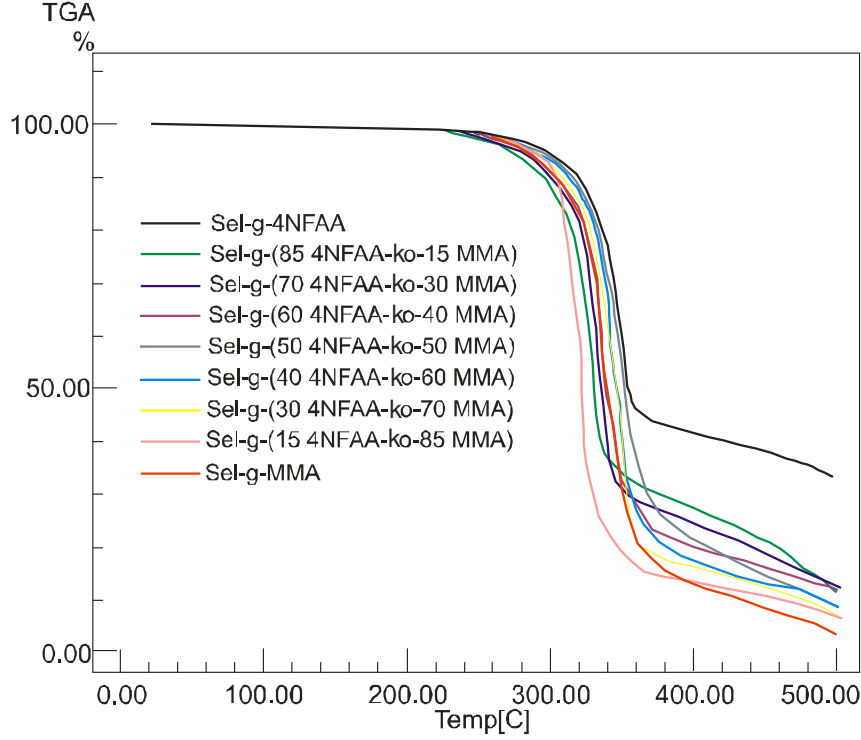
Şekil 3.43. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin TGA eğrileri

Tablo 3.19. Selüloz, Sel ClAc ve aşı kopolimerlerinin TGA eğrilerine ait değerler

Polimer	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	% 50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık (°C)	500°C’deki % Artık
Selüloz	290	370	7.0
Sel ClAc	265	355	15.8
Sel-g-4NFAA	220	355	29.9
Sel-g-SHAA	221	344	12.5
Sel-g-4VP	180	333	13.9
Sel-g-AM	226	347	19.1
Sel-g-DAAM	209	323	2.8
Sel-g-DA	184	337	19.9

3.7.3. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) Aşı Kopolimer Serisinin Termal Özellikleri

Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serisinin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 3.44’de görülmektedir. TGA eğrilerine ait değerler ise Tablo 3.20’de yer almaktadır.



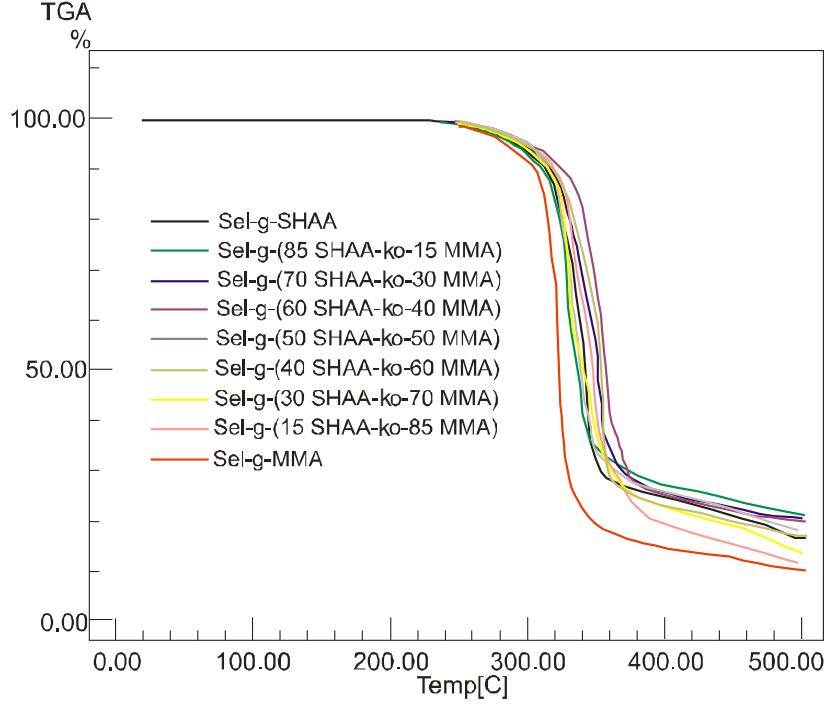
Şekil 3.44. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serisinin TGA eğrileri

Tablo 3.20. Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin TGA eğrilerine ait değerler

Polimerler	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	% 50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık (°C)	500°C’deki % Artık
Sel-g-4NFAA	220	355	29.9
Sel-g-(85 4NFAA-ko-15 MMA)	222	353	20
Sel-g-(70 4NFAA-ko-30 MMA)	226	351	15
Sel-g-(60 4NFAA-ko-40 MMA)	230	350	13
Sel-g-(50 4NFAA-ko-50 MMA)	235	350	9.9
Sel-g-(40 4NFAA-ko-60 MMA)	239	349	9.9
Sel-g-(30 4NFAA-ko-70 MMA)	243	346	8.5
Sel-g-(15 4NFAA-ko-85 MMA)	247	343	8.9
Sel-g-MMA	250	340	8.7

3.7.4. Sel-g-(SHAA-ko-MMA) Aşı Kopolimer Serisinin Termal Özellikleri

Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimer serisinin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 3.45’de görülmektedir. TGA eğrilerine ait değerler ise Tablo 3.21’de yer almaktadır.



Şekil 3.45. Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimer serisinin TGA eğrileri

Tablo 3.21. Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinin TGA eğrilerine ait değerler

Polimerler	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	% 50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık (°C)	500°C’deki % Artık
Sel-g-SHAA	221	344	12.5
Sel-g-(85 SHAA-ko-15 MMA)	223	346	15
Sel-g-(70 SHAA-ko-30 MMA)	228	345	14
Sel-g-(60 SHAA-ko-40 MMA)	230	344	13
Sel-g-(50 SHAA-ko-50 MMA)	235	343	13
Sel-g-(40 SHAA-ko-60 MMA)	239	342	11.5
Sel-g-(30 SHAA-ko-70 MMA)	243	341	10.1
Sel-g-(15 SHAA-ko-85 MMA)	246	340	9.2
Sel-g-MMA	250	340	8.7

4. TARTIŞMA

Toz selülozun geleneksel radikalik ve ATRP yoluyla aşılmasında kullanılan 4NFAA ve SHAA amit monomerleri literatüre uygun olarak sentezlendi [15,30,52,53].

4NFAA monomerinin IR spektrumunda; 3280 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi ile 1597 cm^{-1} 'de N-H eğilmesi, 1672 cm^{-1} 'de amit C=O, 1643 cm^{-1} 'de olefinik C=C gerilmesi, 1504 cm^{-1} 'de aromatik NO₂ gerilmesi, 1615 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme titreşimleri yapıyı karakterize etmektedir. ¹H-NMR spektrumunda; 10.8 ppm'de N-H, 5.9 ppm'de =CH₂, 6.5 ppm'de olefinik =CH, 8.2-7.9 ppm'de aromatik halka protonları, ¹³C-NMR spektrumunda ise; 147 ppm'de C-NH, 143 ppm'de C-NO₂, 164 ppm'de C=O, 127 ppm'de =CH₂, 131 ppm'de olefinik =CH, 119-125 ppm'deki aromatik halka karbonlarını gösteren pikler 4NFAA monomeri için karakteristiktir [12,15,30].

SHAA monomerinin IR spektrumunda; 3290 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi ile 1558 cm^{-1} 'de N-H eğilmesi, 1657 cm^{-1} 'de amit C=O, 1623 cm^{-1} 'de olefinik C=C gerilmesi, 2932 ve 2854 cm^{-1} 'de ise siklo CH₂ gerilme titreşimleri yapıyı karakterize etmektedir. ¹H-NMR spektrumunda; 6.9 ppm'de N-H, 3.7 ppm'de NH-CH, 6.2 ppm'de =CH₂, 5.4 ppm'de olefinik =CH, 1.1-1.9 ppm'de siklo protonları, ¹³C-NMR spektrumunda ise; 48 ppm'de CH-NH, 165 ppm'de C=O, 125 ppm'de =CH₂, 132 ppm'de alifatik =CH, 25-33 ppm'deki siklo karbonlarını gösteren pikler SHAA monomeri için karakteristiktir [52-53].

Toz selülozdan elde edilen Sel met ve aşı kopolimerleri çözünmediği için yapısı sadece IR, TGA ve elementel analizle aydınlatıldı. Sel met'in IR spektrumunda selüloza göre 3500-3200 cm^{-1} 'deki O-H gerilme titreşiminin azalması, 1730 cm^{-1} 'de ester C=O ve 1625 cm^{-1} 'de ise C=C gerilme titreşim piklerinin görülmesi yapının oluştuğuna işaret eder. Sübstitüsyon derecesinin bulunması için, literatüre uygun olarak elementel analizde karbon yüzdesi esas alındı [13,15,29]. Sel-O⁻K⁺ tuzunun metakroilklorürle reaksiyonu sonucu elde edilen Sel met'in mol olarak yüzde sübstitüsyonu 21.34 olarak bulundu.

Sel met'in geleneksel radikalik yöntemle aynı şartlar altında 4NFAA, SHAA, 4VP, AM, MAM, DAAM, MMA ve DA vinil monomerleriyle aşılması sonucu oluşan Selüloz-g-4NFAA, Selüloz-g-SHAA, Selüloz-g-4VP, Selüloz-g-AM, Selüloz-g-MAM, Selüloz-g-DAAM, Selüloz-g-MMA ve Selüloz-g-DA aşı kopolimerlerinin yapısı IR, TGA ve elementel analizle belirlendi. IR spektrumunda Selüloz-g-4NFAA için; 1645 cm^{-1} 'de amit C=O gerilme titreşim pikinin oluşumu ve 1730 cm^{-1} ester pikinin azalması, Selüloz-g-

SHAA için; 1654 cm^{-1} 'de amit C=O gerilme titreşim pikinin oluşumu ve 1730 cm^{-1} ester pikinin azalması, Selüloz-g-4VP için; 1603 cm^{-1} 'de piridin halka gerilmesinin oluşumu ve 1730 cm^{-1} ester pikinin azalması, Selüloz-g-AM için; 1655 cm^{-1} 'de amit C=O gerilme titreşiminin oluşumu ve 1730 cm^{-1} ester pikinin azalması, Selüloz-g-MAM için; 1655 cm^{-1} 'de amit C=O gerilme titreşiminin oluşumu ve 1730 cm^{-1} ester pikinin azalması, Selüloz-g-DAAM için 1656 cm^{-1} 'de amit C=O pikinin oluşumu ve 1730 cm^{-1} ester pikinin artması, Selüloz-g-MMA için 1730 cm^{-1} 'de ester C=O gerilme titreşim pikinin artması ve Selüloz-g-DA için; 3300 cm^{-1} 'de NH gerilme pikinin oluşumu ve 1730 cm^{-1} ester pikinin azalması ve Sel met'in IR'sinde var olan 1625 cm^{-1} 'deki C=C gerilme titreşimine ait pikin kaybolması aşı kopolimerlerin oluştuğunu göstermektedir.

Elementel analiz sonuçlarından aşı kopolimerlerinde vinil monomerlerinin ağırlıkça fraksiyonları (x) ve Sel metakrilat birimi başına düşen vinil monomer birimi (n) bulundu. Bu değerlerin düşük çıkması geleneksel radikalik yolla aşılama işlemi için normal bir sonuçtur [13,15,29]. Çünkü bu yolla aşılama işleminde, homopolimer de oluştuğu için ortamda monomer konsantrasyonu azalacak ve aşılama derecesi düşecektir. Ayrıca Sel met birimi başına düşen vinil monomer birimi (n), gravimetrik analiz yoluyla da belirlendi. Elementel ve gravimetrik analizle bulunan n değerleri birbirini desteklemektedir.

Toz selülozun aşılmasında ATRP yönteminin kullanıldığı az literatüre rastlanmıştır. ATRP yöntemi için gerekli Sel ClAc başlatıcısı sentezlenip yapıları aydınlatıldı.

Sel ClAc makrobaşlatıcısının IR spektrumunda selüloza göre 3500-3200 cm^{-1} 'deki O-H gerilme titreşiminin azalması, 1745 cm^{-1} 'de ester C=O gerilme ve 790 cm^{-1} 'de C-Cl gerilme titreşimlerine ait piklerin görülmesi yapının oluştuğuna işaret eder. Elementel analizde karbon yüzdesine dayalı hesaplamalar sonucu mol olarak %36.46 süstitüsyon derecesine sahip olduğu bulunmuştur [15,45].

Toz selülozdan elde edilen Sel ClAc'ın Sel metakrilata göre % süstitüsyonu fazla olması, klorasetilklorürün metakriloilklorürden daha aktif olmasından kaynaklanmaktadır.

Sel ClAc başlatıcısının ATRP yöntemiyle aynı şartlarda 4NFAA, SHAA, 4VP, AM, DAAM ve DA vinil monomerleriyle aşılması sonucu oluşan Sel-g-4NFAA, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP, Sel-g-AM, Sel-g-DAAM ve Sel-g-DA aşı kopolimerlerinin yapısı IR, TGA ve elementel analizle belirlendi. IR spektrumunda Sel-g-4NFAA için; 1645 cm^{-1} 'de

amit C=O gerilme titreşim pikinin oluşumu ve 1745 cm⁻¹ ester pikinin azalması, Sel-g-SHAA için; 1655 cm⁻¹'de amit C=O gerilme titreşim pikinin oluşumu ve 1745 cm⁻¹ ester pikinin azalması, Sel-g-4VP için; 1600 cm⁻¹'de piridin halka gerilmesinin oluşumu ve 1745 cm⁻¹ ester pikinin azalması, Sel-g-AM için; 1654 cm⁻¹'de amit C=O gerilme titreşiminin oluşumu ve 1745 cm⁻¹ ester pikinin azalması, Sel-g-DAAM için 1656 cm⁻¹'de amit C=O pikinin oluşumu ve 1745 cm⁻¹ ester pikinin artması, Sel-g-DA için; 3300 cm⁻¹'de NH gerilme pikinin oluşumu ve 1745 cm⁻¹ ester pikinin azalması aşı kopolimerlerin oluştuğunu göstermektedir.

Elementel analiz sonuçlarına göre aşı kopolimerlerinde monomerlerin ağırlık fonksiyonları (x) ve başlatıcı birimi başına düşen monomer birimi (n) hesaplandı [13,15,29]. Elementel ve gravimetrik analizle bulunan n değerleri de birbirini desteklemektedir.

Her iki yöntemle (ATRP ve geleneksel radikalik) elde edilen aşı kopolimerlerinin x ve n değerlerine bakılırsa, ATRP yöntemiyle elde edilen aşı kopolimerlerinin diğer yöntemle göre büyük olduğu görülmektedir. Bu ATRP yönteminin karakteristik bir sonucudur. Çünkü ATRP yönteminde monomer sadece aşılama için harcanırken, geleneksel radikalik yöntemde monomer, hem aşılama hem de homopolimer için harcanır [30,45]. Dolayısıyla ATRP yöntemiyle aşılama ortamındaki monomer konsantrasyonu daha fazla olacağından, aşı kopolimerinde x ve n değerlerinin o derece yüksek olması beklenir.

Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) aşı kopolimerleri için hesaplanan reaktiflik oranlarında $r_1 \ll 1$ ve $r_2 > 1$ ve Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimerleri için ise $r_1 \ll 1$ ve $r_2 < 1$ bulunmuştur. Her iki aşı kopolimerin de ($r_1.r_2 \cong 0$ seçenekli) ardışık kopolimer davranışı gösterdiği söylenebilir [30,49-53].

Toz selüloz, Sel met ve aşı kopolimerlerinin metal iyonu tutma işlemleri oda sıcaklığında pH=6.2'de yapıldı. Bahsedilen şartlar selülozun bazı aşı kopolimerlerinin metal tutması için literatürde olduğu gibi optimum şartlardır [12,13,15,22]. Polimerler ayrı ayrı Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Cr(NO₃)₃ çözeltileriyle etkileştirilerek, metal tutma değerleri AAS yardımıyla bulundu. 8 aşı kopolimer ve 7 metalle çalışılmış olup, aşı kopolimerler ve metaller arasında kıyas yapılamamıştır. +3 değerlikli metallerin, +2 değerliklilere göre polimere daha fazla tutunduğu sonucuna varılabilir.

Aşı kopolimerlerine kendi grupları içinde bakıldığında aşılama derecesinin su tutma ile doğru orantılı olduğu görüldü. Suda bulunan -OH grubu, aşı kopolimerlerinde bulunan güçlü elektronegatif atomlarla (oksijen ve/veya azot), moleküller arası etkileşimin bir türü olan hidrojen bağı yapabilmesi gösterilebilir. Böylece su tutabilen bir monomerin polimere aşılama derecesine bağlı olarak polimerin su tutma kabiliyetini artıracak görülmektedir [12,13,15,19,20,22]. ATRP yöntemiyle aşılama polimerlerin, geleneksel yöntemle aşılama polimerlerden daha fazla su tutması; ATRP yönteminde sübstütüsyon yüzdesinin daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Doğru akım iletkenliği sıcaklığa bağlı olarak ölçüldü. Sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenlik özelliğinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı görüldü. Bu da Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP, Sel-g-DAAM ve Sel-g-DA polimerlerinin organik yarı-iletken özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Polimerlerin elektriksel iletkenliklerinde, polimere bağlanan gruplarla farklılık göstermektedir. Elektriksel iletkenliği en yüksek olan polimerin Sel-g-4VP olduğu görülmektedir. Bunun nedeni aşı kopolimerindeki konjugasyon olabilir. Çünkü bu polimer en uzun konjugasyona sahiptir. Yüksek konjugasyona sahip olan polimerlerde elektronların polimer zinciri üzerinde dolaşması (delokalizasyon) daha kolaydır [55-57].

Selüloz, Sel ClAc, Sel-g-SHAA, Sel-g-4VP polimerlerinin optik soğurma ve geçirgenlik ölçümleri; absorbans (A) ve transmitansa (T) karşılık dalga boyu olarak alınmıştır. A belirli bir dalga boyundan sonra ani bir artış göstermekte, bu artış da polimerlerin optik absorpsiyon sınırına karşılık gelmektedir. Ani artışın düşük dalga boylarında meydana gelmiş olması, polimerin düşük yasak enerji aralığına sahip olduğunu gösterir. En düşük A sınırına sahip olan polimer, Sel-g-4VP'dir. Bu sonuç, bu aşı kopolimerin en düşük yasak enerji aralığına sahip olduğunu gösterir ve bu sonuç, polimerin elektriksel iletkenlik sonucuyla uyumaktadır. Polimerlerin T ölçümlerinde ise, en yüksek geçirgenliğe (T) sahip olan polimerin Sel-g-SHAA olduğu görülmektedir. Bu sonuç, bu aşı kopolimerin diğer polimerlere göre ışığı daha iyi geçirdiği anlamına gelir. Transmitansdaki ani düşüş, polimerin yasak enerji aralığına karşılık gelir ve T spektrumuna bakıldığında, en düşük A sınırını Sel-g-4VP vermektedir ve bu sonuç, A ve elektriksel iletkenlik ölçümleriyle uyumaktadır ($A = -\log T$ 'dir ve A'daki ani yükseliş, T'daki ani düşüşe karşılık gelir).

Tüm polimerlerde bozunmanın başladığı ve %50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık, termal kararlılığın bir ölçüsü alındığında, tüm aşı kopolimerlerin termal kararlılığının azaldığı görülmektedir. Selülozun bozunması tek safhada ve dar bir sıcaklık aralığında gözlenirken, iki farklı yöntemle elde edilen aşı kopolimerlerinde bozunmanın iki safhada olup, aralığın genişlediği görülmektedir [12,15,30,35-37,40,45]. Bu eğilim, bozunma sırasında bazı çapraz bağ reaksiyonları ile ilgili olabilir. Ayrıca 500 °C’de kütle kaybının aşılama ile azalması, aynı sebepten olduğu düşünülmektedir.

Sel-g-(4NFAA-ko-MMA) ve Sel-g-(SHAA-ko-MMA) aşı kopolimer serilerinde de, MMA birimleri arttıkça termal kararlılığın arttığı ve 500°C’deki % artı miktarının azaldığı görülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] **Baysal, B.**, 1981. Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara,
- [2] **Saçak, M.**, 2002. Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi, Ankara,
- [3] **Macit H.**, 2005. Sentetik ve biyosentetik polimerlerle bazı vinil monomerlerinin blok/graft kopolimerlerinin hazırlanması, *Doktora Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak
- [4] cygm.meb.gov.tr/gida/moduller/karbonhidratlarin_ozellikleri.pdf, 14.03.2011.
- [5] www.turkcebilgi.com/seluloz/ansiklopedi, 21.02.2011.
- [6] **Abdurrahmanoğlu S.**, 2005. Selüloz ve dekstranın akrilatlarda kopolimerizasyonu, *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Kırcı H., Ateş S., Akgül M.**, 2001. Selüloz türevleri ve kullanım yerleri, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, **4(2)**, 119-130.
- [8] **Çiğdem E.**, 2005. Nişastanın α,β -doymamış monomerlerle modifikasyonu ile aşı polimerinin sentezi, karakterizasyonu ve absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [9] **Ayata H.**, 2006. Modifiye nişastanın analitik uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Duman S. S.**, 2004. Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları, *Veteriner Cerrahi Dergisi*, **10, (3-4)**, 62-72.
- [11] **Şimşek S.**, 2006. Poliakrilonitril-bentonit/zeolit ve poliakrilamit-lignin kompozitlerinin hazırlanması modifikasyonu karakterizasyonu ve bunlara UO_2^{+2} ve Pb^{+2} adsorpsiyonu, *Doktora Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [12] **Temüz M. M.**, 2003. Aşı kopolimerlerinde yapı özellik ilişkisi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [13] **Yu C., Yun-Fei L., Hui-Min T., Jian-Xin J.**, 2009. Synthesis And Characterization of a Novel Superabsorbent Polymer of N,O-Carboxymethyl Chitosan Graft Copolymerized With Vinyl Monomers, *Carbohydrate Polymers*, **75**, 287-292.

- [14] **Rosace G., Massafra M. R.,** 2008. Marking of Cellulose Yarn by Vinyl Monomer Grafting, *Textile Research Journal*, **78** (1), 28–36.
- [15] **Temüz M.M., Coşkun M., Ölçücü A.,** 2007. Synthesis of Graft Copolymers of Cellulose with 4-Acryloylmorpholine, 2-Methacrylamidopyridine and N-Phenylmethacrylamide, and Determination of Some Sorption Properties, *Journal of Macromolecular Science w, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **44**, 947–952.
- [16] **Murakami M., Kaneko Y., Kadokawa J.,** 2007. Preparation of cellulose-polymerized ionic liquid composite by in-situ polymerization of polymerizable ionic liquid in cellulose-dissolving solution, *Carbohydrate Polymers*, **69**, 378–381.
- [17] **Yiğitoğlu M., Işıklan N., Özmen R.,** 2007. Graft Copolymerization of N-Vinyl-2-Pyrrolidone onto Sodium Carboxymethylcellulose with Azobisisobutyronitrile as the Initiator, *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, 936–943.
- [18] **Mu Q., Fang Y.,** 2008. Preparation of thermosensitive chitosan with poly(N-isopropylacrylamide) side at hydroxyl group via O-maleoyl-N-phthaloyl-chitosan (MPCS), *Carbohydrate Polymers*, **72**, 308–314.
- [19] **Çelik M.,** 2006. Preparation and Characterization of Starch-g-Polymethacrylamide Copolymers, *Journal of Polymer Research*, **13**, 427–432.
- [20] **Pourjavadi A., Zohuriaan-Mehr M. J., Ghasempoori S. N., Hossienzadeh H.,** 2007. Modified Cmc. V. Synthesis And Super-SwellingBehavior Of Hydrolyzed Cmc-G-Pan Hydrogel, *Journal Of Applied Polymer Science*, **103**, 877–883.
- [21] **Pimpan V., Thothong P.,** 2006. Synthesis of Cassava Starch-g-Poly(methyl methacrylate) Copolymers with Benzoyl Peroxide as an Initiator, *Journal of Applied Polymer Science*, **101**, 4083–4089.
- [22] **Chauhan G.S., Guleria L., Sharma R.,** 2005. Synthesis Characterization and Metal İon Sorption Studies of Graft Copolymers of Cellulose with Glycidyl Methacrylate And Some Comonomers, *Cellulose* **12**, 97–110.
- [23] **Liu H., Hsieh Y.,** 2003, Surface Methacrylation And Graft Copolymerization of Ultrafine Cellulose Fibers, *Journal Of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **41**, 953–964.
- [24] **Sabaa M.W., Mokhtar S.M.,** 2002. Chemically induced graft copolymerization of itaconic acid onto cellulose fibers, *Polymer Testing*, **21**, 337–343.

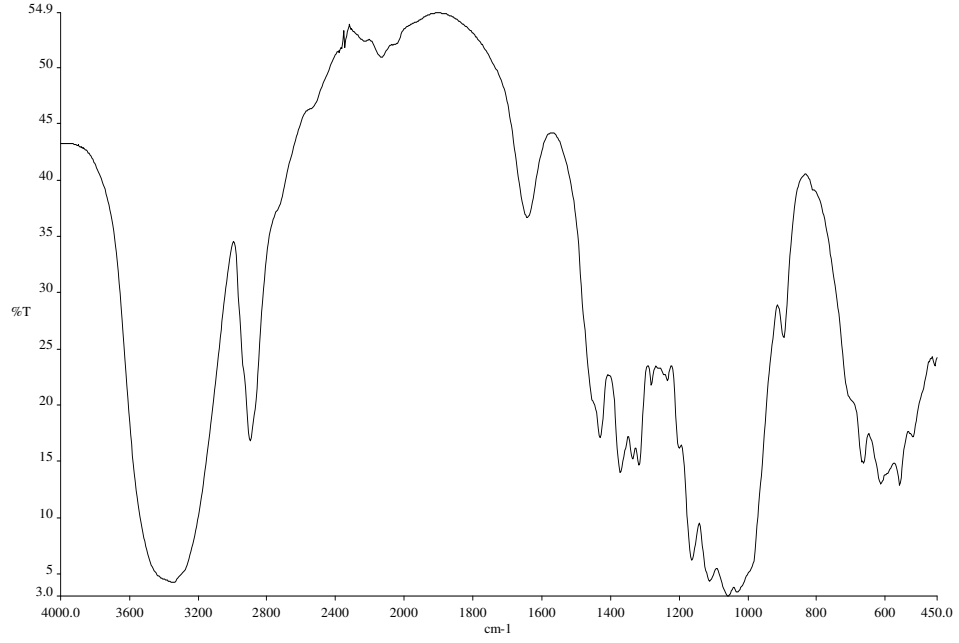
- [25] **Çelik M., Saçak M.**, 2002. Synthesis and Characterization of Starch-Poly(methylmethacrylate) Graft Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 53–57.
- [26] **Flaque C., L.Contat Rodrigo, A. Ribes-Greus**, 2000. Biodegradation Studies of Cellulose and Its Vinylic Graft Copolymers by Thermal Analysis and Mechanical Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 326–335.
- [27] **Aggour Y. A., Abdel-Razik E.A.**, 1999. Graft copolymerization of end allenoxy polyoxyethylene macromonomer onto ethyl cellulose in a homogeneous system, *European Polymer Journal*, **35**, 2225-2228.
- [28] **Bianchi E., Marsano E., Ricco L., Russo S.**, 1998. Free Radical Grafting Onto Cellulose in Homogeneous Conditions 1. Modified Cellulose–Acrylonitrile System, *Carbohydrate Polymers* **36**, 313–318.
- [29] **Bojanic, V., Jovanovic, S., Tabakovic, R.,Tabakovic, I.**, 1996. Synthesis and Electrochemistry of Grafted Copolymers of Cellulose with 4-Vinylpyridine, 1-Vinylimidazole,1-Vinyl-2-pyrrolidinone, and 9-Vinylcarbazole, *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 1719-1725.
- [30] **Çankaya N., Demirelli K.**, 2011. Atom Transfer Radical Copolymerization Of Phenoxycarbonylmethyl Methacrylate With Methyl Methacrylate: Their Monomer Reactivity Ratios And Thermal Stabilities, *Journal of Pakistan*, Baskıda,
- [31] **Billy M., Ranzani da Costa A., Lochon P., Clément R., Dresch M., Etienne S., Hiver J.M., David L., Jonquières A.**, 2010, Cellulose acetate graft copolymers with nano-structured architectures:Synthesis and characterization, *European Polymer Journal*, **46**, 944–957.
- [32] **Chun-xiang L., Huai-yu Z., Ming-hua L., Shi-yu F., Jia-jun Z.**, 2009. Preparation of cellulose graft poly(methyl methacrylate) copolymers by atom transfer radical polymerization in an ionic liquid, *Carbohydrate Polymers*, **78**, 432–438.
- [33] **Glaied O., Dube M., Chabot B., Daneault C.**, 2009. Synthesis of cationic polymer-grafted cellulose by aqueous ATRP, *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**, 145–151.

- [34] **Meng T., Gao X., Zhang J., Yuan J., Zhang Y., He J.,** 2009, Graft copolymers prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) from cellulose, *Polymer*, **50**, 447–454.
- [35] **Yan Q., Yuan J., Zhang F., Sui X., Xie X., Yin Y., Wang S., Wei Y.,** 2009. Cellulose-Based Dual Graft Molecular Brushes as Potential Drug Nanocarriers: Stimulus-Responsive Micelles, Self-Assembled Phase Transition Behavior, and Tunable Crystalline Morphologies, *Biomacromolecules*, **10**, 2033–2042.
- [36] **Yi J., Xu Q., Zhang X., Zhang H.,** 2009. Temperature-Induced Chiral Nematic Phase Changes of Suspensions of Poly(N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate)-Grafted Cellulose Nanocrystals, *Cellulose*, **16**, 989–997.
- [37] **Xu Q., Yi J., Zhang X., Zhang H.,** 2008. A novel amphotropic polymer based on cellulose nanocrystals grafted with azo polymers, *European Polymer Journal*, **44**, 2830–2837.
- [38] **Bhut B.V., Wickramasinghe S.R., Husson S.M.,** 2008, Preparation of high-capacity, weak anion-exchange membranes for protein separations using surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Journal of Membrane Science*, **325**, 176–183.
- [39] **Yan L., Tao W.,** 2008. Graft Copolymerization of N,N-Dimethylacrylamide to Cellulose in Homogeneous Media Using Atom Transfer Radical Polymerization for Hemocompatibility, *J. Biomedical Science And Engineering*, **1**, 37-43.
- [40] **Sui X., Yuan J., Zhou M., Zhang J., Yang H., Yuan W., Wei Y., Pan C.,** 2008. Synthesis of Cellulose-graft-Poly(N,N-dimethylamino-2-ethylmethacrylate) Copolymers via Homogeneous ATRP and Their Aggregates in Aqueous Media, *Biomacromolecules*, **9**, 2615–2620.
- [41] **Kang H., Liu W., Liu R., Huang Y.,** 2008. A Novel, Amphiphilic Ethyl Cellulose Grafting Copolymer with Poly(2-HydroxyethylMethacrylate) Side Chains and Its Micellization, *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 424–430.
- [42] **Kang H., Liu W., He B., Shen D., Ma L., Huang Y.,** 2006. Synthesis of amphiphilic ethyl cellulose grafting poly(acrylic acid) copolymers and their self-assembly morphologies in water, *Polymer*, **47**, 7927-7934.
- [43] **Vlcek P., Janata M., Latalova P., Kriz J., Cadova E., Toman L.,** 2006. Controlled Grafting of Cellulose Diacetate, *Polymer* **47**, 2587–2595.

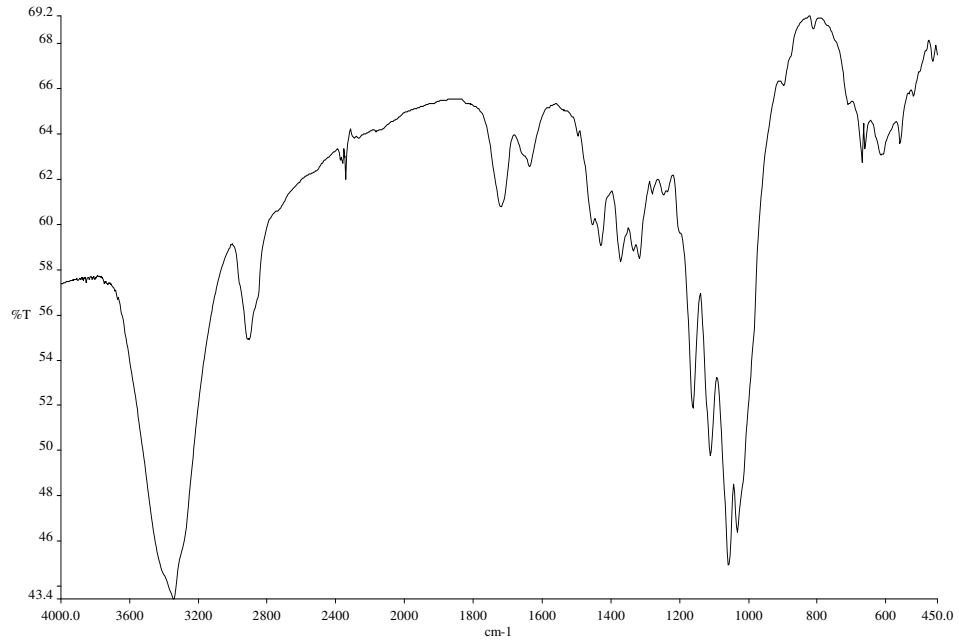
- [44] **Shen D., Yu H., Huang Y.,** 2006. Synthesis Of Graft Copolymer of Ethyl Cellulose Through Living Polymerization and its Self-Assembly, *Cellulose*, **13**, 235–244.
- [45] **Coşkun M., Temüz M.M.,** 2005. Grafting Studies onto Cellulose By Atom-Transfer Radical Polymerization, *Polym Int.*, **54**, 342–347.
- [46] **Shen D., Yu H., Huang Y.,** 2005. Densely Grafting Copolymers of Ethyl Cellulose Through Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal Of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **43**, 4099–4108.
- [47] **Liu P., Su Z.,** 2005. Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) Of N-Butyl Acrylate From Starch Granules, *Carbohydrate Polymers* **62**, 159–163.
- [48] **Shen D., Huang Y.,** 2004. The Synthesis of CDA-G-PMMA Copolymers Through Atom Transfer Radical Polymerization, *Polymer*, **45**, 7091–7097.
- [49] **Gupta K.C., Sahoo S.,** 2000. Ceric Ion Initiated Grafting On Cellulose From Binary Mixture Of Acrylonitrile And Methylacrylate, *Journal Of Macromolecular Science, Part A Pure Appl. Chem.*, **A37(5)**, 447–468.
- [50] **Gupta K.C., Sahoo S.,** 2001. Graft Copolymerization of Acrylonitrile and Ethyl Methacrylate Comonomers On Cellulose Using Ceric Ions, *Biomacromolecules*, **2**, 239–247.
- [51] **Gupta K.C., Sahoo S.,** 2001. Grafting of Acrylonitrile And Methyl Methacrylate From Their Binary Mixtures On Cellulose Using Ceric Ions, *Journal of Applied Polymer Science*, **79**, 767–778.
- [52] **Pazhanisamy P., Reddy B.S.R.,** 2007. Copolymers of N-Cyclohexylacrylamide And N-Butyl Acrylate: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Mean Sequence Length, *Express Polymer Letters*, **1(6)**, 391–396.
- [53] **Chitra R., Jeyanthi P., Pazhanisamy P.,** 2010. N-Cyclohexylacrylamide Based Copolymers-I: Synthesis and Characterization of Poly (NCA-Co-8QA), *International Journal of Chemtech Research*, **2(4)**, 1871–1880.
- [54] <http://www.scribd.com/doc/44410061/Kopolimerizasyon>, 22 Şubat 2011
- [55] eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG02.Yariiletkenler.pdf, 10.03.2011
- [56] www.polimerler.com/iletken%20polimerler/iletken%20polimerler.htm, 10.03.2011

- [57] **Yakuphanoglu F.**, 1998. Bazı Amin-Metal Komplekslerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Y Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [58] **Jantas R., Draczynski Z., Stawski D.**, 2007. Starch Functionalized by Chloroacetate Groups: Coupling of Bioactive Salicylic Acid, *Starch/Stärke*, **59**, 366–370.
- [59] **Siemion P., Kapusniak J., Koziol J.J.**, 2006. Solid state reaction of starch with thiosemicarbazide, *Carbohydrate Polymers*, **66**, 104–109.

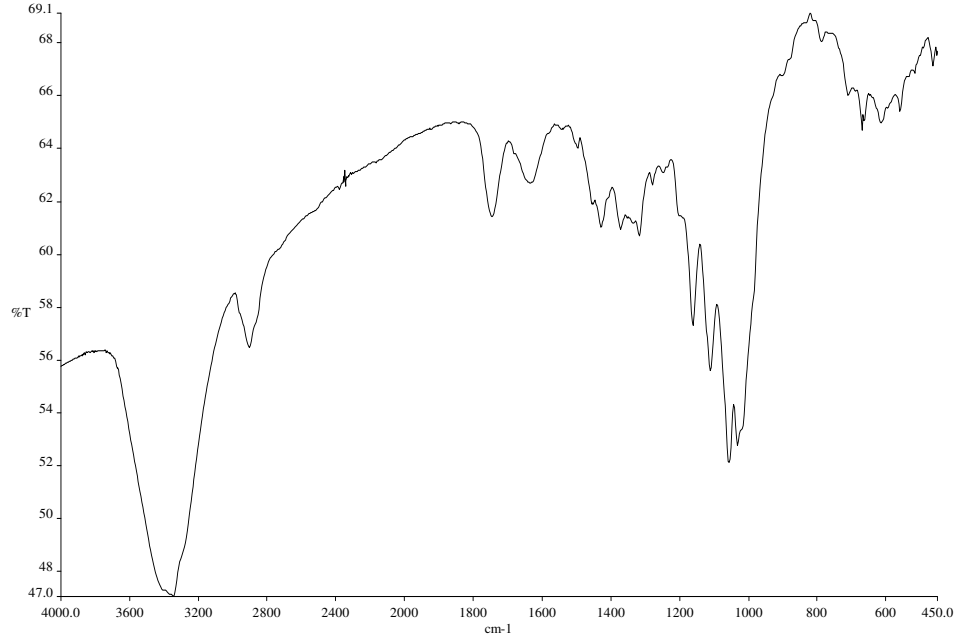
6. EKLER



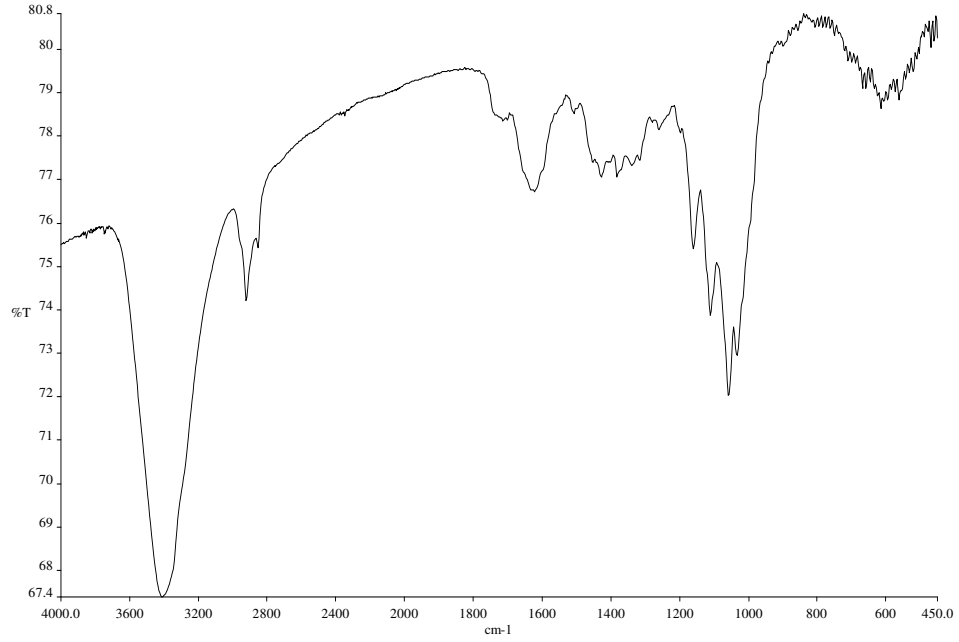
Ek 1. Selülozun IR spektrumu



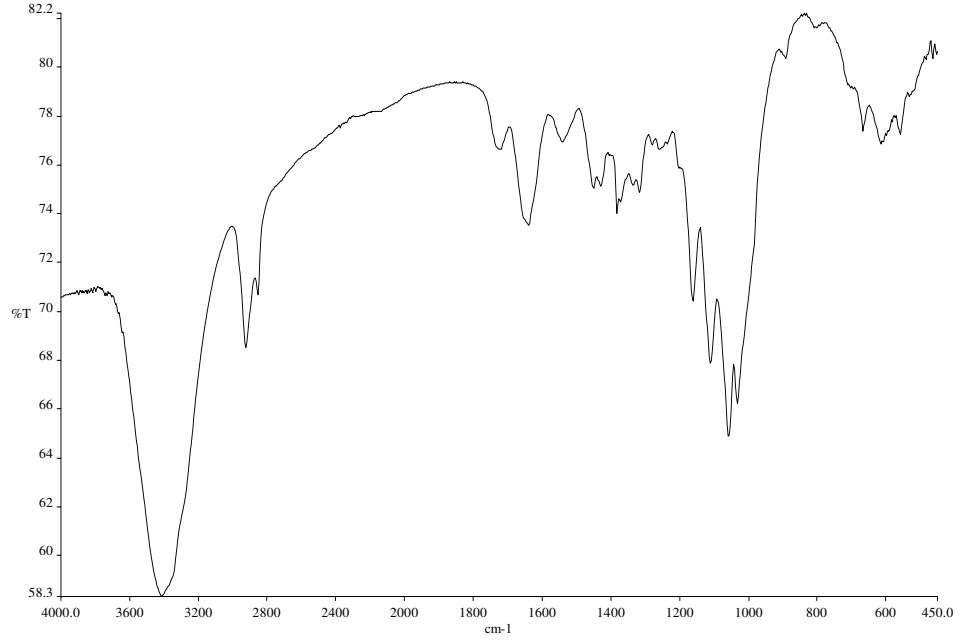
Ek 2. Sel met'in IR spektrumu



Ek 3. Sel ClAc makrobaşlatıcısının IR spektrumu



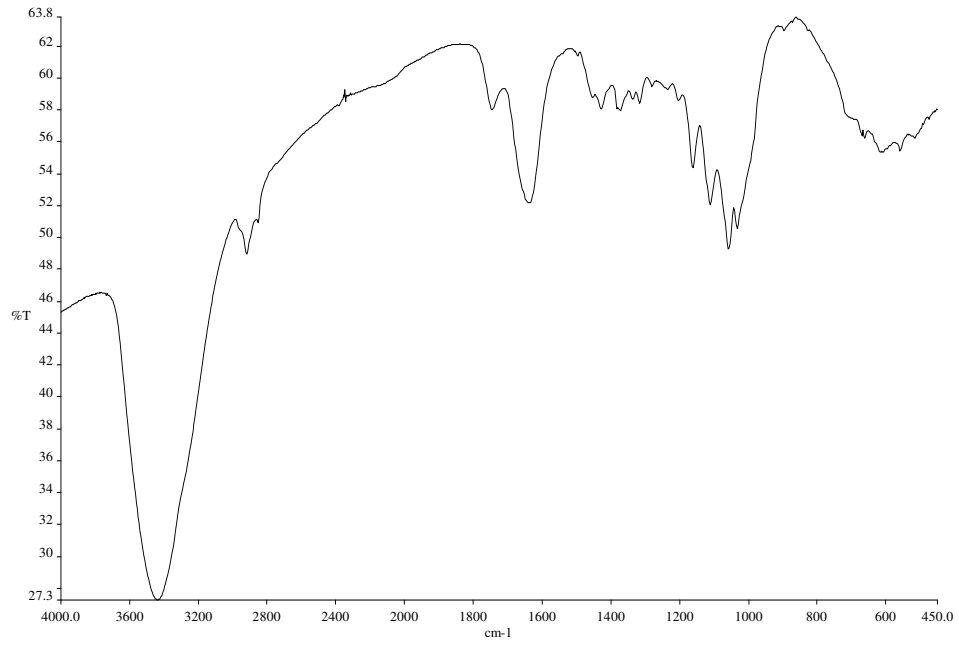
Ek 4. Selüloz-*g*-4NFAA aşı kopolimerinin IR spektrumu



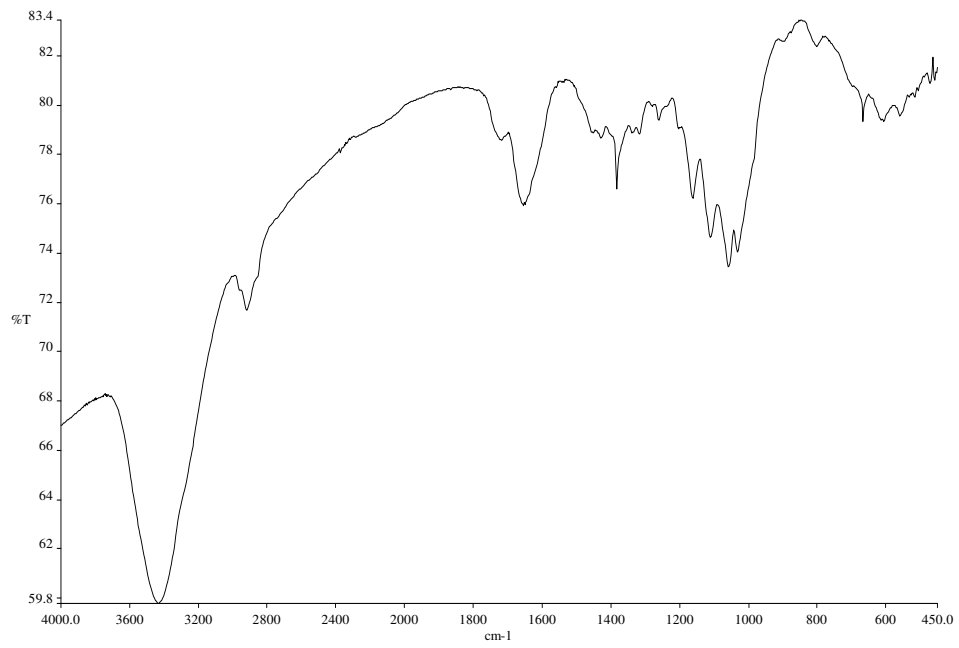
Ek 5. Selüloz-*g*-SHAA aşı kopolimerinin IR spektrumu



Ek 6. Selüloz-*g*-4VP aşı kopolimerinin IR spektrumu



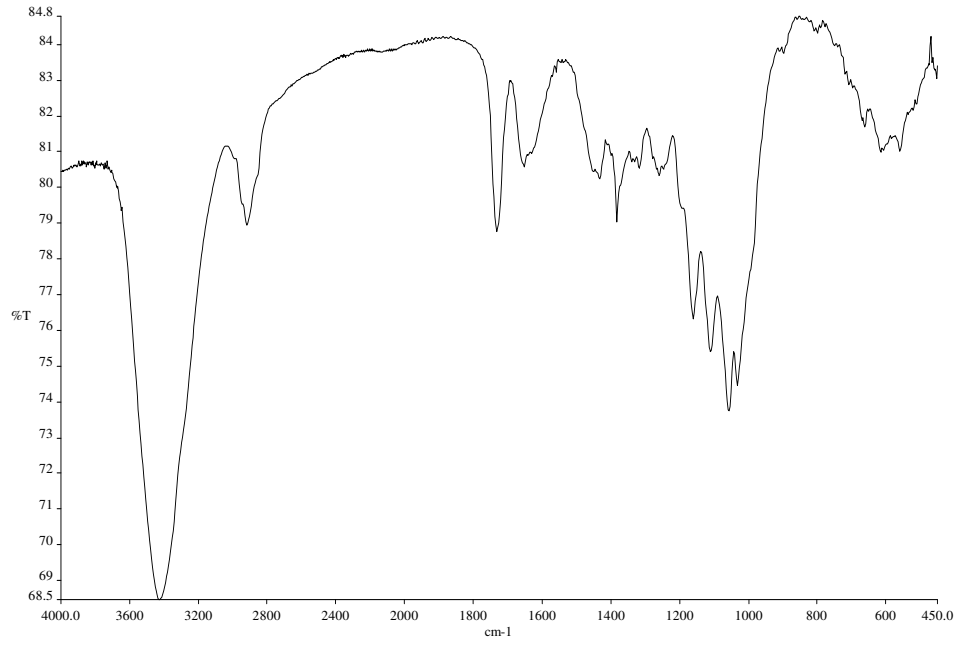
Ek 7. Selüloz-*g*-AM aşı kopolimerinin IR spektrumu



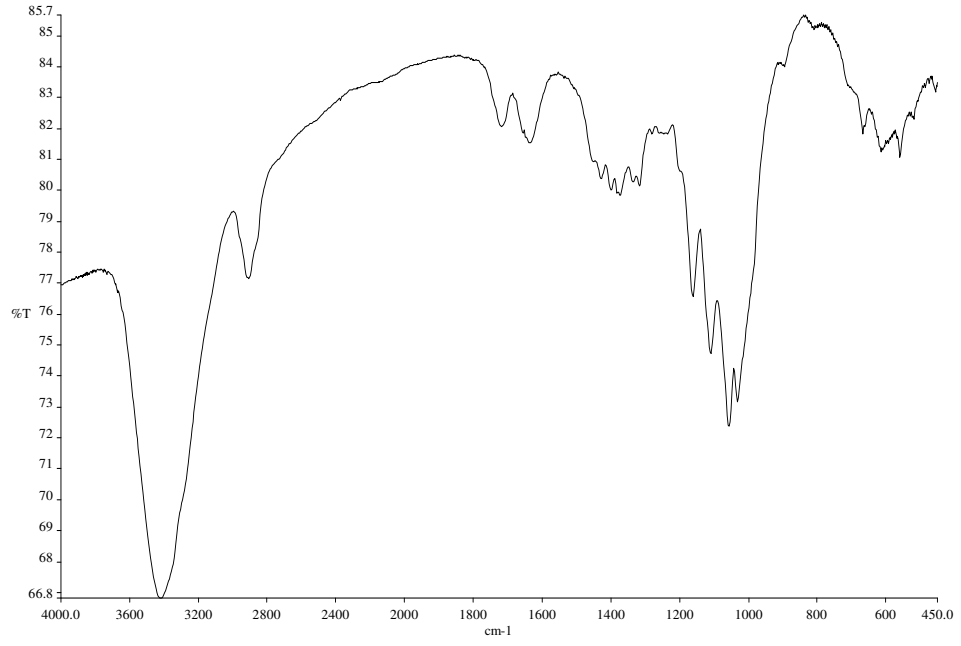
Ek 8. Selüloz-*g*-MAM aşı kopolimerinin IR spektrumu



Ek 9. Selulöz-g-DAAM aşı kopolimerinin IR spektrumu



Ek 10. Selulöz-g-MMA aşı kopolimerinin IR spektrumu



Ek 11. Selüloz-g-DA aşı kopolimerinin IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılı Denizli doğumluyum. İlk, Orta ve Lise tahsilimi sırasıyla Erzurum, Konya ve Bursa’da tamamladım. 2001 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olduktan sonra, 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim dalında yüksek lisansımı tamamladım. 2006 yılında aynı anabilim dalında doktora programına kaydoldum. Evli ve bir çocuk annesiyim.