

**DIETANOL AMİN YAN GRUPLU STİREN
İLE METİL METAKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN
HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL DAVRANIŞLARININ
ARAŞTIRILMASI**

Gökçe TAŞKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç.Dr. Aslışah AÇIKSES**

AĞUSTOS – 2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİETANOL AMİN YAN GRUPLU STİREN İLE METİL
METAKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI VE
FİZİKSEL DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökçe TAŞKAN

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Aslışah AÇIKSES

AĞUSTOS - 2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DIETANOL AMİN YAN GRUPLU STİREN İLE METİL
METAKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI VE
FİZİKSEL DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökçe TAŞKAN

(112117104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 10.08.2015

Tezin Savunulduğu Tarih: 27.08.2015

Tez Danışmanı	Doç.Dr. Aşlışah AÇIKSES	
Üye	Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ	
Üye	Doç.Dr. Gamze BARIM	

AĞUSTOS - 2015

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım çok kıymetli hocam Doç.Dr. Aslışah AÇIKSES'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuarda çalışmalarım süresince Yrd.Doç.Dr. Gülben TORGUT, Arş.Gör. Fatih BİRYAN, Arş.Gör. Ersin PEKDEMİR ve Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Benden hiçbir zaman destek ve ilgisini esirgemeyen babam İbrahim DİLEK, eşim Ahmet TAŞKAN ve oğlum Fatih TAŞKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmama FÜBAP FF-13-22 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Gökçe TAŞKAN

ELAZIĞ-2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	VI
TABLoların LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	1
1.1.1. Molekül Kütlesine Göre	2
1.1.2. Oluşumlarına Göre Polimerler	2
1.1.3. Kaynağına Göre Polimerler	3
1.1.4. Polimerleşme Tepkimelerine Göre	3
1.1.5. Zincirlerin Kimyasal ve Fiziksel Yapısına Göre Polimerler	4
1.1.6. Yığılma şekillerine göre polimerler iki gruba ayrılırlar:	5
1.1.7. Tekrar Eden Birimlerin Kimyasal Bileşimine Göre	6
1.1.8. Isıya Karşı Davranışlarına Göre Polimerler	6
1.2. Adsorpsiyon Nedir?	6
1.2.1. Adsorpsiyon Türleri	7
1.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği	8
1.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	9
1.2.4. Adsorplayıcı Maddeler	9
1.2.5. Adsorpsiyon İzotermi	10
1.2.5.1. Langmuir İzotermi	10
1.2.5.2. Freundlich İzotermi	10
1.2.5.3. BET İzotermi	11
1.2.6. Adsorpsiyon Kullanım Alanları	11
1.3. Polimerlerde Dielektriksel Özellikler	12
1.4. Literatür Bilgisi	13
2. MATERYAL VE METOD	16
2.1. Kullanılan Cihazlar	16
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
2.3. 4-Klormetilstiren'in Dietanol Amin ile Modifikasyonu (DEAST)	17
2.4. Modifiye DEAST'nin Metil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu Poli(DEAMSt-ko-MMA)	18
2.5. Polimerlerin Termal Özellikleri	18
2.6. Polimerlerin Adsorpsiyon Çalışmaları	19
2.7. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri	20
2.8. Polimerlerde İletkenlik	21
3. BULGULAR	22

3.1.	DEAMSt'in Karakterizasyonu	22
3.2.	Poli(DEAMSt-ko-MMA)'ın Karakterizasyonu.....	23
3.3.	Poli(DEAMSt-ko-MMA) Polimerlerinin Bileşimlerinin Belirlenmesi	26
3.4.	Kopolimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	27
3.5.	Farklı Bileşimlerde Hazırlanan Poli (DEAMSt-ko-MMA) Polimerlerinin Boya Tutma Özellikleri	31
3.6.	Poli(DEAMSt-ko-MMA) Polimer Bileşimlerinin Farklı Sıcaklıklarda Boya Tutma Özellikleri	33
3.7.	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon miktarının belirlenmesi	34
3.8.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	34
3.9.	Poli(DEAMSt-ko-MMA) Polimerlerinin Dielektrik Ölçümleri	38
3.10.	Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri.....	42
4.	TARTIŞMA.....	46
5.	KAYNAKLAR.....	51
	ÖZGEÇMİŞ.....	54

ÖZET

Bu çalışmada, önce 4-klorometilstiren dietanol amin ile modifiye edilerek dietanol amin stiren monomeri (DEAMSt) hazırlandı. Daha sonra modifiye stiren monomeri, metil metakrilat ile serbest radikalik yolla farklı bileşimlerde (% 11, %19 ve %30'luk) kopolimerleri sentezlendi. Serbest radikalik polimerizasyonu 60°C ve 1,4-dioksan çözücü ortamında AIBN başlatıcısı ile gerçekleştirildi.

Sentezlenen (DEAMSt) ve poli(DEAMSt-ko-MMA) kopolimerlerinin yapısı FT-IR, ¹H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. DSC ile camsı geçiş sıcaklıkları(T_g) tayin edildi. Termal davranışları TGA eğrileri alınarak incelendi. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı.

Elde edilen kopolimerlerin brom kresol yeşili ve alizarin sarısıyla boyar madde tutma özellikleri incelendi.

Kopolimerlerin impedans analizör tekniğiyle dielektriksel davranışları ölçüldü. Dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörleri ve iletkenlik gibi özellikleri sıcaklık ve frekansın fonksiyonu olarak incelendi. İletkenlik ölçümlerinden kopolimerlerin aktivasyon enerjileri belirlendi.

Anahtar Kelimeler : Metil Metakrilat (MMA), Serbest Radikalik Polimerizasyon, Adsorpsiyon, Dielektrik Davranış.

SUMMARY

Investigation of Physical Behaviors and Preparation of Their Copolymers With Methylmethacrylate and Styrene With Diethanol Amine Side Group

In this study, firstly diethanol amine styrene (DEAMSt) monomer was prepared by modification of 4-chloromethylstyrene with diethanol amine. Then, the copolymers in different combination (11, 19, 30 %) of modified styrene monomer with methyl methacrylate monomer were prepared by free radical polymerization method at 60°C in presence of 1,4-dioxane and AIBN.

The structure of (DEAMSt) and poli(DEAMSt-ko-MMA) copolymers were characterized by FT-IR and ^1H -NMR techniques. The glass transition temperature (T_g) was determined by differential scanning calorimeter (DSC). The thermal behavior of copolymers was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The results obtained were compared with each other.

The obtained copolymers were investigated properties dye uptake bromine cresol green and alizarin yellow. Then, the electrical behavior of these copolymers was measured with impedance analyzer. The electrical properties like dielectric constant, dielectric loss factor and conductivity of copolymers were investigated as a function of temperature and frequency. The activation energy (E_a) of copolymers was determined from the conductivity measurements

Keywords: Methyl methacrylate (MMA), Free Radical Polymerization, Adsorption, Dielectrical Behavior

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Poliasetilende kısmen lokalize olmuş katyonik radikallerin (Poloranların)güç mekanizması	12
Şekil 2.1.	DEAMSt'in sentez reaksiyonu	17
Şekil 2.2.	Poli(DEAMSt-ko-MMA) sentez reaksiyonu	18
Şekil 3.1.	DEAMSt'in FT-IR spektrumu	22
Şekil 3.2.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA), Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA), Poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) IR Spektrumu	23
Şekil 3.3.	Poli (DEAMSt0,11-ko-MMA) ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform).....	24
Şekil 3.4.	Poli (DEAMSt0,19-ko-MMA) ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform).....	25
Şekil 3.5.	Poli (DEAMSt0,30-ko-MMA) ¹ H-NMR Spektrumu (D-kloroform).....	25
Şekil 3.6.	Poli (DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerin DSC eğrisi	27
Şekil 3.7.	Poli (DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerin DSC eğrisi	28
Şekil 3.8.	Poli (DEAMSt0,30-ko-MMA) polimerin DSC eğrisi	28
Şekil 3.9.	(DEAMSt-homo) polimerin DSC eğrisi	29
Şekil 3.10.	Poli (DEAMSt0,11-ko-MMA)'ın TGA eğrisi.....	29
Şekil 3.11.	Poli (DEAMSt0,19-ko-MMA)'ın TGA eğrisi.....	30
Şekil 3.12.	Poli (DEAMSt0,30-ko-MMA)'ın TGA eğrisi.....	30
Şekil 3.13.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA)'ın tuttuğu bromkresol yeşili miktarının zamanla değişimi.....	32
Şekil 3.14.	Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA)'ın tuttuğu bromkresol yeşili miktarının zamanla değişimi.....	32
Şekil 3.15.	Poli(DEAMSt0,30-ko-MMA)'ın tuttuğu bromkresol yeşili miktarının zamanla değişimi.....	33
Şekil 3.16.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA)'ının (a) birinci (b) ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği	35
Şekil 3.17.	Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA)'ının (a) birinci (b) ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği	36
Şekil 3.18.	Poli(DEAMSt30-ko-MMA)'ının (a) birinci (b) ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği	37
Şekil 3.19.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi	38
Şekil 3.20.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	39
Şekil 3.21.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin dielektrik kayıp faktörünün frekansla değişimi	39
Şekil 3.22.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi	40
Şekil 3.23.	Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi	40
Şekil 3.24.	Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	41

Şekil 3.25.	Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin dielektrik kayıp faktörünün frekansla değişimi	41
Şekil 3.26.	Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi	42
Şekil 3.27.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin $\log \sigma$ 'nın $\log f$ ile değişimi	43
Şekil 3.28.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin $\log \sigma$ 'nın sıcaklık ile değişimi	43
Şekil 3.29.	Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin $\log \sigma$ 'nın $\log f$ ile değişimi	44
Şekil 3.30.	Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin $\log \sigma$ 'nın sıcaklık ile değişimi	44
Şekil 3.31.	Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA)'nin $\ln \sigma$ değerlerinin $1000/T$ ile değişim grafiği	45
Şekil 3.32.	Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA)'nin $\ln \sigma$ değerlerinin $1000/T$ ile değişim grafiği	45

TABLoların LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. DEAMSt'ın FT-IR spektrum değeriendirilmesi	22
Tablo 3.2. Poli(DEAMSt-ko-MMA)'ın FT-IR spektrum değeriendirilmesi	24
Tablo 3.3. Poli(DEAMSt-ko-MMA)'ın ¹ H NMR spektrumu değeriendirmesi	26
Tablo 3.4. Poli (DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin ¹ H-NMR spektrumlarından bulunan % bileşim değerieleri	26
Tablo 3.5. Poli (DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin DSC ve TGA termogramlarından elde edilen veriler	31
Tablo 3.6. Poli(DEAMSt-ko-MMA) polimer bileşimlerinin farklı sıcaklıklarda boya tutma özelliklerinin değerişimi	33
Tablo 3.7. Farklı bileşenlerdeki Poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarları	34
Tablo 3.8. Poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerinin farklı bileşimlerinin bromkresol yeşiliyle adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler	38
Tablo 3.9. Poli(DEAMSt _{0,19} -ko-MMA) ve Poli(DEAMSt _{0,11} -ko-MMA) polimerlerinin dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörleri (ϵ'') ve iletkenlik (σ) ve aktivasyon enerjileri (E_a) değerieleri	42

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA	: Terfomogravimetrik Analiz
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge
DEAMSt	: Modifiye Dietanol Amin Stiren
MMA	: Metil Metakrilat
AIBN	:2-2'- Azo-bis -isobutironitril
P(DEAMSt-ko-MMA):	Poli(Modifiye dietanol amin stiren – ko – metil metakrilat)
THF	: Tetrahidro Furan
DMF	: Dimetil Formamid
σ	: İletkenlik
ϵ'	: Dielektrik Sabiti
ϵ''	: Dielektrik Kayıp Faktör
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
Tg	: Camı Geçiş Sıcaklığı

1. GİRİŞ

Polimer kelimesi, Yunanca'da çok anlamına gelen “polus” ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiş “çok parça” anlamına gelir. Polimer kimyasında bunun anlamı, polimer moleküllerinin belirli atom gruplarından oluşan belirli birimlerden meydana geldiğine işaret eder. Gerçekten polimer molekülleri bileşim ve yapı bakımından bir birlerinin aynı olan çok sayıda grupların kendi aralarında kovalent bağlarla düzenli bir şekilde oluşturdıkları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Polimerler canlı ve cansız doğada pek çok alanda bulunurlar. Polimerlerin doğada bu kadar yaygın bulunması ve kullanılır olması özelliklerinin araştırılması XX. yüz yılın başlarında polimerleri sentezlemek ve özelliklerinin araştırılması için gerekli yöntemlerin bulunmasıyla bağımsız bir madde grubu olarak kabul edilmektedir. Polimerlerin ayrı bir madde grubu olarak tanımlanması onların küçük molekül kütleli maddelerden farklı özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Molekül ağırlıkları oldukça yüksek olan uzun zincirlerden oluşan polimerlerin viskozitesi oldukça yüksek, çözücülerde zor çözümleri ve normal saflaştırma yöntemleri (damıtma ve kristallendirme) kullanılması polimerlerin oldukça yüksek molekül kütlesine sahip olmasından kaynaklanır.

Polimer sentez yöntemleri ilk kez 1930 yıllarında S.L. Lebedev, sentetik kauçuğu; W. Carothers ise poliamid'in ilk örneklerini sentezlemişlerdir. Daha sonra G. Mark, E. Gut, V. Kuhn, V.A. Kargin, M. Huggins, P. Flory ve diğer bilim adamlarının araştırmaları polimer kimyasının gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır. 1953-1954 yıllarında Alman bilim adamı K. Zeigler ve İtalyan bilim adamı V. Matta fizikomekanik özellikleri yüksek uzaysal düzenli polimerleri sentez yöntemlerini geliştirmişlerdir. Bu çalışmalarda 1965 yılında Nobel ödülü almışlardır. O günden günümüze kadar birçok polimer laboratuvarında ve endüstriyel alanda üretilmeye başlanmıştır [1].

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler elde edilişlerine, özelliklerine ve işlenmelerine göre farklı sınıflara ayrılabilirler.

- a) Molekül kütlesine göre
- b) Oluşumlarına göre
- c) Kaynağına göre

- d) Polimerleşme tepkimelerine göre
- e) Zincirlerin kimyasal ve fiziksel yapısına göre
- f) Yığılma şekillerine göre
- g) Tekrar eden birimlerin kimyasal bileşimlerine göre
- h) Isıya karşı davranışlarına göre

1.1.1. Molekül Kütlesine Göre

a) Oligomerler: Katılma polimerizasyonu ile serbest radikaller ve monomerlerin etkileşmesiyle oluşan ilk monomerik aktif merkez, diğer monomeri katarak dimere dönüşür. Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine oligomer adı verilir.

b) Makromolekül: Küçük molekül kütleli monomer birimlerinin zincir halinde kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan 10^2 'den büyük polimerleşme derecesine sahip olan moleküllere makromolekül denir. Bazı kaynaklara göre polimerleşme derecesi 10^2 ile 10^5 arasında olan zincir halindeki moleküller için polimer, polimerleşme derecesi 10^5 den büyük olanlara ise makromolekül tanımı kullanılmıştır.

c) Jeller: Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirine bağlanması sonucu büyük bir kütle haline gelmesi durumunda polimerin kütlesi sonsuz olarak alınır ve polimerik jel olarak adlandırılır. Polimerik jeller iyi çözücülerde bile çözünmezler. Isısal, mekanik ve optik özellikleri düz ve dallanmış polimerlerden farklıdır.

1.1.2. Oluşumlarına Göre Polimerler

a) Doğal Polimerler: Doğada kendiliğinden oluşan kauçuk, selüloz, protein, nişasta ve polisakkaritler gibi polimerik yapıda bazı doğal polimerler bulunur. Doğal polimerler insanların ilk kez kullandığı ve günümüze kadar kullanımlarını sürdürdükleri polimerlerdir.

b) Yarı Sentetik veya Yapay Polimerler: Yapay polimerler kimyasal tepkimeler sonucu doğal polimerlerden elde edilirler. Doğal polimerlerin yapılarını değiştirilmesiyle elde edilirler. Örneğin selülozun nitrolanmasıyla elde edilen nitroselüloz, doğal kauçuğun vulkanizasyonu ile elde edilen vulkanize kauçuk v.b.

c) Sentetik Polimerler: Monomer denilen küçük moleküllü bileşiklerin polimerleşme tepkimeleri ile tamamen insanlar tarafından elde edilen polimerlerdir. Polimetil metakrilat, polistiren, polivinilklorür v.b. örnek olarak verilebilir.

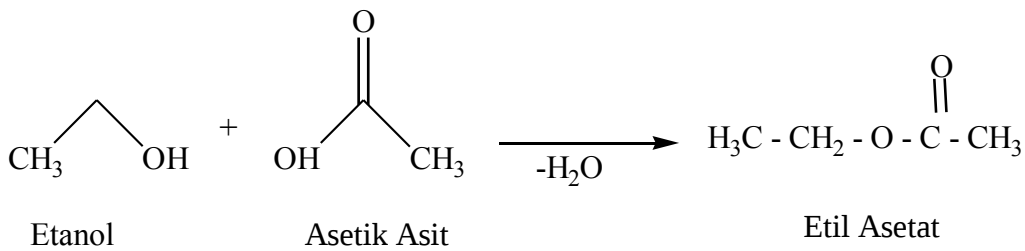
1.1.3. Kaynağına Göre Polimerler

- a) **Organik Polimerler:** Doğal, sentetik ve yarı sentetik oluşum şekillerine bakmaksızın, organik monomer birimlerinden sentezlenen polimerlere organik polimerler denir. Polimerler arasında en çok kullanılan ve sentezlenen organik polimerlerdir. Polietilen, polibütilen, polivinilklorür gibi.
- b) **İnorganik Polimerler:** İnorganik monomerlerden oluşan polimerlere denir. Genel olarak ana zincirde karbon içermeyen polimerlerdir. Organik polimerlere göre inorganik polimerler ısıya karşı daha dayanıklıdır ve daha serttirler. Bunlara örnek olarak polisülfürler ve polisilan örnek olarak verilebilir.

1.1.4. Polimerleşme Tepkimelerine Göre

a) Basamaklı Polimerizasyon:

Sözü edilen tepkimeler içerisinde en sık kullanılan ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondenzasyon tepkimeleridir. Bu yüzden basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondenzasyon polimerizasyonu terimi kullanılır. Kondenzasyon polimerizasyonun genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarında küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerinde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır [2].



b) Katılma Polimerizasyonu:

Katılma polimerizasyonun da monomer molekülleri aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirlerini oluştururlar zincirde büyüme ve zincir sonlanma aynı anda ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yüksek mol kütleli polimer ve

reaksiyona girmemiş monomer bulunmaktadır. Zincir polimerleşme tepkimelerinde tepkimeye giren monomerlerin kolaylıkla iyon ve radikal oluşturmaları gerekir. Bunun içinde monomerin en az bir çift bağ içermesi gerekir [1-2]. Katılma polimerizasyonunun birisi radikalik katılma polimerizasyonudur. Serbest radikaller kimyasal maddeler kullanılarak ve ısı, ışın gibi fiziksel etkenlerden polimerizasyon ortamında oluşturulabilir.

Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkez üzerinden gerçekleştirilir (iyonik katılma polimerizasyonu). İyonik polimerizasyon zincir büyümesini sağlayan aktif merkez türüne bağlı olarak katyonik katılma polimerizasyon ve anyonik katılma polimerizasyonu diye ikiye ayrılır [2].

~~~~~ . Radikalik aktif zincir

~~~~~ + Katyonik aktif zincir

~~~~~ - Anyonik aktif zincir

### 1.1.5. Zincirlerin Kimyasal ve Fiziksel Yapısına Göre Polimerler

Zincirin kimyasal yapısına bağlı olarak doymuş ya da doymamış zincirli polimer diye ikiye ayrılır.

**a) Doymuş zincirli polimer:** Homo zincirli ve hetero zincirli polimer olmak üzere ikiye ayrılır.

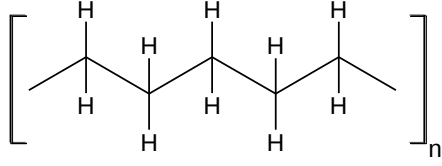
Homo zincirli Polimer: Ana zinciri aynı element birimlerinden oluşan polimerlerdir. Organik polimerlerin büyük çoğunluğu bu sınıfa girer, ana zincir karbon atomlarından meydana gelir. Örnek olarak doğal kauçuk, polistiren ve polietilen verilebilir.

Hetero zincirli Polimer: Ana zinciri en az iki farklı element birimlerinden oluşan polimerlerdir. Hetero zincirli polimerlerin ana zincirinde karbon atomlarından başka oksijen, kükürt, azot, fosfor elementleri de bulunabilir. Örnek olarak proteinler, poliamit ve poliesterler verilebilir.

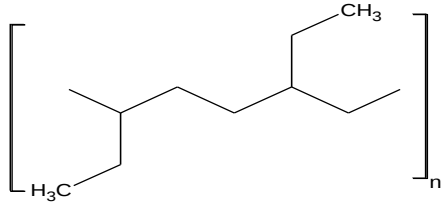
**b) Doymamış zincir içeren polimer:** Bazı polimerlerin ana zincirleri ikili yada üçlü doymamış bağlar içermektedir. Ana zincirde bu çift bağlar birer aralıkla birbirini izlerse bu konjuge yapı aralıksız bir birlerini izlerlerse allen yapılar denir. Örnek olarak poliasetilen ve polifenilen verilebilir.

Zincirin fiziksel yapısına bağlı olarakta üç guruba ayrılır:

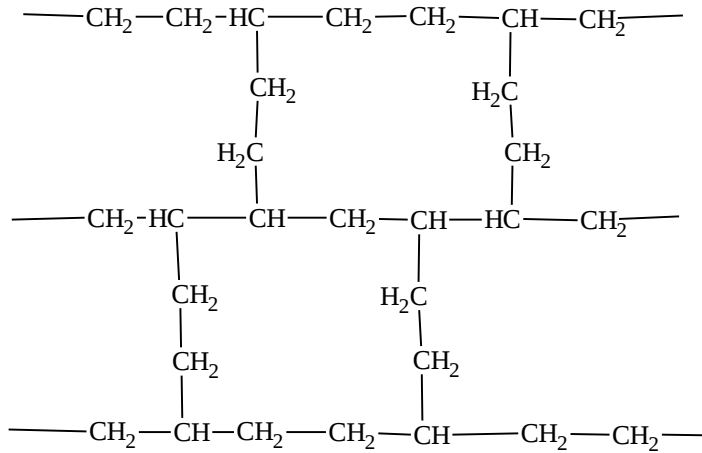
**a) Düz zincirli Polimerler:** genel anlamda düz zincirli polimerlerin birbirlerine tek bağlarla bağlanmış aynı cins atomlardan oluşur.



**b) Dallanmış Zincir Polimerler:** Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş, dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Örneğin polietilen.



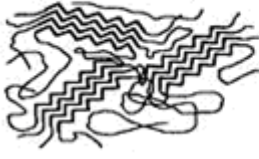
**c) Çapraz Bağlı Polimerler:** Çapraz bağlı polimerler de ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlarla bağlıdır. Çapraz bağın sayısı fazla olması halinde ağ yapılı polimer yapısına dönüşürler [3-4]. Örneğin çapraz bağlı polietilen verilebilir.



#### 1.1.6. Yığılma şekillerine göre polimerler iki gruba ayrılırlar:

**Amorf Polimerler ve Kristal polimerler:** polimerlerin en belirgin özelliği molekül yapılarının oldukça büyük olmasıdır. Fakat belli bir miktar polimer örneğinde moleküllerin büyüklüğü birbirinden farklıdır. Çünkü polimerler polidisperstir. Bu da yalnızca polimerlerde görülen kristal amorf kısımlarının bir arada bulunmasından kaynaklanır. Tek bir polimer molekülünde molekül zincirinin bir kısmı bir düzen içerisinde yönelerek, kristal oluştururken yönelme olmayan bölgelerde de amorf bölgeleri oluşturur.

#### YARI KRİSTAL POLİMER



#### AMORF POLİMER



### 1.1.7. Tekrar Eden Birimlerin Kimyasal Bileşimine Göre

Tekrar eden birimlerin kimyasal bileşimlerine göre iki gruba ayrılır.

**a) Homopolimerler:** Aynı tür monomerin polimerleştirilmesiyle elde edilen polimere denir. Örneğin polietilen, polistiren v.b.

**b) Kopolimer:** Kimyasal yapıları farklı monomerlerin polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerlere kopolimer denir. Örneğin stiren-bütadien kopolimeri (SBR), stiren-akrilonitril kopolimeri v.b.

### 1.1.8. Isıya Karşı Davranışlarına Göre Polimerler

**a) Termoplastik Polimerler:** Termoplastik polimerler fiziksel olarak düz zincir yapısına sahiptirler. Isı etkisiyle önce yumuşayıp sonra kıvrımlı hale getirilerek şekil değiştirebilirler. Defalarca ısıtılıp soğutulmakla özelliklerini değiştirmezler. Örneğin polipropilen termoplastik davranış gösteren ticari bir polimerdir.

**b) Termosetting Polimerler:** zincirler arası çapraz bağ içeren polimerlerdir. Çapraz bağ nedeniyle ısı ile eritemeyen yumuşamayan sert polimerlerdir. Sıcaklık arttırıldığı zaman doğrudan bozularak kimyasal olarak parçalanırlar. Çözücülerde çözünmez ve yeniden şekillendirilemezler. Örneğin fenol-formaldehit, melamin-formaldehit v.b verilebilir [1-2].

### 1.2. Adsorpsiyon Nedir?

Katı ya da sıvıların içerisinde bulunan moleküller, etrafında bulunan diğer moleküller tarafından her yönden eşit olarak çekildiğinden molekülü etkileyen kuvvetler birbirini dengelemektedir. Oysa yüzeyde bulunan moleküller sadece sıvı içerisindeki moleküller tarafından çekildiği için dengesiz bir çekim kuvveti oluşmaktadır. Bu nedenle katı, sıvı

yüzeyleri, değmekte oldukları gaz ve sıvı molekülleri yüzeylerine çekerek bunları yüzeylerinde tutarlar. Bu şekilde katı veya sıvı yüzeyinde maddenin tutunmasına adsorpsiyon denir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan madde veya adsorbant denir. Yüzeyde adsorpsiyonun gerçekleştiği maddeye de adsorplayan veya adsorbent denir [5].

Adsorpsiyon ve absorpsiyonu birbirine karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında adsorplanan madde adsorplayıcı maddenin içine doğru yayılır. Adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde birikme olur. Hem absorpsiyon hem de adsorpsiyon aynı anda oluşup ayırt edilemiyorsa buna da sorpsiyon denir. Adsorpsiyonun tersine de desorpsiyon denir.

Adsorpsiyon, adsorplanan madde, adsorplayıcının cinsine, sıcaklığa ve basınca bağlı olarak değişir.

### 1.2.1. Adsorpsiyon Türleri

Molekül, atom veya iyonlar yüzeye fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde tutunurlar.

**Fiziksel Adsorpsiyon:** Kısaca fizisorpsiyon olarak bilinen fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan ile adsorplayıcı arasında Van Der Waals etkileşimleri söz konusudur. Van Der Waals etkileşimleri geçici dipoller sonucu oluşan zayıf etkileşimler olup bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde alınır termal hareketler halinde örgü içerisine yayılırlar. Yüzeye çarpan bir molekül zıplayarak enerjisini kaybeder ve yüzeye tutunarak bağlanır. Fizisorpsiyon entalpisi ( $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) civarında olup, bu düşük entalpi değişimi bir bağ parçalamak için yetersizdir ve yüzey tarafından yapısında küçük değişimler olsa bile, yüzeye fiziksel olarak adsorplanmış bir molekül yapısını korur [6]. Fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir ve tersinirdir. [5-6].

**Kimyasal Adsorpsiyon:** Kısaca kemisorpsiyon olarak bilinen kimyasal adsorpsiyon molekül ya da atomlar katı yüzeyine kovalent bağ oluşturarak tutunurlar. Yüzeydeki atomlarla tutunan tanecikler arasında elektron ortaklığı söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi ( $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) civarında olup fiziksel adsorpsiyon entalpisinden büyüktür. Kemisorpsiyon olarak adsorplanan bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılayacak şekilde parçalanır ve kimyasal adsorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde oluşan bu türler, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlenmesine yol açmaktadır [6]. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır ve kuvvetli bağ oluşumundan dolayı tersinmez bir olaydır [5].

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon olayı kendiliğinden olduğundan serbest entalpi değişimi adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$  daima (-) negatiftir ( $\Delta G < 0$ ). Öte yandan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz yapıdaki tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geleceğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$  'de daima (-) negatif işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve entropisi daima eksi işaretli olması

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2)$$

Eşitliğine göre adsorpsiyon sırasında entalpi değişiminin daima (-) işaretli olması gerekir. Bu durumda adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu gösterir [7].

### 1.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sırasında meydana gelen entalpi değişimi serbest entalpi değişimi denge sabiti ve adsorpsiyon hızı gibi parametreler termodinamik olarak hesaplanabilir.

#### Adsorpsiyon Entalpisi:

Adsorpsiyon ekzotermik bir olay olduğu için entalpi daima negatiftir. Adsorpsiyon sabitleri denge sabitleridir ve Van't Hoff eşitliğinden hesaplanır [7-8].

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_n = \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_n = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3)$$

Ayrıca adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için literatürlerde üç kinetik model kullanılmıştır. (1) Pasedo (yalancı) birinci mertebe kinetik model (Lagergreen model) (2) pasedo (yalancı) ikinci mertebe kinetik model (Ho ve McKay model) (3) intrapartikül diffüzyon model (Webber and Morris model) [9].

Bu üç kinetik model ve bunların lineer formları için eşitlikler aşağıdaki gibidir.

$$\text{- Lagergreen} \quad \log \left( \frac{qt}{qe - qt} \right) = \frac{k_1}{2,303} t \quad (4)$$

$$\text{- Lineer formu} \quad \log(qe - qt) = \log qe - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

$$\text{- Ho ve McKay} \quad \frac{1}{qe - qt} = \frac{1}{qe} - k_2 t \quad (6)$$

$$\text{- Lineer formu} \quad \frac{1}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} - \frac{1}{qe} t \quad (7)$$

$$\text{- Webber ve Morris} \quad qt = k_i t^{1/2} + c \quad (8)$$

Burada;

$k_1$  = Langergreen adsorpsiyon hız sabiti

$k_2$  = posedo yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti

$k_i$  = İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti

$qe$  = Denge kurulduğu zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$qt$  = Herhangi bir t anındaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

t değerlerine karşı;  $\log(qe - qt)$ ,  $\frac{t}{qt}$  ve qt değerleri ayrı ayrı grafiğe alınarak  $k_1$ ,  $k_2$ , ve

$k_i$  değerleri bulunur. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon mertebeleri tayin edilir [9-10].

### 1.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

- Adsorbanın cinsi
- Adsorblayıcının cinsi
- Adsorbanın parçacık boyutu
- Adsorbanın yüzey alanı
- Başlangıç adsorbanın derişimi
- pH
- Sıcaklık

### 1.2.4. Adsorplayıcı Maddeler

Metaller ve plastikler dahil olmak üzere belirli kristal yapıya sahip olsun olmasın bütün katılar az veya çok adsorplama yeteneğine sahiptir. Kömürler, killer zeolitler, çeşitli metal filizleri gibi doğal adsorplayıcılar, aktif kömürler, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler gibi örnek verilebilir. Yapay adsorplayıcılara fuller toprağı, alümina, makroparöz reçineler verilebilir [7,30] .

### 1.2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılar ile ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine (C) karşı adsorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarının değışimi (q) arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. Bu konuda birçok teori ve model geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve BET İzotermi. Bu izoterm eşitlikleri deneysel adsorpsiyon dataalarını tanımlamada kullanılırlar.

#### 1.2.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi varsayılan bütün adsorpsiyon izotermi içerisinde en basitidir. Langmuir eşitliği aşağıdaki varsayımlar üzerine kurulmuştur [9].

- 1) Adsorpsiyon tek tabakalıdır ( Monomoleküller).
- 2) Sorpsiyon adsorbent içerisinde belirli bir alanda yer alır.
- 3) Bir boya molekülü bir alanda bir kez oluşur.
- 4) Adsorbent, adsorblayıcı için sınırlı bir kapasiteye sahiptir.
- 5) Tüm yerler aynı ve enerji olarak eş değerdir.
- 6) Adsorbent yapısal olarak homojendir.

Langmuir eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

Lineer Formu

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{q_L}{K_L} C_e \quad (10)$$

#### 1.2.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi aşağıdaki varsayımlar üzerine kurulmuştur;

- 1) Çok tabakalı bir adsorbsiyondur.
- 2) Bu model adsorbe olan moleküller arasındaki etkileşim ile heterojen yüzey üzerindeki adsorbsiyona uygulanır.

3) Bir adsorbentin sorbsiyonel merkezinin tamamlanmasıyla adsorbsiyon enerjisi katlanarak azalır.

4) Bu bir deneysel eşitliktir ve heterojen sistemleri tanımlamak için kullanılır [9]. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (11)$$

Lineer Formu

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (12)$$

### 1.2.5.3. BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller (BET), Langmiur izotermi çok tabakalı adsorpsiyona uyarılması olarak düşünülebilir. BET izoterm eşitliği adsorblanan moleküller moleküler tabakaların kondenzasyon ve buharlaşma hızlarının dengeye ulaşması temelinden hareketle türetilmiştir [7-8].

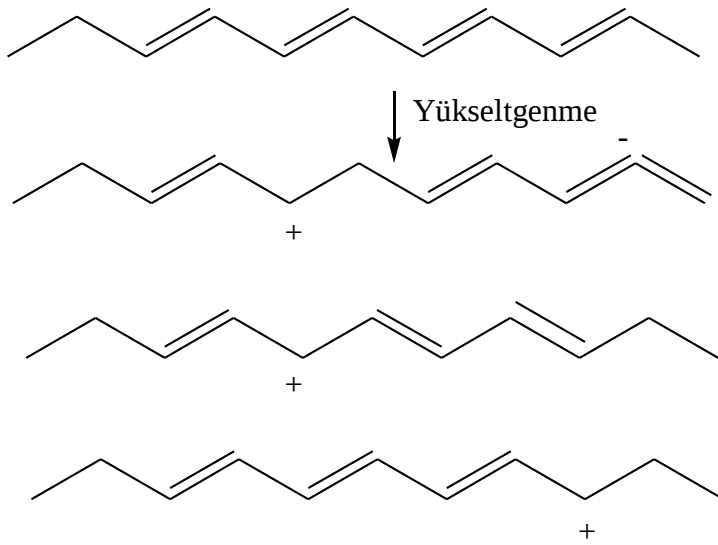
### 1.2.6. Adsorpsiyon Kullanım Alanları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda uygulama alanları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonunda, gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde kullanılır. Özellikle çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Özellikle son yıllarda tekstil, kağıt, plastik ve boya gibi pek çok endüstri kollarının çevreye verdiği özellikle boyar madde atığı içeren kirleticiler ve bu kirleticilerin giderilmesinde oldukça önemlidir. Özellikle kullanışlı adsorban polimer matrisleri gibi çitosan bazlı malzemelerin geliştirilmesiyle adsorpsiyon alanı oldukça gelişmiştir. Çitosan doğal bir polimer olup etkin bir biyosolvent özelliğine sahiptir. Çitosanda bulunan hidroksil ve amin grupları kirleticilere karşı adsorpsiyon da önemli bir işleve sahiptir [9]. Yine adsorpsiyonun en önemli kullanım alanlarından biri kromatografik analizlerdir.

### 1.3. Polimerlerde Dielektriksel Özellikler

Çoğu makromoleküller ve makromoleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları yapılar, yalıtıcıdır veya çok zayıf iletkenlerdir. Ancak son zamanlarda sentezlenen çeşitli makromolekül malzemeler, silisyum esaslı yarı-iletken ve hatta metal içerikli iletken malzemelerle rekabet edebilecek elektriksel özelliklere sahiptirler. Konjuge çift bağlar polimer zinciri boyunca elektron iletimini kolaylaştırır. İletken polimerlere örnek olarak poliasetilen verilebilir.

Poliasetilende dekolize  $\pi$  bağları elektronların zincirde ileri geri hareketini sağlar ve poliasetilen  $I_2$  ve kuvvetli yükseltgeyicilerle kısmen yükseltgendiğinde önemli ölçüde elektriksel iletkenlik artar. Şekil 1.3.1.'de görüldüğü gibi zincir boyunca hareketli olan kısmen lokal ve katyonik bir radikal yani polaron ürünü oluşur. Yükseltgenmeyle polimerde ikinci bir katyon oluşması ya zincir boyunca birim halinde hareket eden dikatyon olan bipolaronlar ya da iki katyonu bağımsız hareket eden solitonlar oluşmaktadır. Oluşan polaronlar ve solitonlar poliasetilenin yük iletim mekanizmasına katkıda bulunurlar [6].



**Şekil 1.1.** Poliasetilende kısmen lokalize olmuş katyonik radikallerin (Polaronların)güç mekanizması

Bir malzemeye dışardan elektrik alan uygulanarak enerji depolayabiliyorsa bu malzeme “dielektrik” olarak bilinir. Dielektrik malzeme elektriği iletmez. Fakat dışardan uygulanan elektrik alandan etkilenir. Elektrik alandan etkilenen atomlar ve elektronlar yer değiştirerek elektrik yük merkezlerini kaydırır ve elektriksel kutuplaşmalar oluşturur. Oluşan

bu dipoller malzemenin yüzeyinde elektrik yük birimini sağlamış olur. Bu anlamda kutuplaşma malzemenin elektrik alana karşı gösterdiği tepkidir. [11-12].

Dielektrik sabiti ise malzemenin elektriksel olarak ne kadar yalıtkan olduğunu ifade etmektedir.

Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalarda genelde dielektrik sabit ve dielektrik kayıp faktörlerinin sıcaklık ve frekansla değişimleri araştırılmıştır.

İletken polimerler çeşitli cihazlarda örneğin akülerde, elektrolitik kapasitor ve sensör olarak kullanılır. Özellikle son zamanlarda yapılan Fotonemiyon çalışmalar diyot ve düz panel ekranlar için yeni teknolojiye, nanometre boyutlu elektronik cihazlarda moleküler tel olarak kullanılmaktadır. [6].

Katı malzemelerin dielektrik sabitleri, C (kapasitans) ve DF(kayıp faktörü) değerlerine göre aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır [11,24].

$$\epsilon' = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

$$DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

A: Numunenin alanı (m<sup>2</sup>)

$\epsilon'$  : Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitans (F)

$\epsilon_0$ : Boşluğun dielektrik sabiti (8.854x10<sup>-12</sup> F/m)

d: Numunenin çapı (m)

$\epsilon''$  : Dielektrik kayıp faktörü

#### 1.4. Literatür Bilgisi

(p-klormetil stiren) oldukça önemli fonksiyonel monomerlerden biri olarak bilinir. Çünkü nükleofilik reaktiflere karşı aktif halojen taşıdığından homo ve kopolimerleri klorometil üzerinden modifikasyonu kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda olduğundan çok çalışılmaktadır. Ayrıca amin modifiye edilmiş polimerler asidik maddeleri, nemi CO<sub>2</sub>'i ve metal iyonları tutma özelliği olduğundan bu konuda bir çok çalışma yapılmaktadır [14-15].

Jermakowicz poli(vinilbenzilklorür) kopolimerini di aminle reaksiyona sokarak elde ettiği ürünü siyanoamin ile etkileştirerek amin ve guanidin fonksiyonlarını içeren polimer resini elde etmiştir. Bu resinin asidik maddeleri ve soy metalleri tutma özelliklerini araştırmıştır [16].

Kalpesh M. Khot ve arkadaşları bu çalışmada CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub>'nin adsorpsiyonunu stiren-divinilbenzen kopolimer PS matriksine kovalent olarak bağlanmış, dietenolamin, imidazol, dimetilamin ve N-metilpiperazin amin fonksiyonel grup ihtiva eden polimer resinleri kullanarak araştırmışlardır. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon dengesi CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> için 40 atm

basınç altında, CH<sub>4</sub> için 303 K de 10 atm basınç altında bu fonksiyonel polimerler üzerinde incelenmiş. PS-imidazole diğer fonksiyonel polimerlerle kıyaslandığında, CO<sub>2</sub>'in adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olduğu görülmüştür [17].

Bilal Acemioğlu ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada pamuk sapı (CS), pamuk atığı (CW) ve pamuk tozu (CO) gibi pamuk atıkları, sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak kullanılmıştır. Yığın adsorpsiyon deneylerinin kinetiği posedo birinci mertebe, posedo ikinci mertebe ve intrapartikül difüzyon modelleri kullanılarak incelenmiştir. Kinetik parametreler üzerine (adsorpsiyon hızı, hız sabiti, başlangıç adsorpsiyon hızı, denge adsorpsiyon kapasitesi, etc.) sıcaklık, pH ve başlangıç derişiminin etkisi çalışılmış. Sonuçlar adsorpsiyon prosesinin bütün adsorbentler için posedo ikinci mertebe olduğunu göstermiştir. Ea aktivasyon enerjisi Arhenus eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Ea'nın değeri sırasıyla CS, CW, CD için 7.05;10.89 ve 35.72 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmış [18].

Gülay Bayramoğlu ve arkadaşları süspansiyon polimerizasyon metoduyla çapraz bağlı poli(vinilbenzilklorür) P(VBC) boncuklar hazırlamış ve poli(glisidilmetakrilat) p(GMA) yüzey başlatıcı atom transfer radikal polimerizasyon (SI-ATRP) kullanarak boncukların yüzeyleri graftlaştırılmıştır. P(GMA)'ın epoksi grupları hidrazinle reaksiyona sokulmuş. Hidrazin fonksiyonel gruplu boncuklar mayanın adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Yakın boncukların adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH, denge zamanı, iyonik seçim, sıcaklık ve başlangıç maya konsantrasyonunun etkileri araştırılmış. Yakın boncuklar üzerindeki maksimum maya adsorpsiyonu pH 0.4'de 86.7 mg/g ölçülmüştür [19].

Xiaomei Wang ve arkadaşları, asetamit modifiyeli hiper kross bağlı resin sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltiden fenolün adsorpsiyon performansını çalışmışlardır. Bunun için asetamit-modifiye hiper kross bağlanmış resin (HCP-HMTA-AA) hazırlanmış ve fenol adsorbent olarak kullanılmış ve onun adsorpsiyon performansı değerlendirilmiştir.

HCP-HMTA-AA'nın baskın mikro/mezo gözenekli ve orta polarlığa sahip olacak şekilde hazırlanmış ve polistiren (PS), klometil polistiren (CMPS) hiper kross bağlı polimer (HCP) ve amino modifiye hiper kross bağlı resin (HCP-HMTA) ile karşılaştırıldığında adsorbent olarak kullanılan fenolün üstün bir adsorpsiyon yaptığı görülmüştür. Adsorpsiyon entalpisi sıfır fonksiyonel yüklemde -99.56 kJ mol<sup>-1</sup> bulunmuş, çoklu hidrojen bağları adsorpsiyon entalpisinin yüksek çıkmasına katkıda bulunmuş ve yaklaşık olarak düzlemsel hegza hidrik halka HCP-HMTA-AA ve fenolün asetamid arasında oluşmuştur. HCP-HMTA-AA üzerinde fenolün dinamik kapasitesi 946,2 mg/L besleme konsantrasyonunda 291.3 mg/g ve 48 mL/h akış hızı resin sütunu ağırlıkça %50 etanol ve 0.01 mol/L sodyum hidroksit içeren

bir çözücü karışımıyla rejenere edilmiştir. HCP-HMTA-AA arka arkaya beş kez kullanılmış ve denge adsorpsiyon kapasitesi % 94.2'e ulaşmıştır [20].

Changmei Sun ve arkadaşları iki yeni şelat resin, polstiren destekli G1-O dietanol amin-tipi dendimer (PS-DEA) ve G2-O dietanol amin tipi dendimer (PS-(DEA)<sub>2</sub>) hazırlamışlar. Bu yapıların karakterizasyonunda FT-IR, SEM ve elementel analiz teknikleri kullanılmış. Metal iyonlarının bu şelat resinler üzerindeki adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş, Cu<sup>+2</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>+2</sup> metaller için adsorpsiyon kapasitelerinin iyi olduğunu özellikle PS-DEA için Cu<sup>+2</sup> ve PS-(DEA)<sub>2</sub> için Hg<sup>+2</sup> adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiği çalışılmış. Elde edilen sonuçlara göre her iki resininde adsorpsiyon kinetiği posedo-2. mertebe hız eşitliği olabilir ve Langmiur ve Freundlinch eşitlikleriyle PS-(DEA)<sub>2</sub> için Hg<sup>+2</sup> ve PS-DEA için Cu<sup>+2</sup>'nin adsorpsiyonu tanımlanmış ve Cu<sup>+2</sup>'nin resinlerin adsorpsiyon mekanizması X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPSE) ile onaylanmıştır [21].

Silvia Patachia ve arkadaşları bu çalışmada yeni bir alterneatif baskı metoduyla templeyt olarak β-siklodeskrin ile çapraz bağlı poli(vinilalkol) hidrojelleri elde etmişler. Mevcut materyallerin templeyte doğru ilgileri yüksek ki onları baskılıyor bu da β-siklodeksrinin sorpsiyon yüzdesini ve baskılanan materyalin seçicilik faktörlerini yükseltiyor. Baskılama kinetiği ve mekanizması adsorpsiyon çalışmalarıyla gösterilmiştir. Bağlanma izotermi, Scatchad analizi ve materyallerin morfolojisi floresans mikroskopisi ve atomik güç mikroskopisiyle tayin edilmiştir [22].

Bahire Filiz Şenkal ve arkadaşları poli(glisidilmetakrilat)'ı ATRP polimerizasyon yöntemi kullanılarak 2-kloroetilsülfonoamit (CSA) grupları içeren resini polistirene çapraz bağlayarak graflaştırmışlardır. Bir polimer boncuk ile bir poli(glisidilmetakrilat) yüzey kabuk üç basamakta hazırlanmıştır. Polimerik resin graflaştırılmış glisidilmetakrilat'ın % 147.8 ile dietilamin modifiye edilerek hazırlanmıştır. Elde edilen bu resinin ppm seviyesinde sudan boya kaldırabilir bir boya sorbent etkisi olduğunu göstermişlerdir. Boya sorpsiyon kapasitesi tamponsuz şartlar altında 0.90 g dye/g resin civarındadır. [23].

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisi
- IR spektrumların kaydı için Perkin ElmerSpectrumOne FT-IR spektrometresi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel PermeationChromatography (GPC) cihazı
- Kurutma işlemleri için Nuve EV-018 marka vakumlu etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (silikon veya motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri
- Dielektrik ölçümler için Quadtech 7600 Precision LCR meter
- T80 + UV/VIS Spectrophotometer

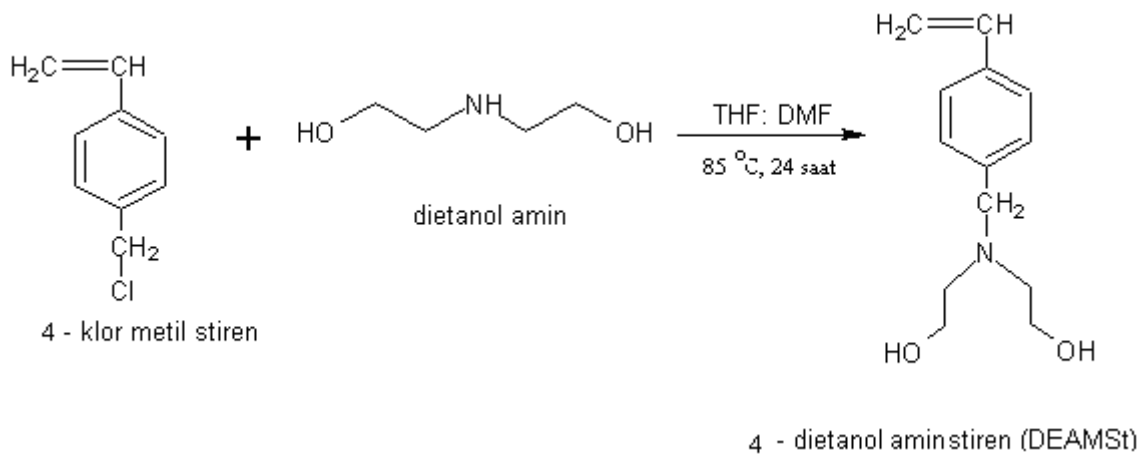
### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Başlatıcılar: Radikalik polimerizasyon için AIBN(2,2'-Azobisisobutüronitrile)
- Kurutucular: Susuz magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$ ), kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ )
- Durdurucu: Hidrokinon
- Çözücüler: 1,4-dioksan, aseton, etil alkol, diklorometan, dietileter, tetrahidrofuran, dimetilformamit ve NMR spektrumunu almak için döterolanmış kloroform (D-kloroform)

- Monomerler: 4-klormetilstiren,metil metakrilat
- Reaktifler : Dietanol amin, sodyumbikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), sodyumhidroksit NaOH
- Çöktürücüler: Etil alkol, n-hekzan
- İnert gaz: Argon gazı
- Boyar madde: Alizarin sarısı, Bromkresol yeşili

### 2.3. 4-Klormetilstiren'in Dietanol Amin ile Modifikasyonu (DEAMSt)

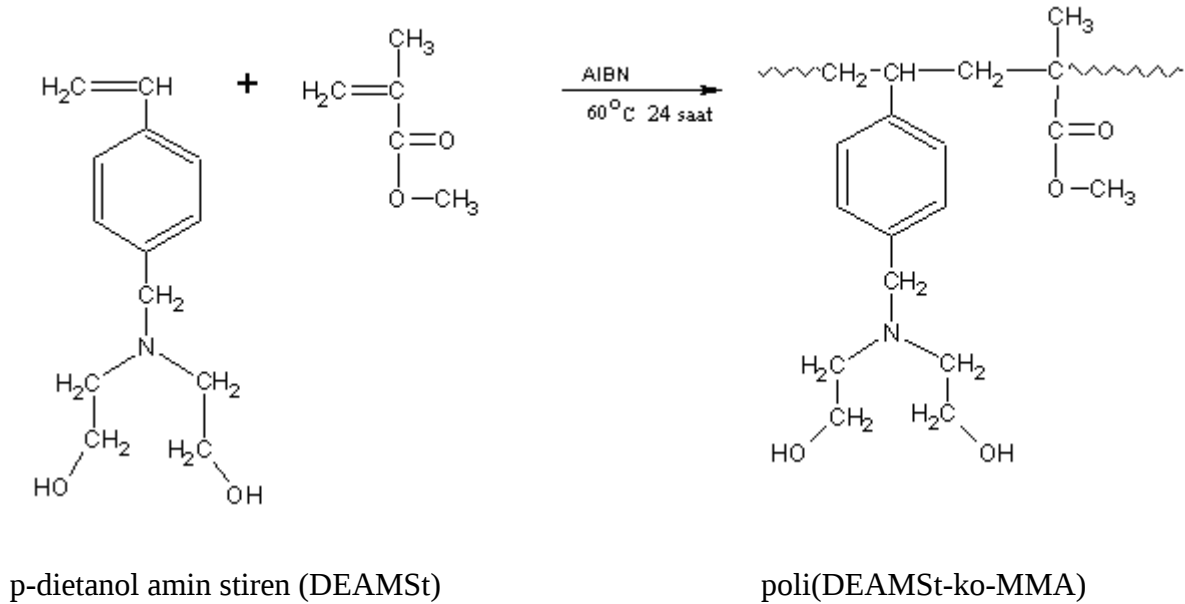
4-Klormetilstiren'in dietanol aminle modifikasyonu literatürüne göre gerçekleştirildi [24,26]. Bu amaçla, üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 10 gr (0.065 mol) 4-klormetilstiren, 10 gr (0.0975 mol)  $\text{NaHCO}_3$  ve 13,6 gr (0.120 mol) dietanol amin ve 10 ml THF - 20 ml DMF çözücü karışımı reaksiyon balonuna bırakıldı. Polimerleşmeyi engellemek amacıyla ortama ppm düzeyinde hidrokinon eklendi. Reaksiyon geri soğutucu altında  $85^\circ\text{C}$  de 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra maddenin içinde bulunan hidrokinonu uzaklaştırmak amacıyla %5 lik NaOH çözeltisi ile iki kez yıkama işlemi yapıldı. Süzüntü  $\text{MgSO}_4$  ile 24 saat kurutuldu ve evaporatör yardımıyla çözücü uzaklaştırıldı. Ürünün yapısı FT-IR ile karakterize edildi.



Şekil 2.1. DEAMSt'in sentez reaksiyonu

## 2.4. Modifiye DEAMSt'nin Metil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu Poli(DEAMSt-ko-MMA)

Üç farklı bileşimde kopolimer hazırlamak amacıyla polimerizasyon tüplerinin her birine başlangıç monomer bileşenlerinin mol kesirleri toplamı  $X_T = 1$  olacak şekilde farklı oranlarda modifiye DEAMSt ve MMA monomerleri alındı. Başlatıcı olarak AIBN'nin kullanıldığı 1,4-dioksandaki çözeltileri serbest radikalik yöntemle 60°C yağ banyosunda 24 saatte gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucu elde edilen poli(DEAMSt-ko-MMA) diklorometan da seyreltildi daha sonra n-hekzanda çöktürme işlemi iki kez tekrar edildi. Süzülen polimer vakum altında 40 C'de kurutulduktan sonra FT-IR ve  $^1\text{H}$ - NMR teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 2.2. Poli(DEAMSt-ko-MMA) sentez reaksiyonu

## 2.5. Polimerlerin Termal Özellikleri

Sentezlenmiş farklı bileşimlerdeki poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin termal bozunma sıcaklıkları TGA (Termo Gravimetrik Analiz) eğrilerinden, Tg camısı geçiş sıcaklıkları da DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetri) eğrileriyle belirlendi.

## 2.6. Polimerlerin Adsorpsiyon Çalışmaları

Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen poli(DEAMSt-ko-MMA) kopolimerlerinin boyanabilirlik özelliği incelendi. Bunun için brom kresol yeşilinden 0.035 gr alınıp 500 ml suda çözülerek boya çözeltisi hazırlandı. Daha sonra boya tutma işlemi için 0.1 gr polimer örneklerine 5 ml boya çözeltisinden ilave edilip farklı zaman ve sıcaklıkta belirli aralarda seyreltme yapılarak UV spektrofotometresiyle 350 nm’de absorpsiyonları ölçüldü. Daha önce hazırlanan kalibrasyon eğrileriyle boya tutma işlemi sonucunda çözeltideki boya konsantrasyonları bulunup boya adsorpsiyonu (mg boya/ gpolimer) değerleri hesaplandı [25].

$$\text{Boya Adsorpsiyonu (mg boya / gr polimer)} = \frac{(C_o - C) \cdot V \cdot K}{W_{gr}} \quad (2.6.1)$$

$C_o$  = Boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu

$K$  = Seyreltme miktarı

$C$  = Boya çözeltisinin deney sonundaki konsantrasyonu

$V$  = Deneyde kullanılan boya çözeltisinin hacmi

$W_g$  = Deneyde kullanılan polimerin ağırlığı

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarlarını belirlemek için ise boyanmış olan polimerler 5 ml alkolle iki kez yıkandı. UV-spektrofotometresinde 350 nm’de absorpsiyonları ölçüldü. Önceden hazırlanan kalibrasyon eğrisiyle yıkama işlemi sonucu alkole geçen boya miktarları bulunup (mg boya / 10 ml alkol) fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarları tayin edildi.

$$\text{Alkole geçen boya miktarı (Fiziksel Adsorpsiyon)} \quad (2.6.2)$$

$$= \frac{C \cdot V \cdot K}{W_{gr}}$$

$$\text{Kimyasal Adsorpsiyon (mg boya/ g polimer)} = C_t - C_f \quad (2.6.3)$$

$C$  = Boya çözeltisine ait deney sonunda elde edilen konsantrasyon

$V$  = Yıkamada kullanılan alkol hacmi

$C_t$  = Polimerin tuttuğu toplam boya miktarı

$C_f$  = Alkole geçen boya miktarı

Devamında farklı bileşimlerde hazırlanan poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin adsorpsiyon kinetikleri çalışıldı. Adsorpsiyon hızını belirleyebilmek için aşağıdaki eşitlikler kullanıldı [27].

Birinci mertebe adsorpsiyon eşitliği; (2.6.4)

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_1 \cdot t}{2.303}$$

Pasedo ikinci mertebe adsorpsiyon eşitliği; (2.6.5)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

$k_1$  = Birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (zaman<sup>-1</sup>)

$k_2$  = Pasedo ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (mg/g. zaman)

$q_e$  = Deneydeki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$q_t$  = Herhangi bir t anındaki adsorbe edilmiş madde miktarı (mg/g)

Farklı zamanlarda (t) elde edilen  $\log(q_e - q_t)$  ve  $t/q_t$  değerleri ayrı ayrı grafiğe geçirilerek  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri hesaplanmıştır.

## 2.7. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Elde edilen farklı bileşimdeki poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin dielektrik özellikleri Quadtech 7600 Precision LCR Meter Empedans Analizör cihazı ile incelendi. Bu amaçla polimerlerden 0.1 gr alınarak 4 ton basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boya ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekans ve sıcaklıklarda kapasitans ( $C_p$ ) değerleri ölçülerek polimerlerin dielektrik sabitleri ( $\epsilon'$ ) ve dielektrik kayıf faktör ( $\epsilon''$ ) değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı .

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad (2.7.1.)$$

## 2.8. Polimerlerde İletkenlik

Poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerinin iletkenliği ölçüldü ve iletkenliğin sıcaklıkla üstel olarak değişiminin gözlemlendiği aşağıdaki Arrhenius eşitliğine uyarlanmasıyla aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) hesaplandı [13,33].

$$\sigma = G \cdot d / A \quad (2.8.1)$$

$G$ ; kondüktans,  $d$ ; kalınlık,  $A$ ; örnek alanı

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a / kT} \quad (2.8.2)$$

veya

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left( -\frac{E_a}{kT} \right)$$

$\sigma$ ; iletkenlik(S/cm),

$\sigma_0$  ; sabit,

$E_a$ ;Aktivasyonenerjisi

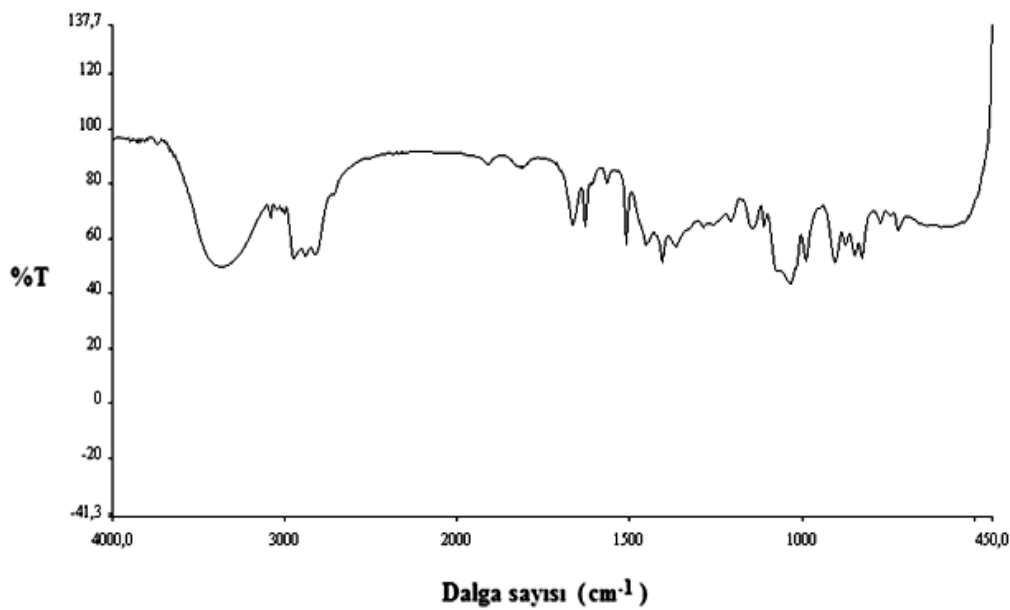
$k$ ;Boltzmannsabiti

$T$ ; Mutlak Sıcaklık (K)

### 3. BULGULAR

#### 3.1. DEAMSt'in Karakterizasyonu

4-Klormetilstiren'in dietanol aminle modifikasyonu sonucunda hazırlanan DEAMSt'in FT-IR spektrumu Şekil 3.1'de de gösterildi. Sonucu Tablo 3.1'de verildi.



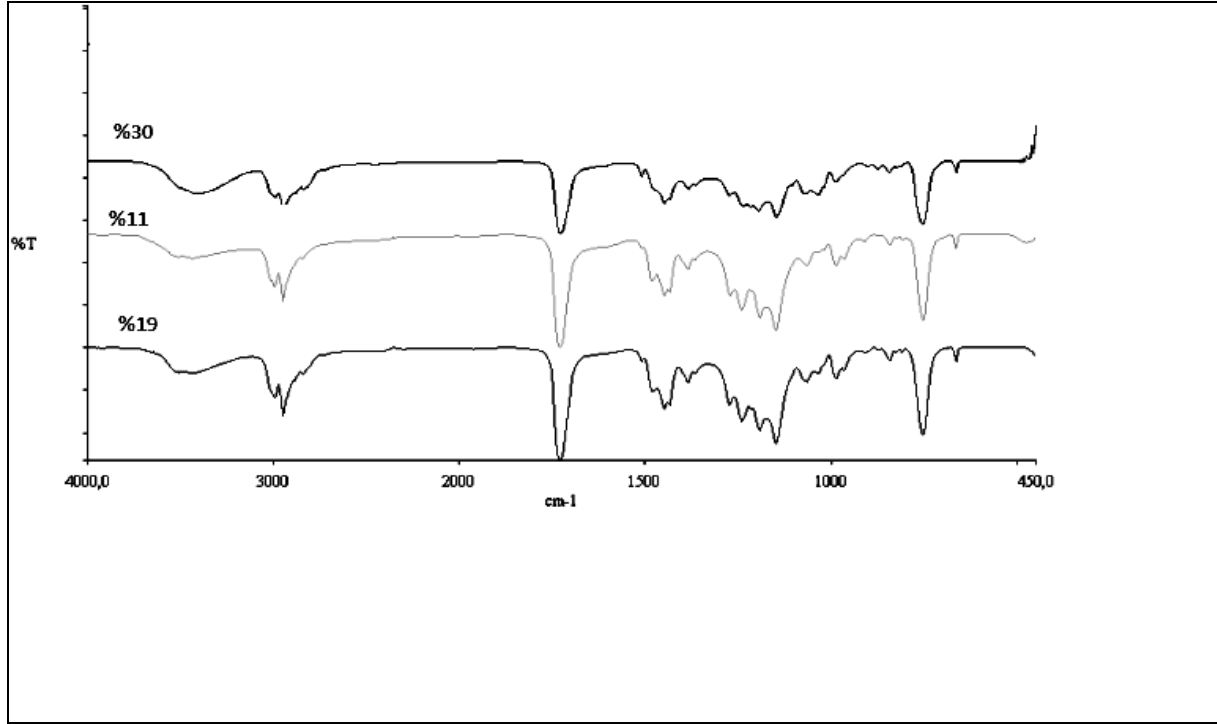
Şekil 3.1. DEAMSt'in FT-IR spektrumu

Tablo 3.1. DEAMSt'in FT-IR spektrum değerlendirilmesi

| Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) | Titreşim Türü                                  |
|----------------------------------|------------------------------------------------|
| 3400                             | -OH gerilmesi                                  |
| 3082–3059 ve 2924–2850           | Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri |
| 1600                             | Aromatik C=C çift bağ gerilmesi                |
| 1490                             | Aromatik C-H eğilmesi                          |
| 1450                             | Alifatik C-H eğilmesi                          |
| 690-830                          | C-H düzlem dışı eğilme titreşimi               |

### 3.2. Poli(DEAMSt-ko-MMA)'ın Karakterizasyonu

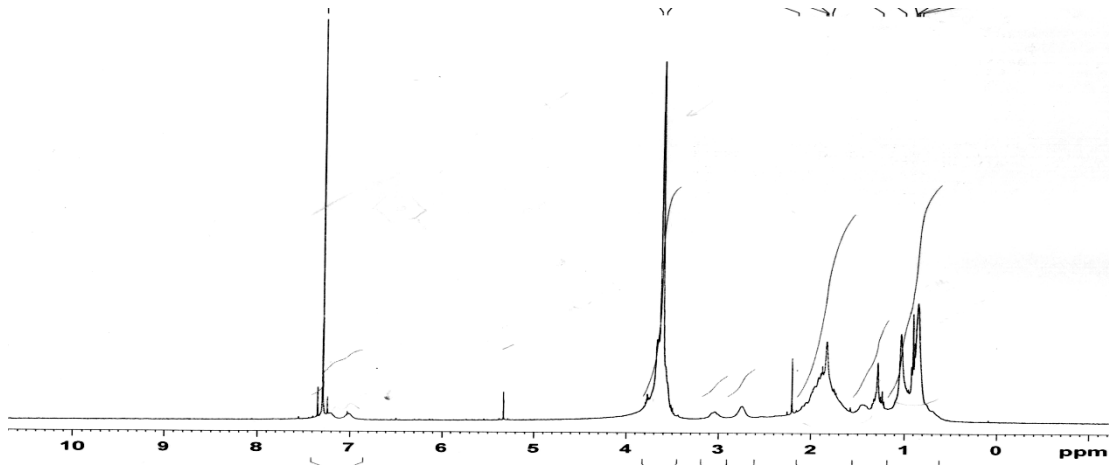
Farklı bileşimlerde elde edilen poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerin FT-IR spektrumu Şekil 3.2'de ve değerlendirmesi Tablo 3.2.'de;  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu Şekil 3.3. - 3.5.'da ve değerlendirmesi Tablo 3.3.'de verildi.



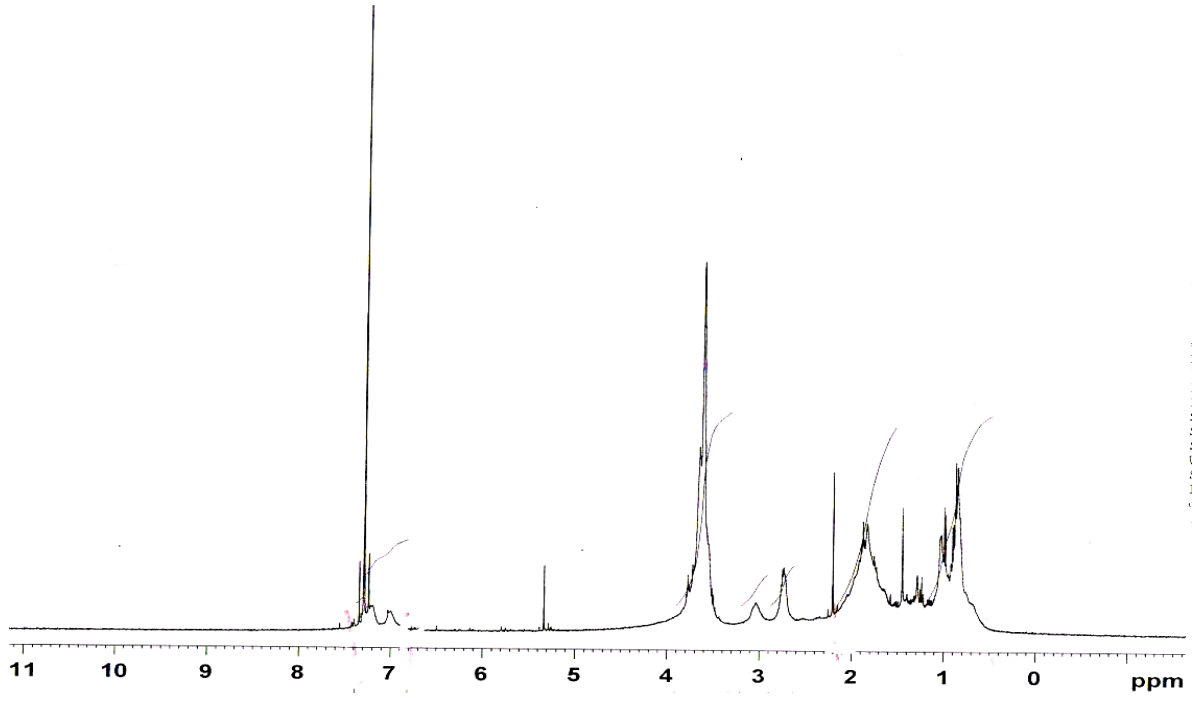
Şekil 3.2. Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA), Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA), Poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) IR Spektrumu

**Tablo 3.2.** Poli(DEAMSt-ko-MMA)'ın FT-IR spektrum değeriendirilmesi

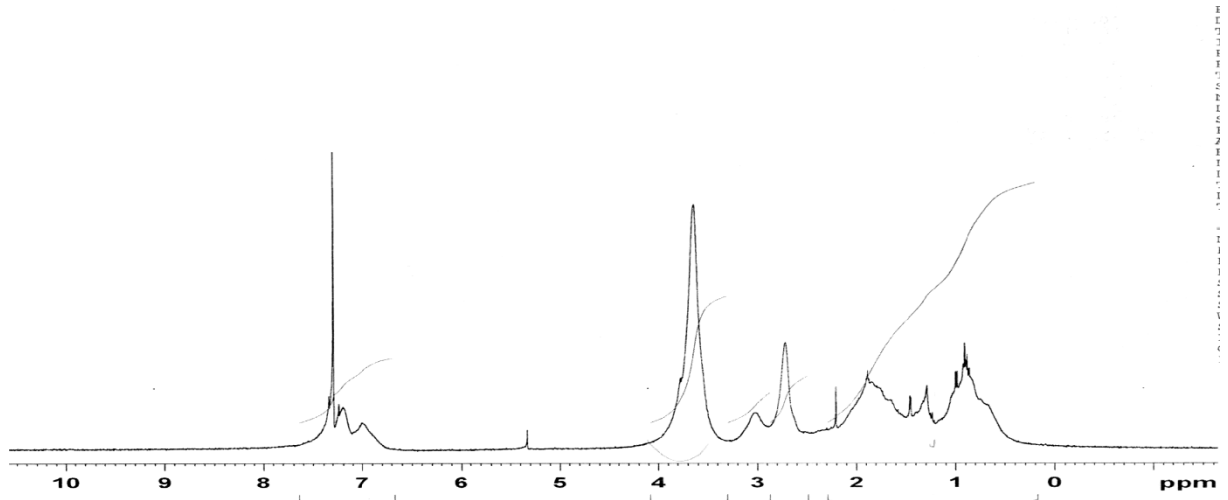
| Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) | Titreşim Türü                                    |
|----------------------------------|--------------------------------------------------|
| 3456                             | -OH gerilmesi                                    |
| 3000-3050                        | Aromatik C-H gerilmesi                           |
| 2950                             | Alifatik C-H gerilmesi                           |
| 1729                             | -OC=O karbonil piki (MMA) birimlerine ait        |
| 1600                             | Aromatik C=C gerilmesi                           |
| 1490-1510                        | Aromatik C-H eğilmeleri                          |
| 1447                             | Alifatik C-H eğilmesi                            |
| 753                              | (=C-H) fenil halkasındaki düzlem dışı eğilmeleri |



**Şekil 3. 3.** Poli (DEAMSt0,11-ko-MMA) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3. 4. Poli (DEAMSt0,19-ko-MMA)  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3. 5. Poli (DEAMSt0,30-ko-MMA)  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu (D-kloroform)

**Tablo 3.3.** Poli(DEAMSt-ko-MMA)'ın <sup>1</sup>H NMR spektrumu değeriendirilmesi

| Polimer             | Kimyasal Kayma (ppm) | Sinyal Türü                                                                                         |
|---------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poli(DEAMSt-ko-MMA) | 6,8-7,7              | Aromatik halka protonları                                                                           |
|                     | 3,6                  | -O-CH <sub>3</sub> protonları (MMA),<br>Fenil CH <sub>2</sub> – N ve CH <sub>2</sub> – O protonları |
|                     | 2,8                  | Azota bağılı N- CH <sub>2</sub> protonu                                                             |
|                     | 1,1-2,1              | Polimer zincirindeki (-CH <sub>2</sub> - ve<br>-CH- protonları                                      |

### 3.3. Poli(DEAMSt-ko-MMA) Polimerlerinin Bileşimlerinin Belirlenmesi

Serbest radikalik yolla hazırlanan kopolimerlerin bileşimleri (molce %) <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından aşağıdaki eşitlikle hesaplandı (Şekil 3.3-3.5). Spektrumlarda, 6.96-7.24 ppm' de gözlenen protonlar aromatik protonlara ait integral yükseklikleri ve 0.6-2.2 ppm' de gözlenen alifatik protonlara ait integral yükseklikleri dikkate alınarak kopolimer bileşimleri hesaplandı. Değeriendirilmesi Tablo 3.4.'de verildi.

$$\frac{\text{Aromatik protonların integral yüksekliği}}{\text{Alifatik protonların integral yüksekliği}} = \frac{4m_1}{3m_1 + 5m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

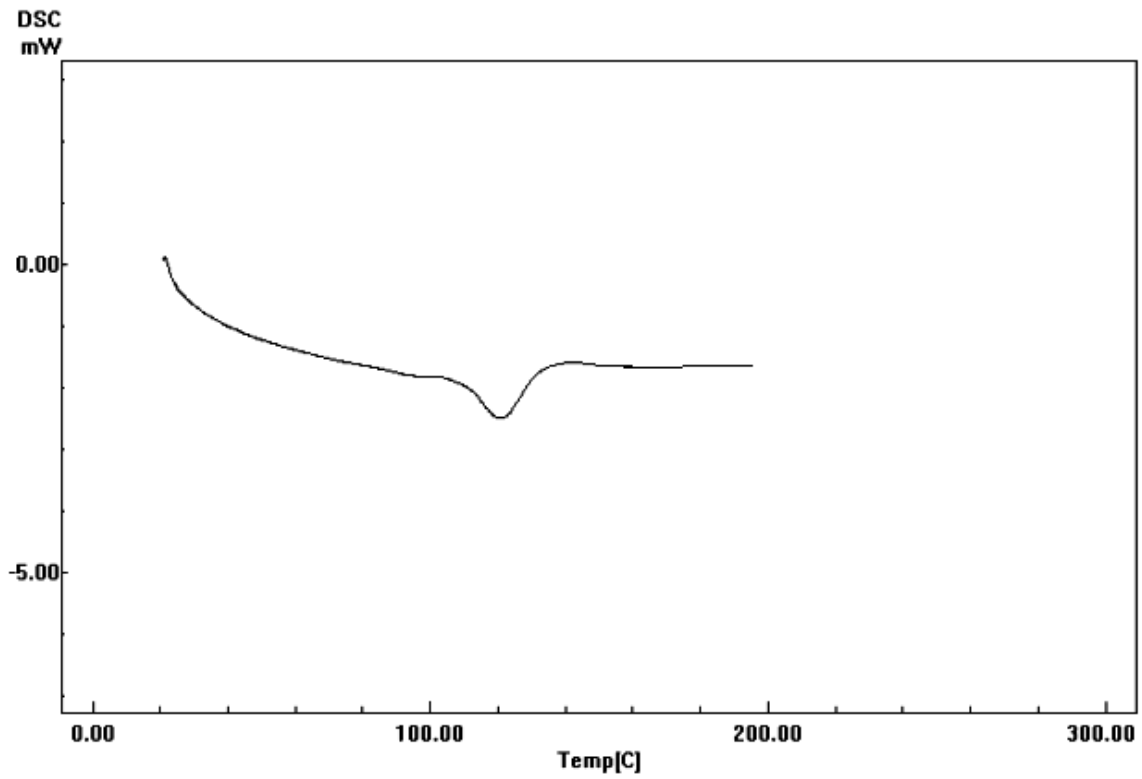
Burada: m<sub>1</sub>; DEAMSt' in mol fraksiyonu, m<sub>2</sub>; Metil metakrilat'ın mol fraksiyonudur.

**Tablo 3.4.** Poli (DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından bulunan % bileşim değeri

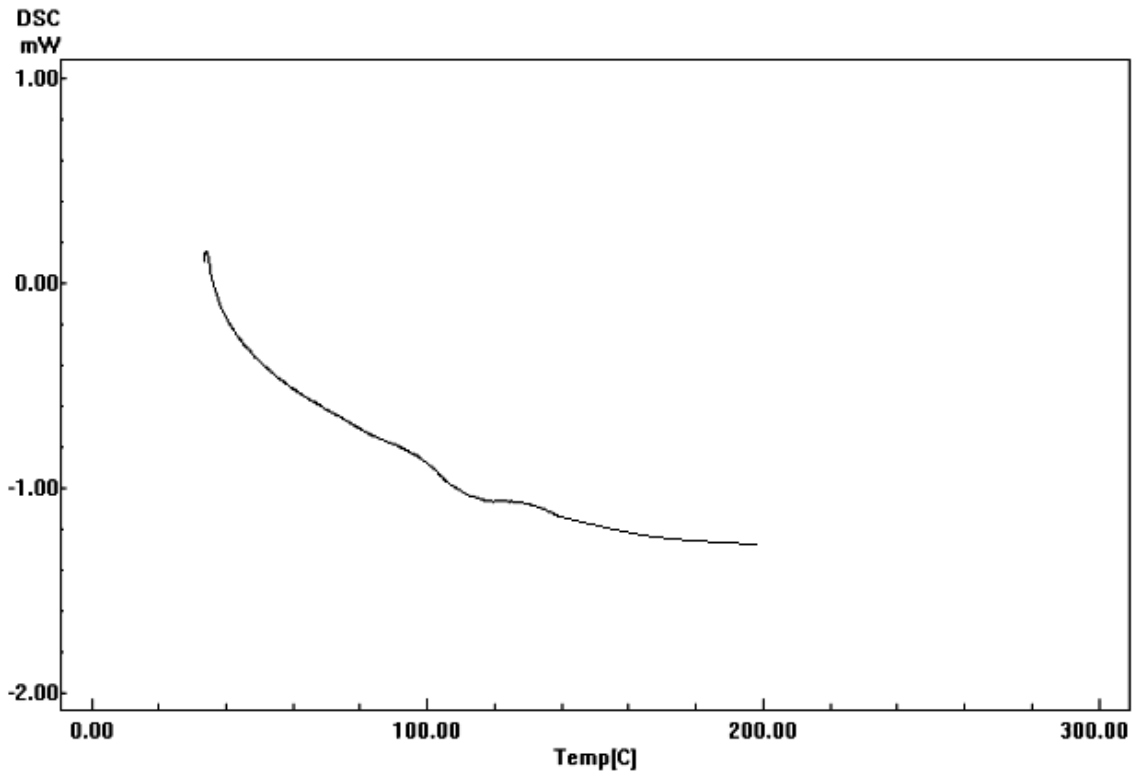
| Kopolimer                            | % DEAMSt | % MMA |
|--------------------------------------|----------|-------|
| Poli(DEAMSt <sub>0,11</sub> -ko-MMA) | 11       | 89    |
| Poli(DEAMSt <sub>0,19</sub> -ko-MMA) | 19       | 81    |
| Poli(DEAMSt <sub>0,30</sub> -ko-MMA) | 30       | 70    |

### 3.4. Kopolimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

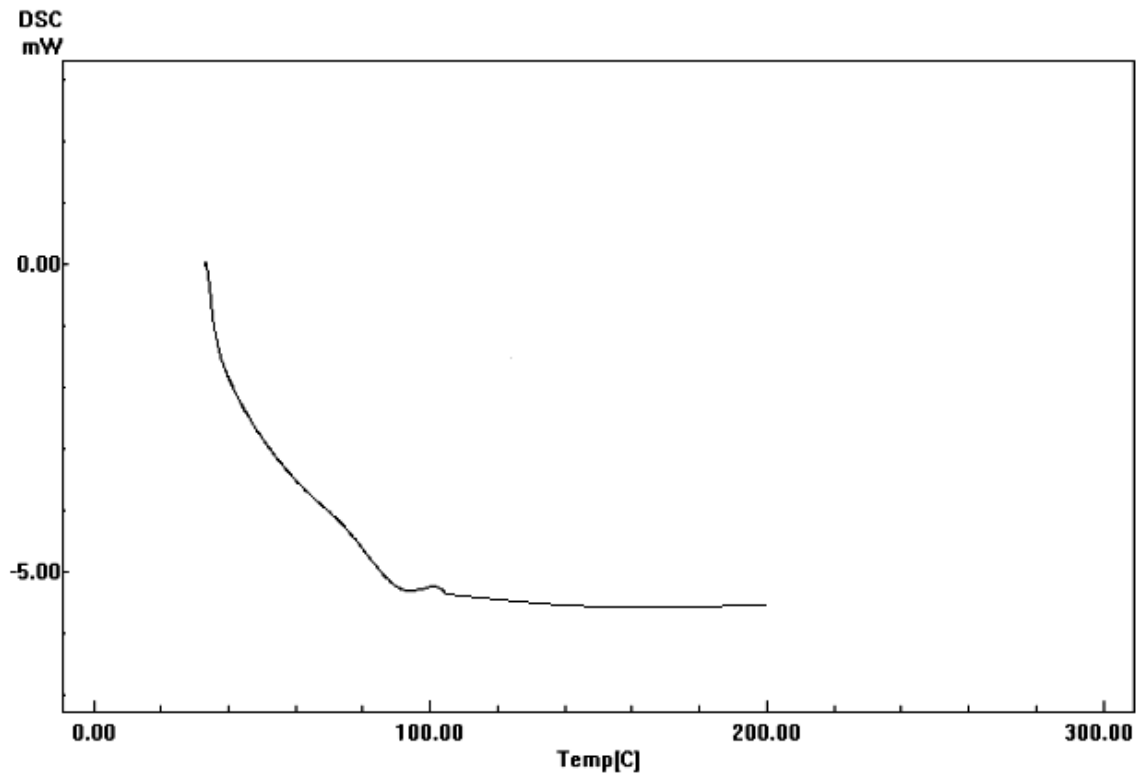
Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA), poli(DEAMSt0,19-ko-MMA), poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) ve poli(DEAMSt-homo) polimerlerine ait camsı geçiş sıcaklıkları, ( $T_g$ ) değerleri DSC eğrilerinden (Şekil 3.6.-3.9), termal bozunmaya yönelik ölçümler de TGA termogramlarından belirlendi (Şekil 3.10.-3.12.). Bunun için alınan belli miktardaki kopolimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20°C/dak. ısıtma hızı ile 200°C'ye kadar DSC eğrileri, 10°C/dak. ısıtma hızı ile 500°C'ye kadar ısıtılıp TGA eğrileri alındı. Kopolimerlerin DSC ve TGA termogramlarından elde edilen veriler Tablo 3.5.'de verilmiştir.



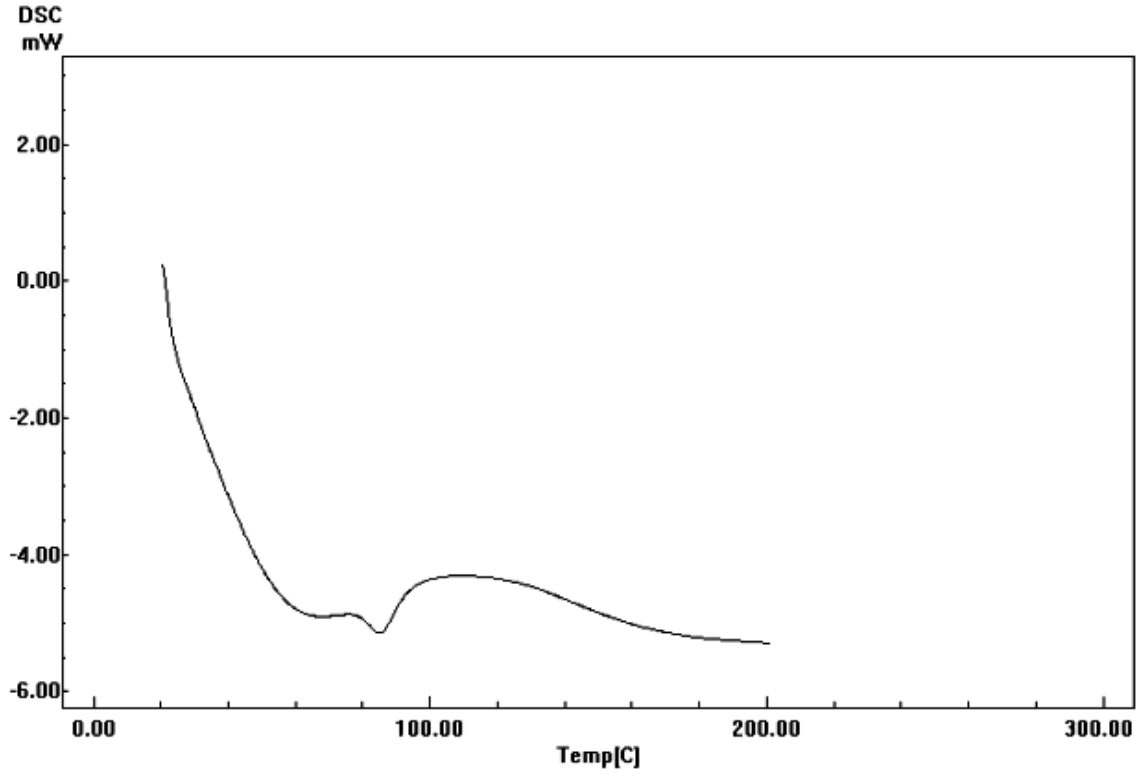
Şekil 3. 6. Poli (DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerin DSC eğrisi



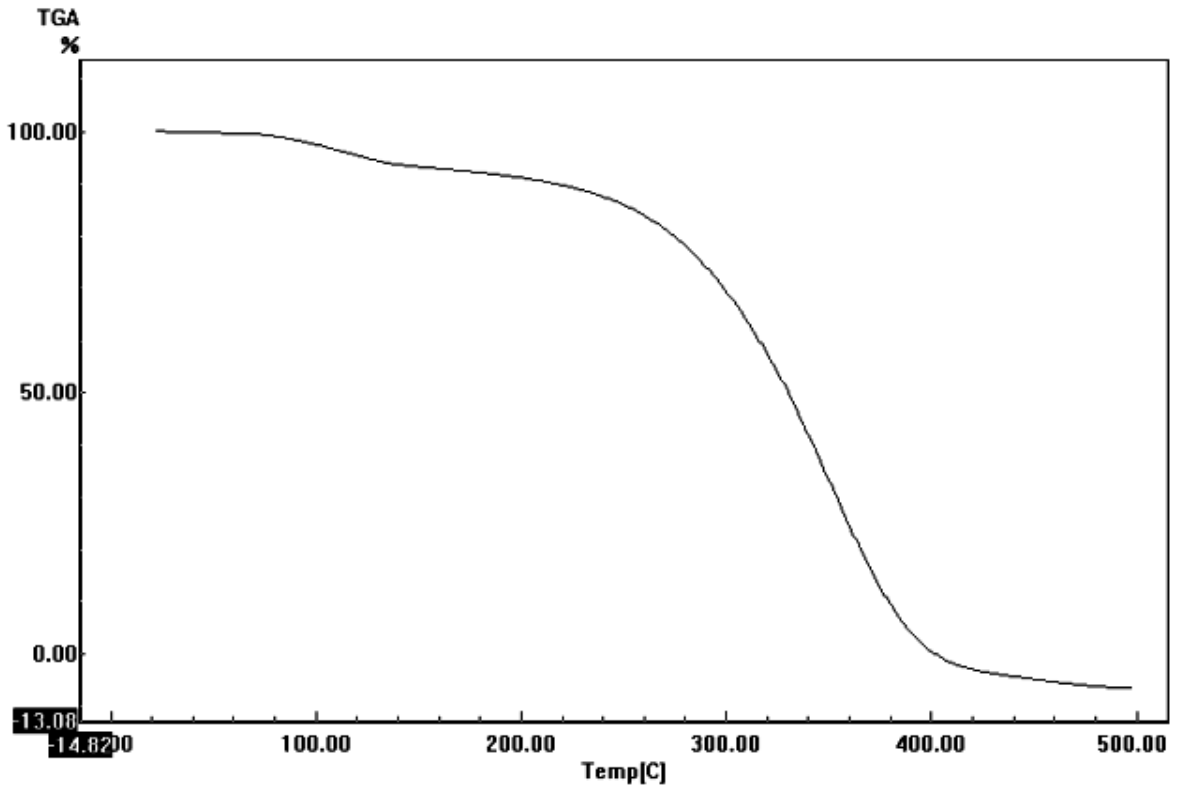
Şekil 3. 7. Poli (DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerin DSC eğrisi



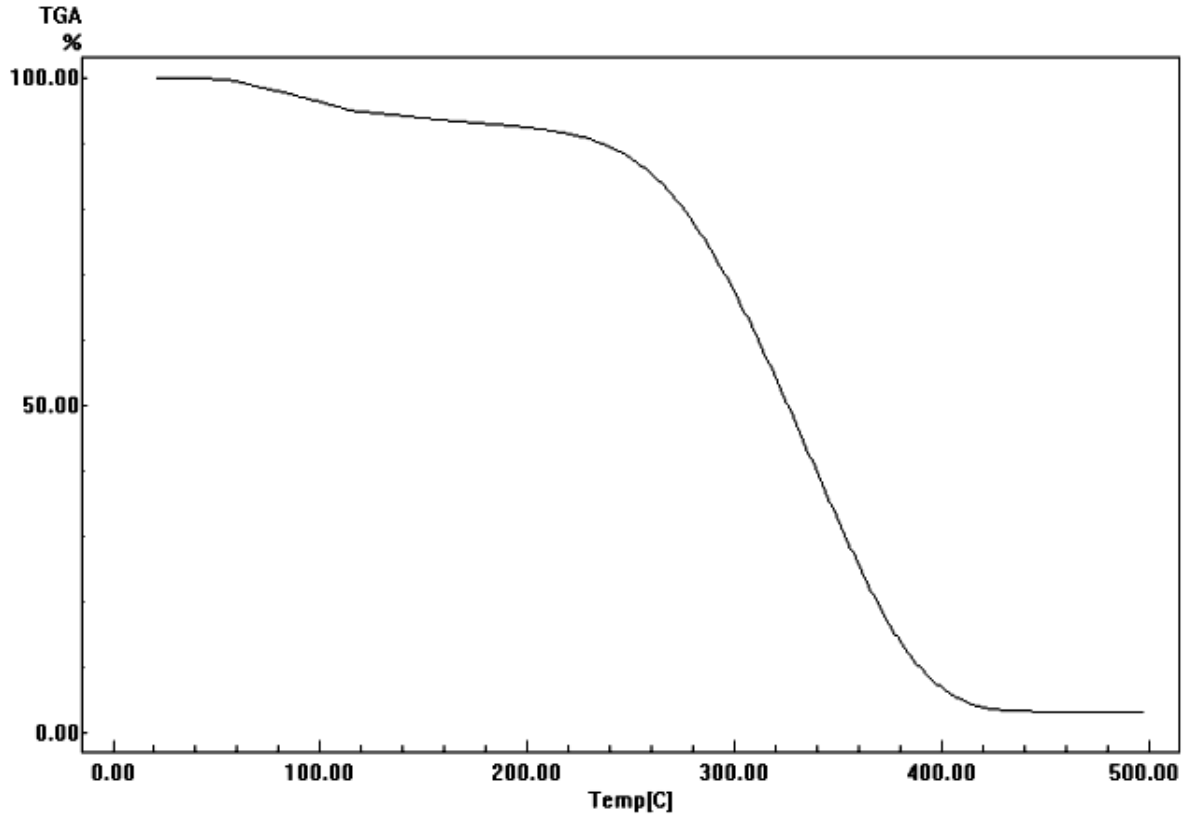
Şekil 3. 8. Poli (DEAMSt0,30-ko-MMA) polimerin DSC eğrisi



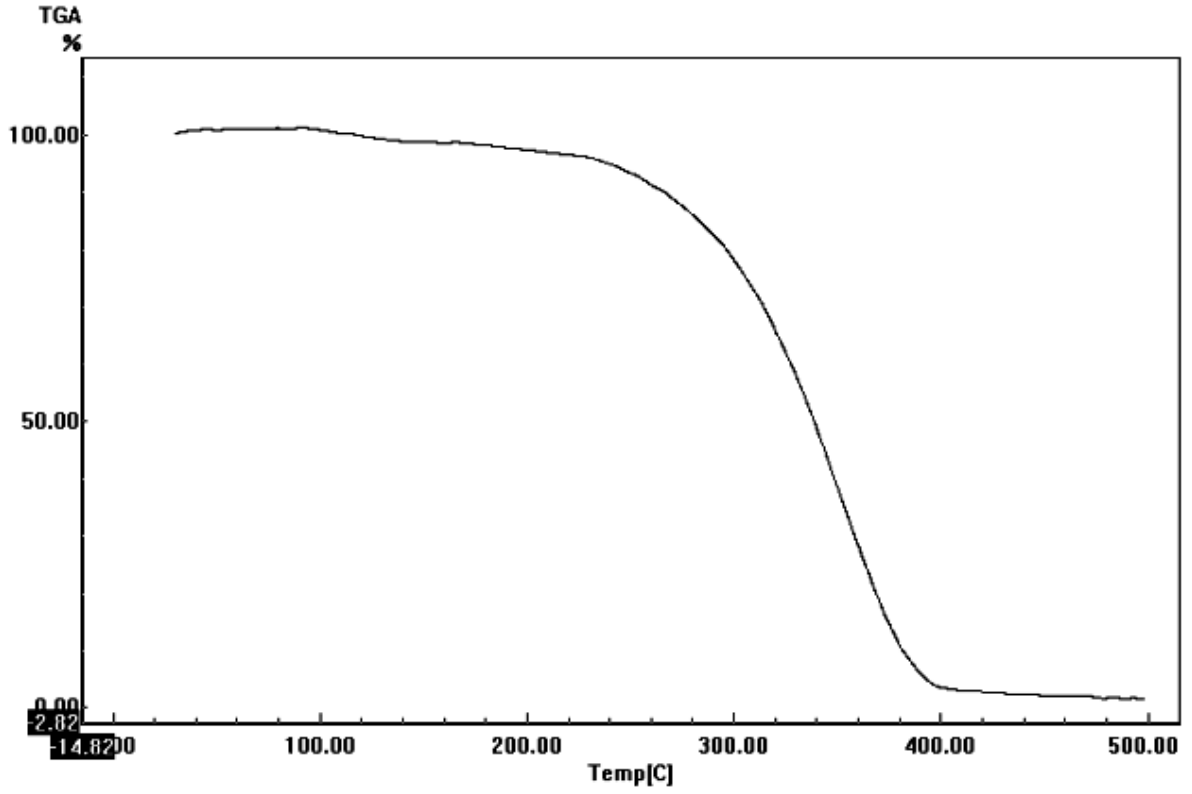
Şekil 3. 9. Poli(DEAMSt) homo polimerin DSC eğrisi



Şekil 3. 10. Poli (DEAMSt<sub>0,11</sub>-ko-MMA)'ın TGA eğrisi



Şekil 3. 11. Poli (DEAMSt0,19-ko-MMA)'ın TGA eğrisi



Şekil 3. 12. Poli (DEAMSt0,30-ko-MMA)'ın TGA eğrisi

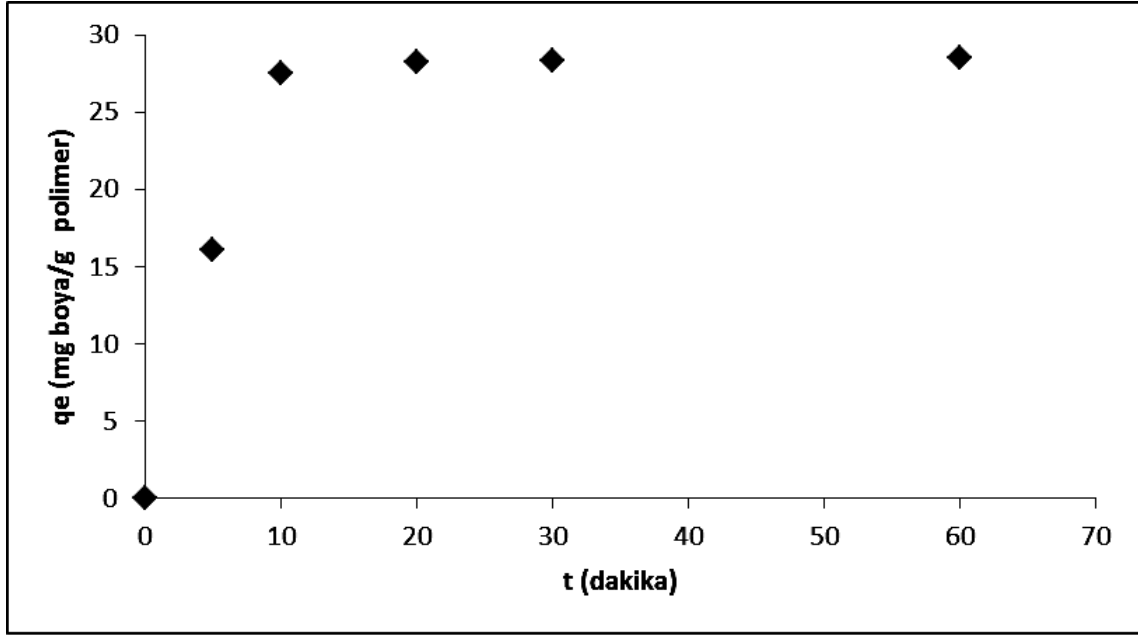
**Tablo 3.5.** Poli (DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin DSC ve TGA termogramlarından elde edilen veriler

| Kopolimer               | Tg(°C) | Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C) | Son bozunmanın olduğu sıcaklık (°C) | % 50 Ağırlık kaybındaki sıcaklık (°C) |
|-------------------------|--------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) | 113    | 213                                | 409                                 | 338                                   |
| Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) | 105    | 219                                | 410                                 | 329                                   |
| Poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) | 93     | 228                                | 400                                 | 339                                   |
| Poli(DEAMSt-homo)       | 80     | -                                  | -                                   | -                                     |

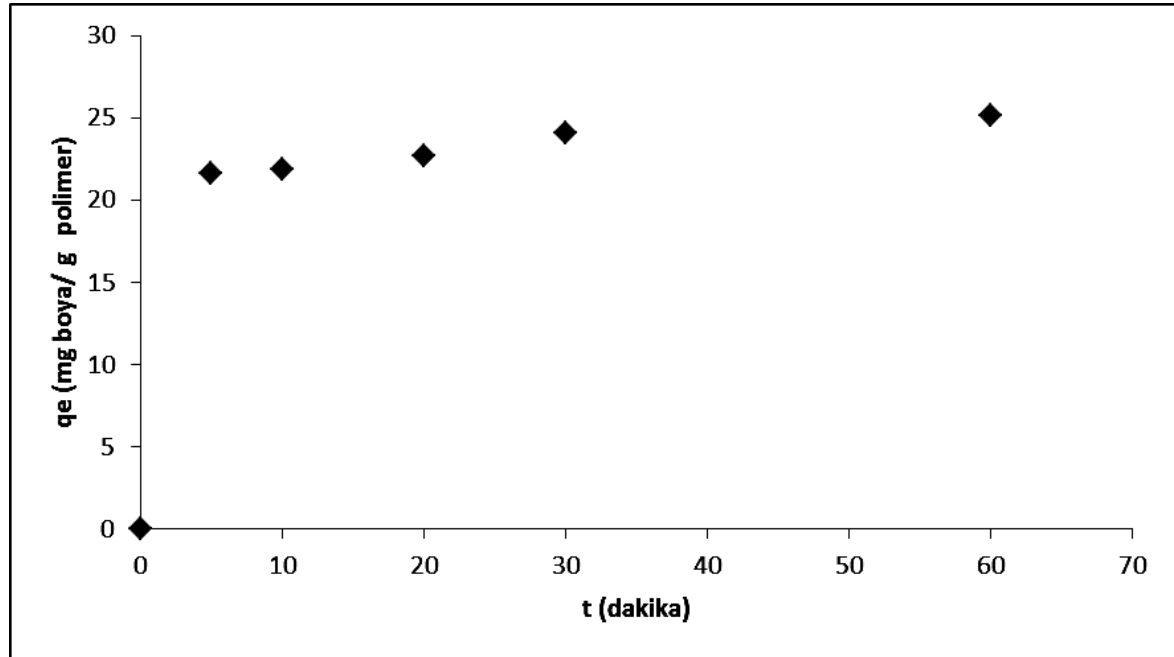
### 3.5. Farklı Bileşimlerde Hazırlanan Poli (DEAMSt-ko-MMA) Polimerlerinin Boya Tutma Özellikleri

Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA), poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) ve poli(DEAMSt0,30-ko-MMA)'ın boya tutma özellikleri incelendi. Önceden hazırlanan alizarin sarısı ve bromkresol yeşilinin kalibrasyon grafikleri yardımıyla farklı zamanlarda boya tutma sonunda çözeltideki boya konsantrasyonu bulunarak polimerlerin boya adsorpsiyonu (mg boya / g polimer) eşitlik (2.6.1.)'e göre hesaplandı. Bu çalışmada boyar madde olarak bromkresol yeşili ve alizarin sarısı kullanıldı. Fakat alizarin sarısıyla doğru sonuçlar elde edilemediğinden, verilerin tümünde bromkresol yeşili kullanılmıştır.

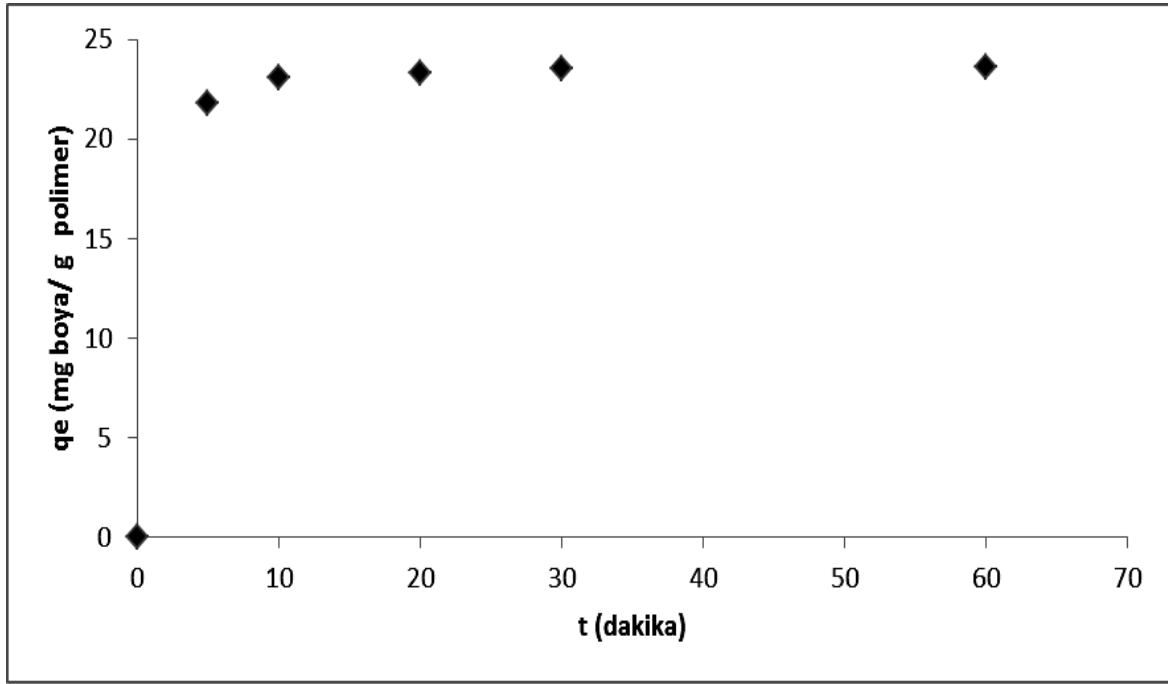
Kopolimerlerin tuttuğu boya (bromkresol yeşili) miktarlarının zamanla değişimleri Şekil 3.13-3.15'de verilmiştir.



Şekil 3. 13. Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA)'ın tuttuğu bromkresol yeşili miktarının zamanla değişimi



Şekil 3. 14. Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA)'ın tuttuğu bromkresol yeşili miktarının zamanla değişimi



**Şekil 3. 15.** Poli(DEAMSt0,30-ko-MMA)'ın tuttuğu bromkresol yeşili miktarının zamanla değişimi

### 3.6. Poli(DEAMSt-ko-MMA) Polimer Bileşimlerinin Farklı Sıcaklıklarda Boya Tutma Özellikleri

Zaman sabit tutulup (30 dak.) poli(DEAMSt0,11-ko-MMA), poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) ve poli(DEAMSt0,30-ko-MMA)'ın boyanabilirliği farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 3.6.'da verilmiştir.

**Tablo 3.6.** Poli(DEAMSt-ko-MMA) polimer bileşimlerinin farklı sıcaklıklarda boya tutma özelliklerinin değişimi

| Polimer                          | Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) |      |      |      | Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) |      |      |      | Poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) |      |      |      |
|----------------------------------|-------------------------|------|------|------|-------------------------|------|------|------|-------------------------|------|------|------|
|                                  | 25                      | 45   | 55   | 65   | 25                      | 45   | 55   | 65   | 25                      | 45   | 55   | 65   |
| Sıcaklık (°C)                    | 25                      | 45   | 55   | 65   | 25                      | 45   | 55   | 65   | 25                      | 45   | 55   | 65   |
| Boya Ads<br>(mg boya /g polimer) | 28.3                    | 20.8 | 20.5 | 20.4 | 24,1                    | 21,5 | 21,4 | 21,3 | 23,5                    | 21,6 | 21,5 | 21,4 |

### 3.7. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon miktarının belirlenmesi

Farklı bileşenlerdeki poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarları (2.6.2 ve 2.6.3) eşitlikleri kullanılarak hesaplandı. Elde edilen değerler Tablo 3.7’de verilmiştir.

**Tablo 3.7.** Farklı bileşenlerdeki Poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon miktarları

| Polimer                                                             | Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) |      |      | Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) |      |      | Poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) |      |      |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------|------|------|-------------------------|------|------|-------------------------|------|------|
| Sıcaklık (°C)                                                       | 25                      | 45   | 65   | 25                      | 45   | 65   | 25                      | 45   | 65   |
| Alkole geçen boya miktarı (mg boya/10 ml alkol)<br>Fiziksel ads.    | 12.8                    | 20.3 | 20.7 | 17.0                    | 19.6 | 19.8 | 17.6                    | 19.5 | 19.7 |
| Alkole geçmeyen boya miktarı (mg boya/10 ml alkol)<br>Kimyasal ads. | 15.5                    | 0.4  | 0.3  | 7.1                     | 1.9  | 1.5  | 5.9                     | 2.1  | 1.7  |
| % Fiziksel Adsorpsiyon                                              | 45.2                    | 98.1 | 98.5 | 70.5                    | 91.1 | 92.9 | 74.0                    | 90.2 | 92.1 |
| % Kimyasal Adsorpsiyon                                              | 54.8                    | 1.93 | 1.42 | 29.5                    | 8.83 | 7.1  | 25.1                    | 9.7  | 7.9  |

### 3.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Bromkresol yeşilinin oda sıcaklığında (298 K) poli(DEAMSt0,11-ko-MMA), poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) ve poli(DEAMSt30-ko-MMA) ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen  $\log(q_e - q_t)$  ve  $t/q_t$  değerleri  $t$  değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilerek,  $k_1$  (birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti),  $k_2$  (yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti) değerleri tayin edildi. Deney sonucu elde edilen dataalar ayrı ayrı grafiğe geçirilerek uygun adsorpsiyon hız sabitleri hesaplandı.

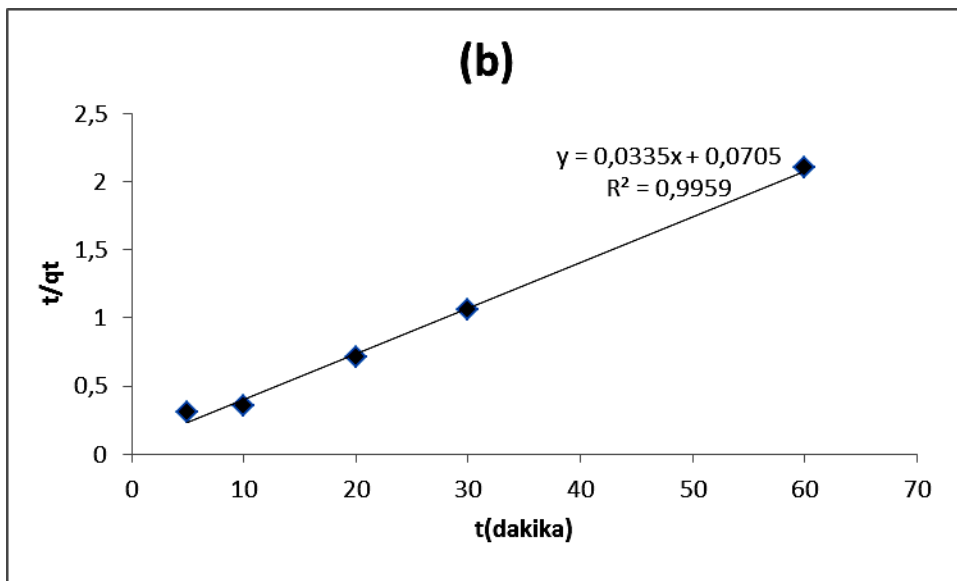
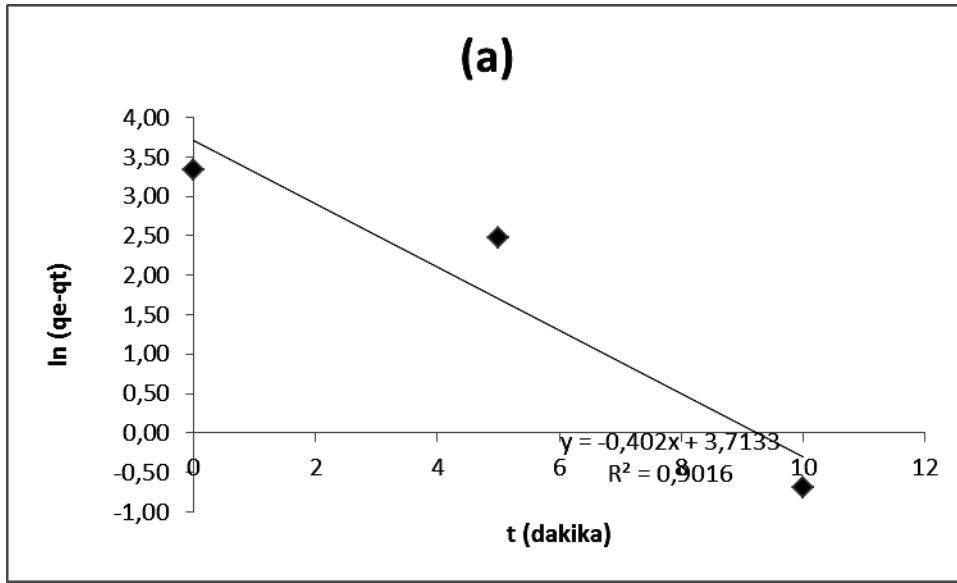
Birinci derece adsorpsiyon kinetiği;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$$

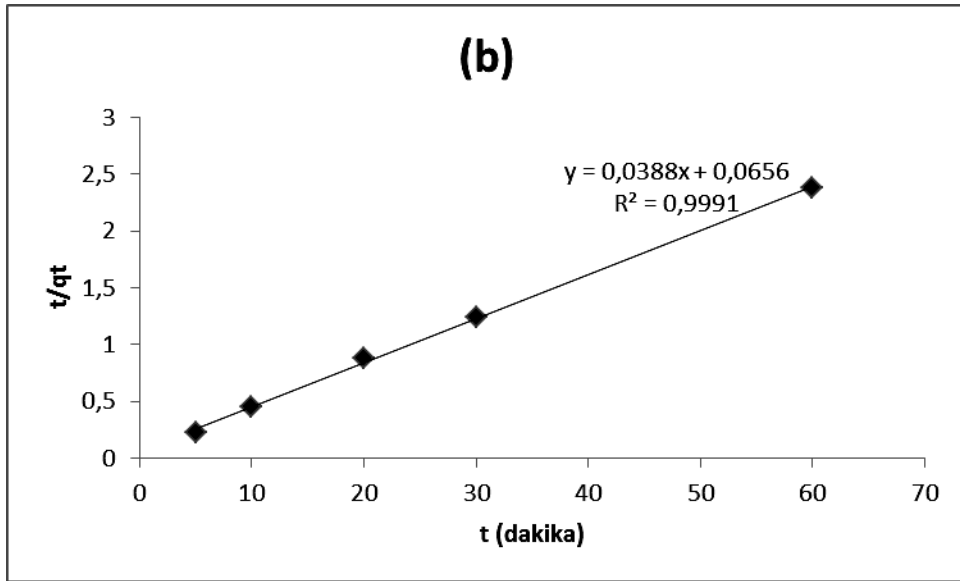
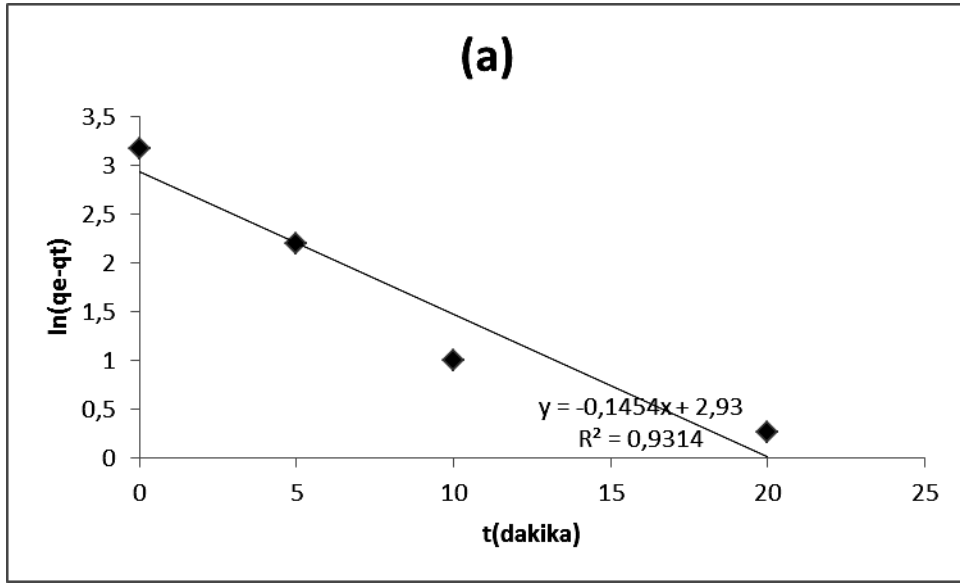
Yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

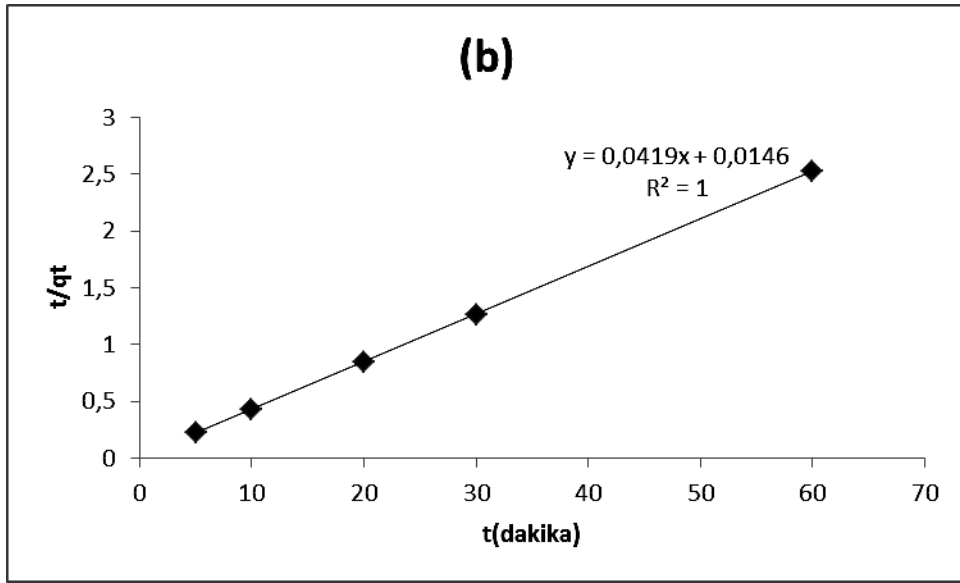
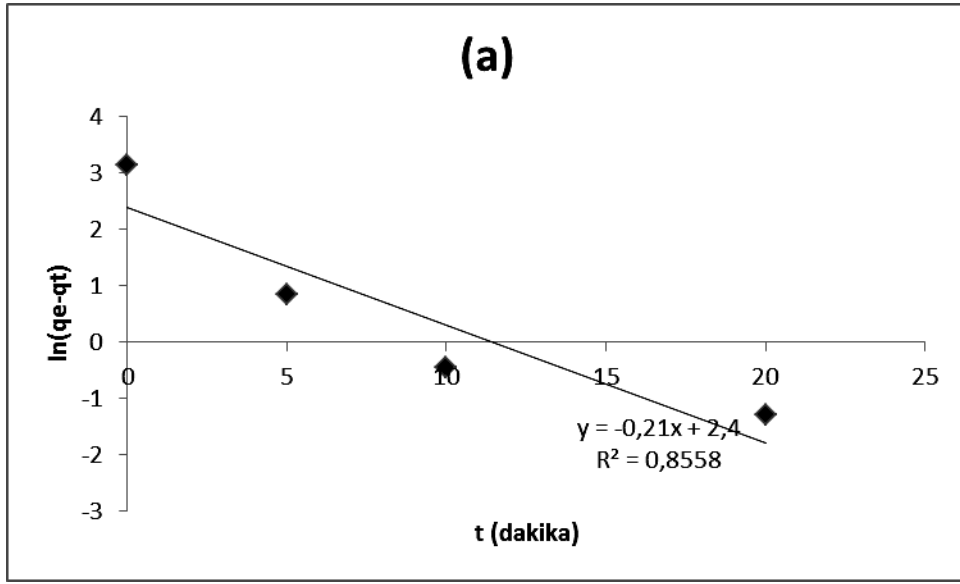
Formülleri ile hesaplanan grafikler sırasıyla Şekil 3.16-3.18 'de verilmiştir. Farklı bileşimli poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin bromkresol yeşiliyle adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler Tablo 3.8.'de verildi.



Şekil 3.16. Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA)'nın (a) birinci (b) ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği



**Şekil 3.17.** Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA)'nın (a) birinci (b) ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği



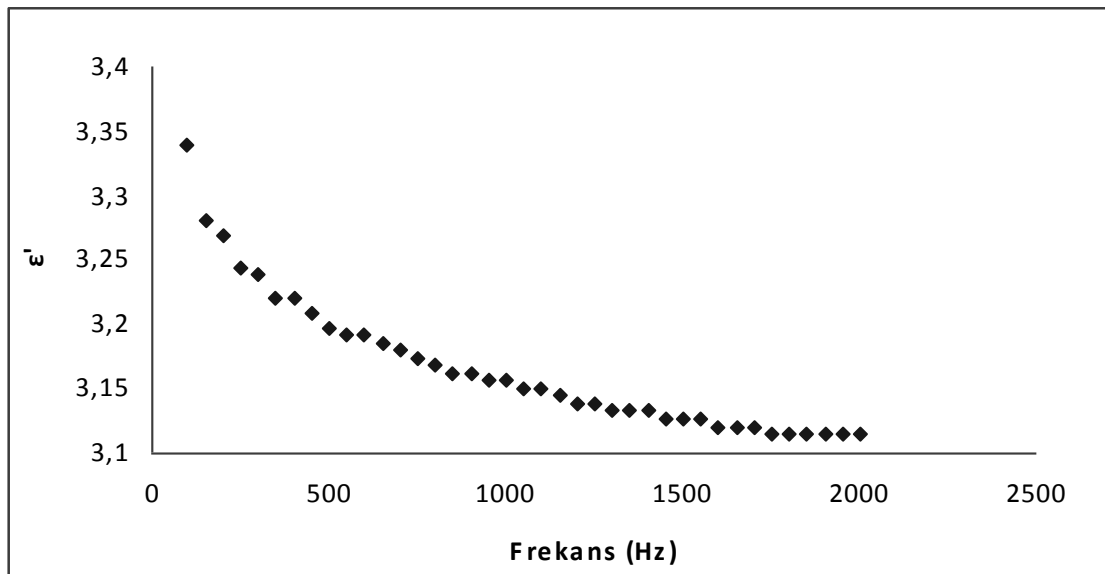
**Şekil 3.18.** Poli(DEAMSt30-ko-MMA)'nın (a) birinci (b) ikinci merteye adsorpsiyon kinetiği

**Tablo 3.8.** Poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerinin farklı bileşimlerinin bromkresol yeşiliyle adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler

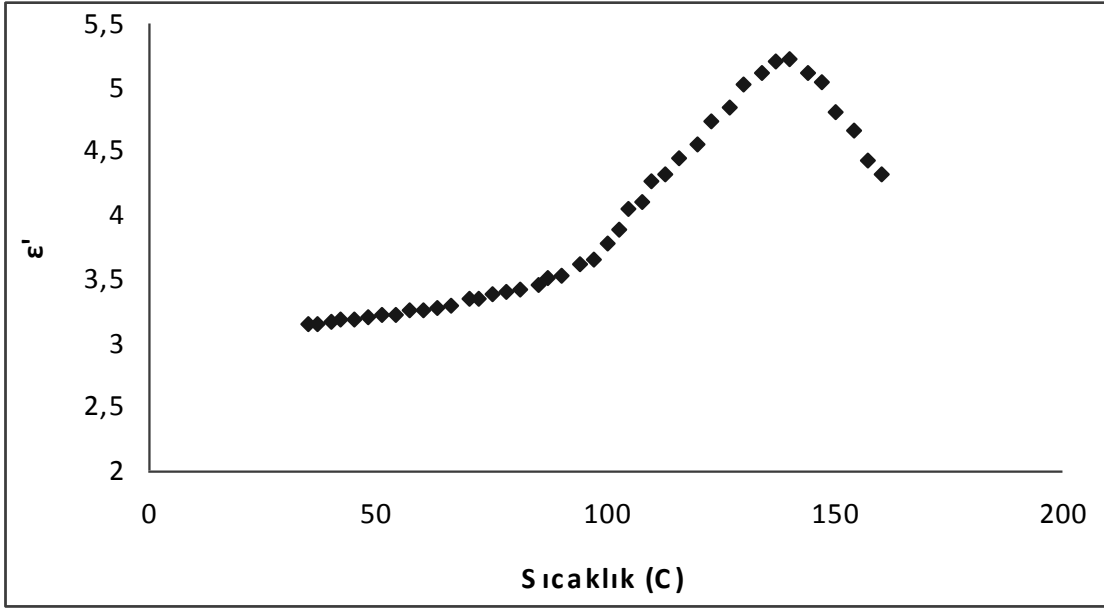
|                         | Birinci derece kinetik parametreler |       |       | İkinci derece kinetik parametreler |       |       | Deney |
|-------------------------|-------------------------------------|-------|-------|------------------------------------|-------|-------|-------|
| POLİMERLER              | $k_1$                               | $R^2$ | $q_e$ | $k_2$                              | $R^2$ | $q_e$ | $q_e$ |
| Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) | 0,925                               | 0,90  | 5,12  | 0,016                              | 0,99  | 29,85 | 28    |
| Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) | 0,334                               | 0,93  | 8,51  | 0,022                              | 0,99  | 26,31 | 24    |
| Poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) | 0,483                               | 0,85  | 2,51  | 0,12                               | 1,00  | 23,8  | 23,5  |

### 3.9. Poli(DEAMSt-ko-MMA) Polimerlerinin Dielektrik Ölçümleri

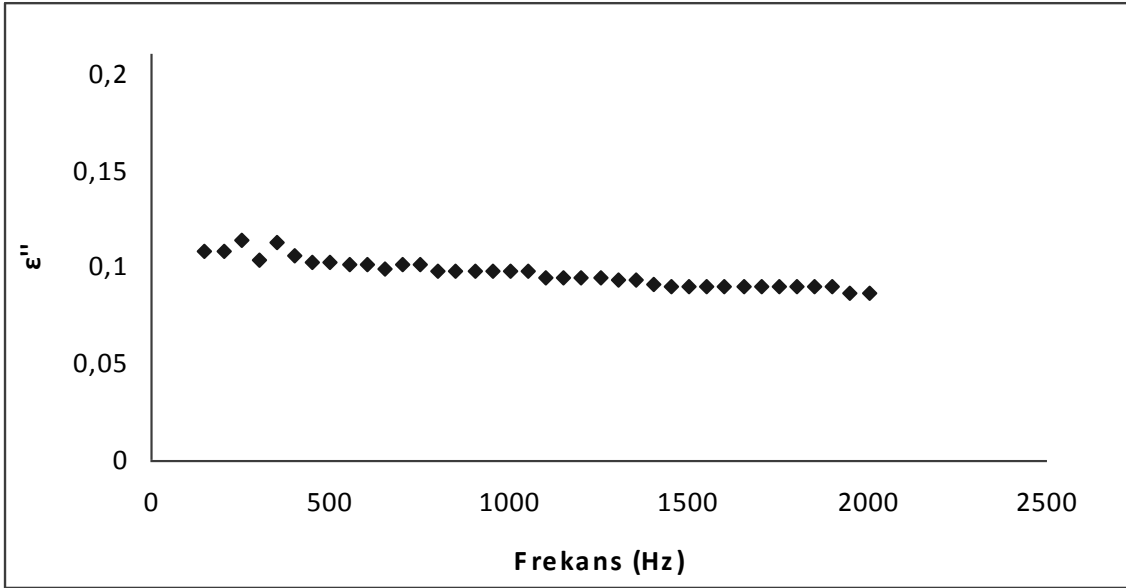
Farklı bileşimlerde hazırlanan poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) ve poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerlerinin dielektrik özellikleri incelendi. Polimer örnekleri pellet haline getirilerek disk kalınlıkları ölçüldü. Sonra pellet yüzeyleri gümüş boya ile boyanıp İmpedans analizörle farklı frekans ve sıcaklıklarda kapasitans ( $C_p$ ) ölçümleri alındı. Ölçümlerde frekans aralığı 100 Hz ve 2 kHz, sıcaklık ise 298 K ile 423 K arasında çalışıldı. Bu ölçümler gerekli eşitlik (2.7.1.) kullanılarak poli(DEAMSt0,11-ko-MMA)'ın dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ )'nin frekans ve sıcaklıkla değişimi Şekil 3.19. ve 3.20.'de verildi. Dielektrik kayıp faktörü ( $\epsilon''$ )'nün frekans ve sıcaklıkla değişimi Şekil 3.21. ve 3.22.'de verildi.



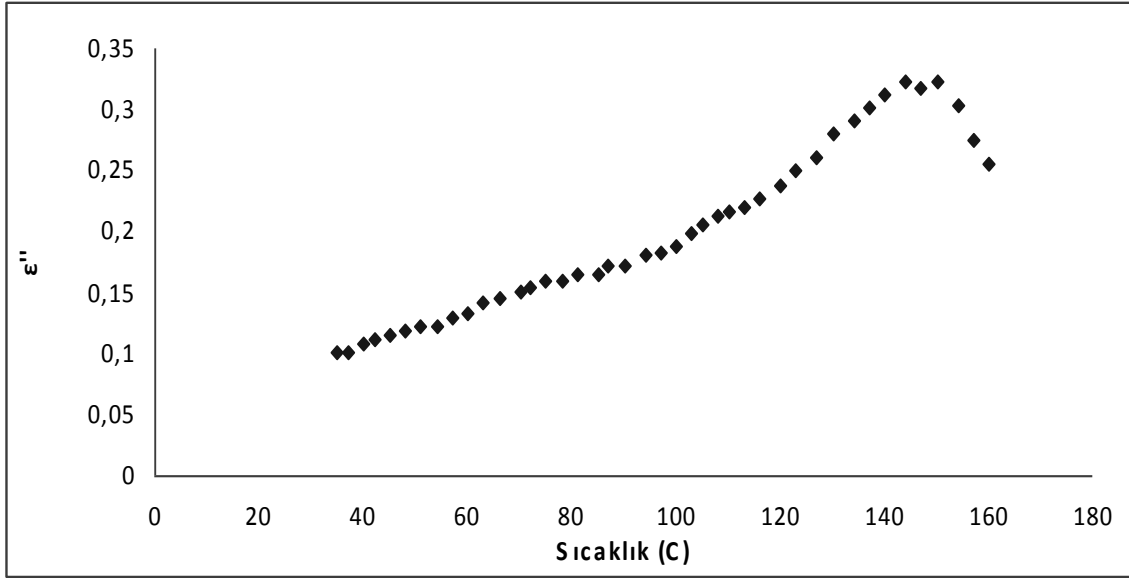
**Şekil 3.19.** Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi



**Şekil 3.20.** Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

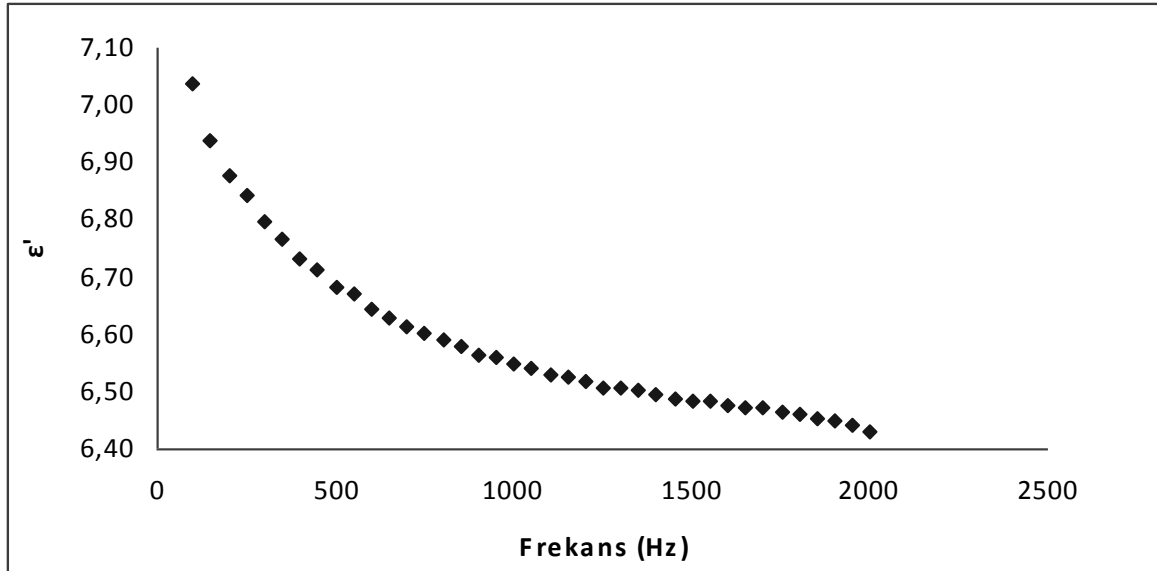


**Şekil 3.21.** Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin dielektrik kayıp faktörünün frekansla değişimi

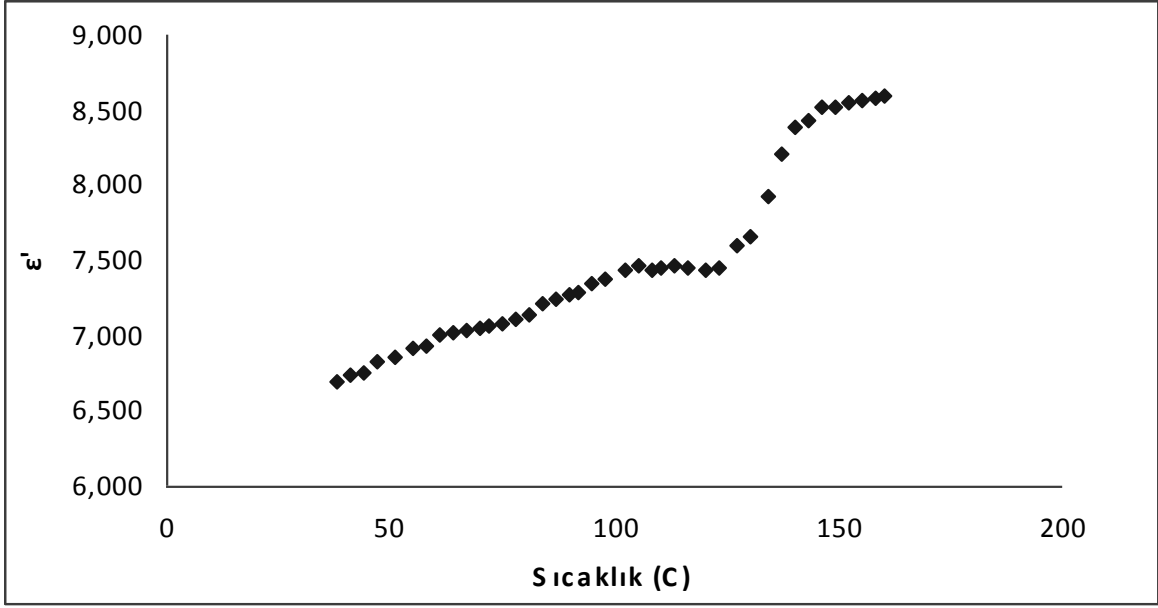


**Şekil 3.22.** Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi

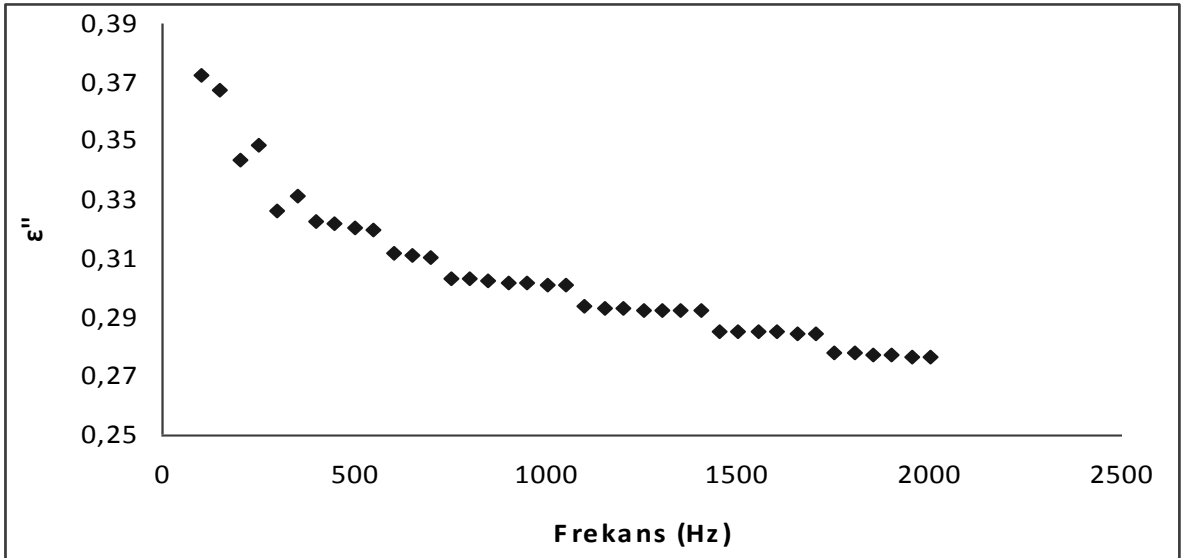
Aynı işlemler poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerleri için tekrar edildi. Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) nin frekans ve sıcaklıkla değişimi Şekil 3.23 ve 3.24.'de verildi. Dielektrik kayıp faktörünün ( $\epsilon''$ ) nün frekans ve sıcaklıkla değişimi Şekil 3.25. ve 3.26. 'de verildi.



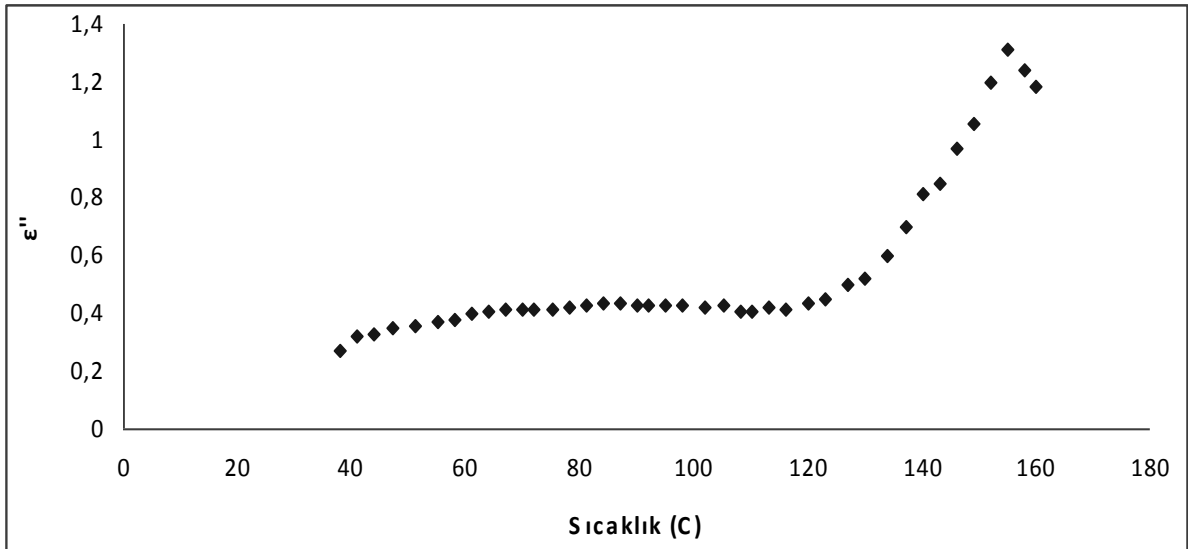
**Şekil 3.23.** Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi



Şekil 3.24. Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.25. Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin dielektrik kayıp faktörünün frekansla değişimi



**Şekil 3.26.** Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişimi

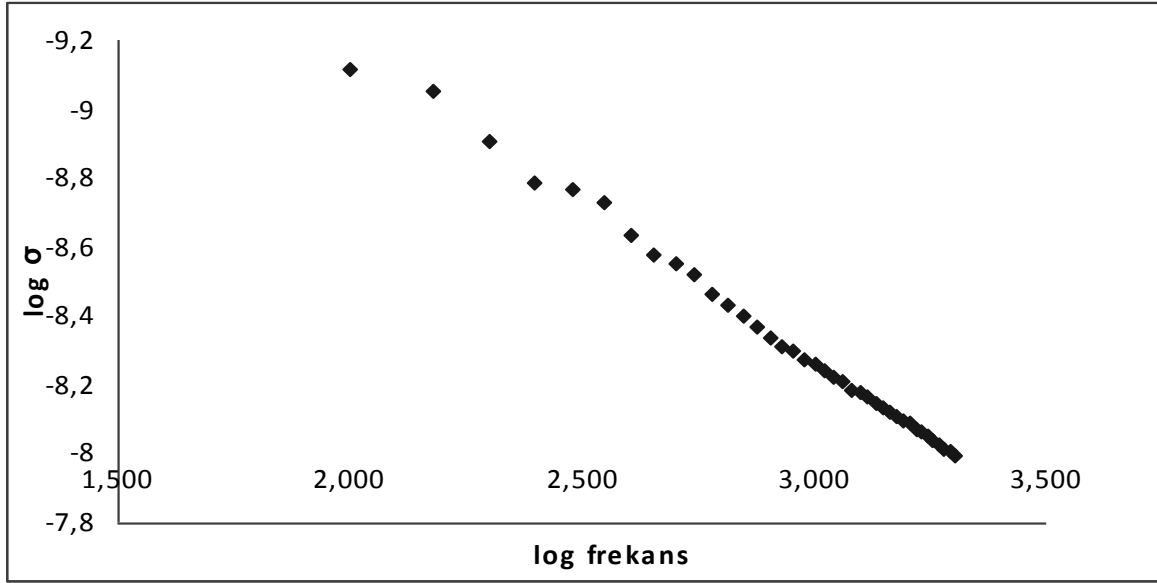
İki farklı bileşimli poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) ve poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerlerinin 1 kHz'deki dielektrik sabit değerleri ( $\epsilon'$ ), dielektrik kayıp faktörleri ( $\epsilon''$ ) ve iletkenlik ( $\sigma$ ) değerleri grafiklerden bulundu. Sonuçlar Tablo 3.9.'da verilmiştir.

**Tablo 3.9.** Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) ve Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerlerinin dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ), dielektrik kayıp faktörleri ( $\epsilon''$ ) ve iletkenlik ( $\sigma$ ) ve aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) değerleri

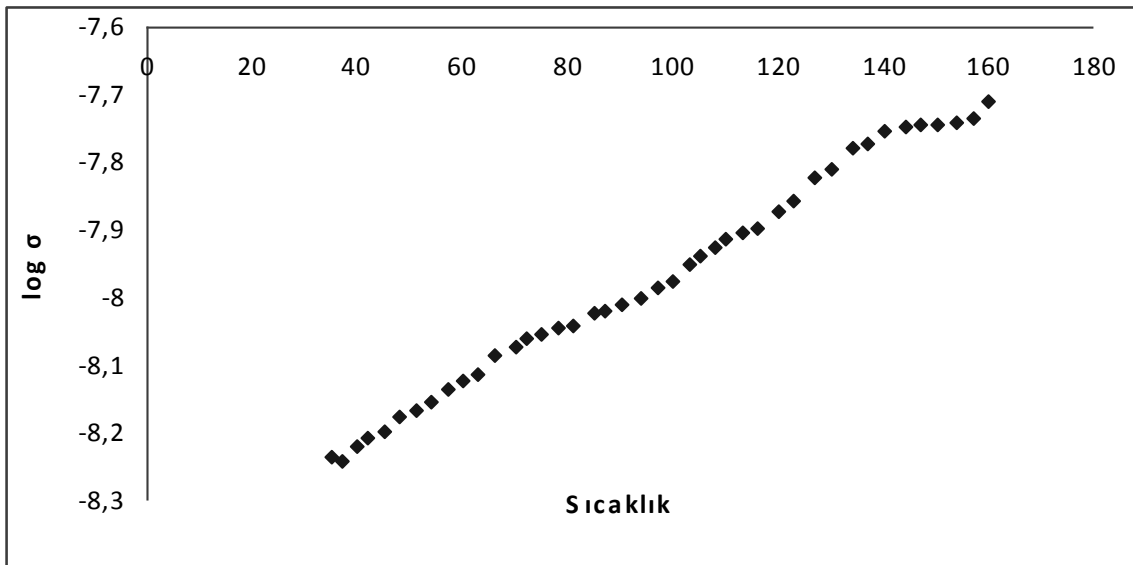
| Polimer                 | Dielektrik Sabiti ( $\epsilon'$ ) | Dielektrik Kayıp Faktör ( $\epsilon''$ ) | İletkenlik (S/cm) ( $\sigma$ ) | $E_a$ (eV) |
|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|------------|
| Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) | 3,15                              | 0,097                                    | $5,48.10^{-9}$                 | 0.11       |
| Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) | 6,55                              | 0,301                                    | $1,71.10^{-8}$                 | 0.08       |

### 3.10. Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri

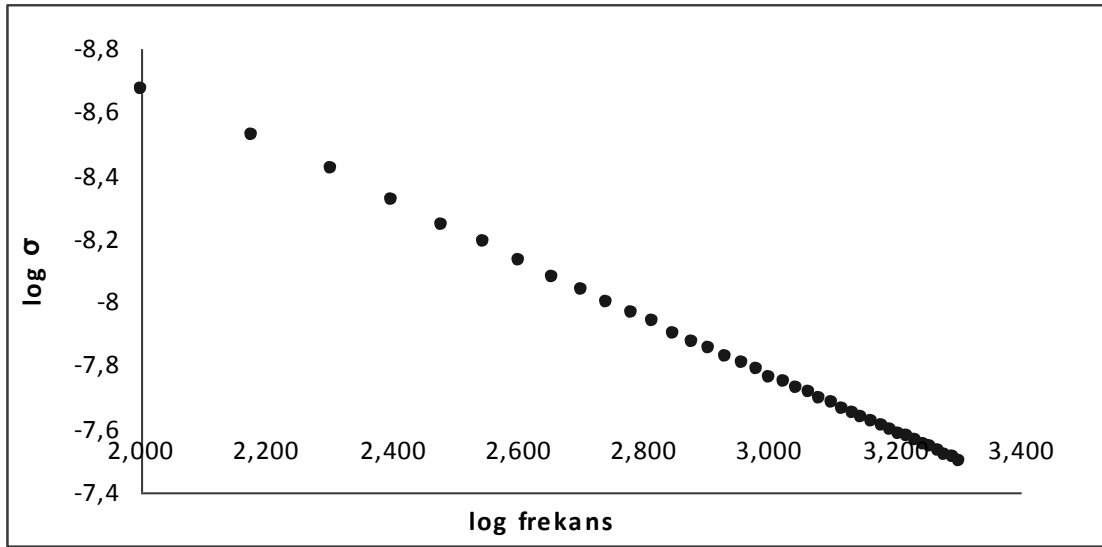
Farklı bileşimli kopolimerlerin iletkenlik değerlerinin frekans ve sıcaklıkla değişimleri tayin edildi. Kondüktans parametrelerinden " $\sigma_p$ " değerleri 2.8.1. eşitliği ile hesaplandı.  $\log \sigma$  değerleri;  $\log f$  ve sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiştir. Poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin sırasıyla (0,11 ve 0,19) bileşimli  $\log \sigma$  değerlerinin  $\log f$  ve sıcaklıkla değişimleri Şekil 3.27-3.30.'da verilmiştir.



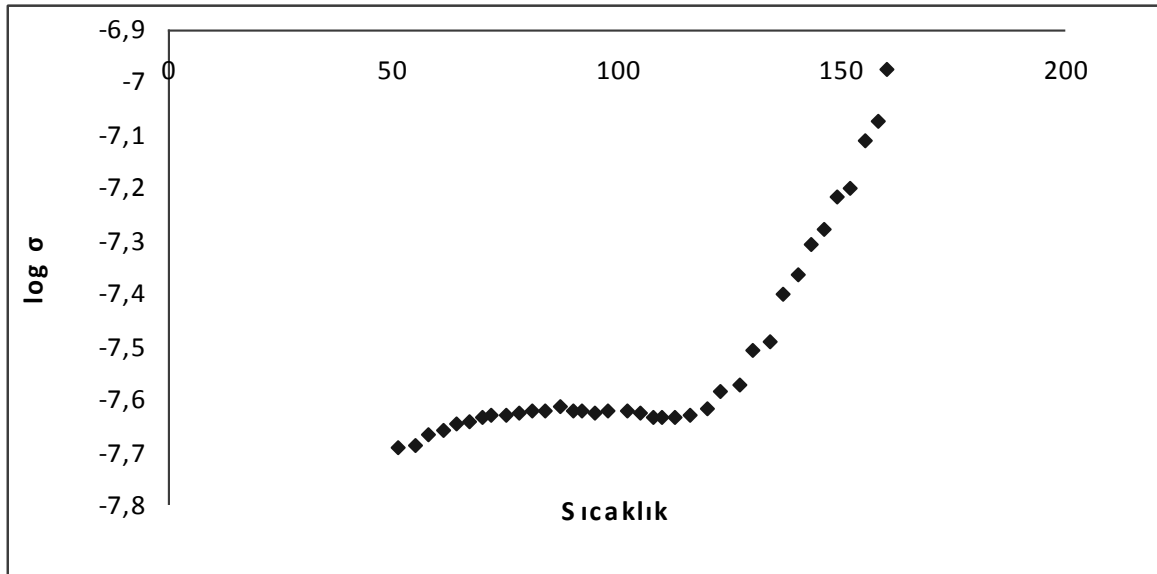
Şekil 3.27. Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin  $\log \sigma$  'nın  $\log f$  ile değişimi



Şekil 3.28. Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) polimerinin  $\log \sigma$  'nın sıcaklık ile değişimi

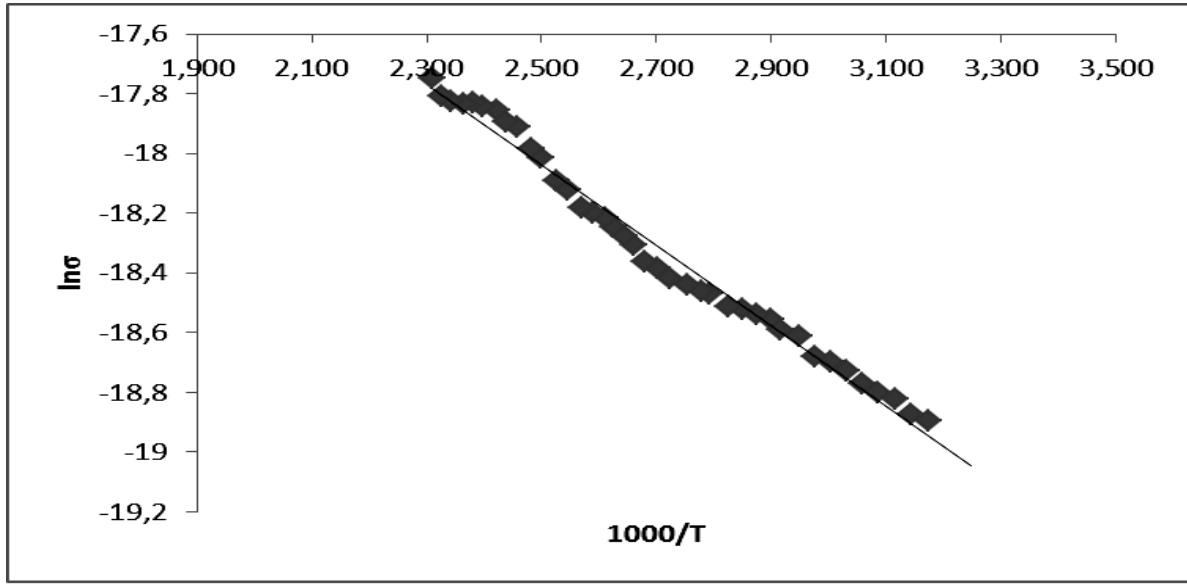


**Şekil 3.29.** Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin  $\log \sigma$  'nın  $\log f$  ile değişimi

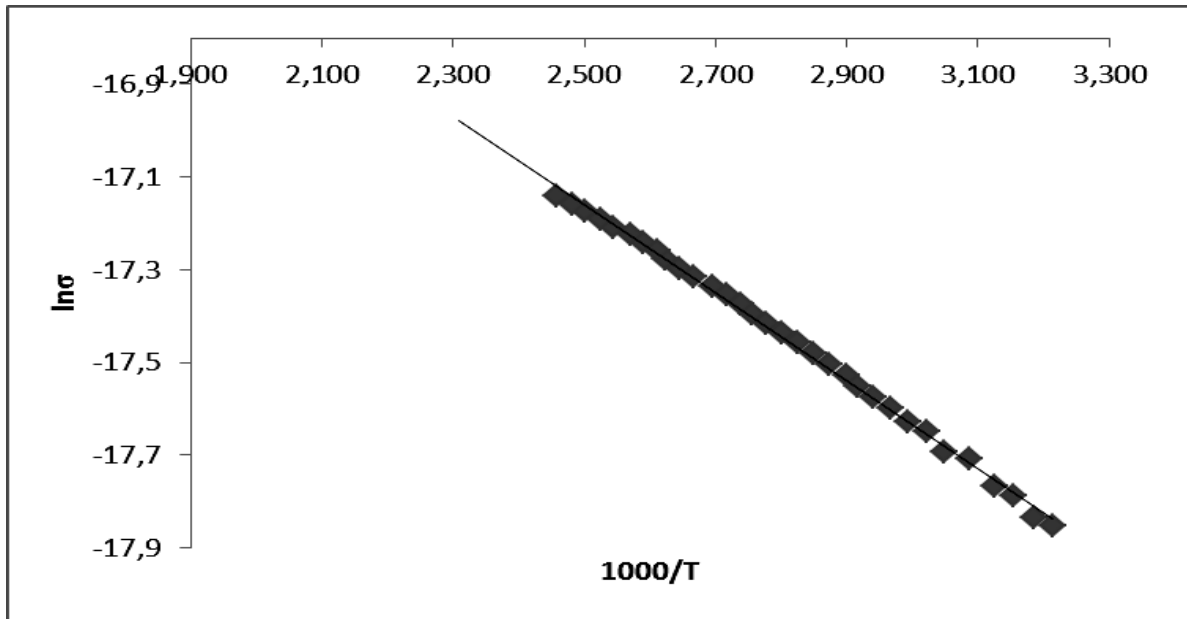


**Şekil 3.30.** Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerinin  $\log \sigma$  'nın sıcaklık ile değişimi

Farklı bileşimli poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin aktivasyon enerjileri (2.8.2) eşitliği kullanılarak tayin edildi. Bunun için  $1000/T$  değerlerine karşılık  $\ln \sigma$  değerleri grafiğe alındı. Şekil 3.31-3.32.'de verildi. Bu grafiklerden elde edilen aktifleşme enerjileri Tablo 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.31. Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA)'nin  $\ln \sigma$  değerlerinin  $1000/T$  ile değişim grafiği



Şekil 3.32. Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA)'nin  $\ln \sigma$  değerlerinin  $1000/T$  ile değişim grafiği

#### 4. TARTIŞMA

4-Klormetilstiren nükleofilik reaktiflere karşı aktif halojen bulundurduğundan homo ve kopolimerlerinin klormetil grubu üzerinde son zamanlarda çok çalışmalar yapılmış ve halen de çalışılmaktadır. Biz de bu amaçla çalışmamızda 4-klormetilstireni dietanol amin ile modifiye ederek DEAMSt hazırlandı. Daha sonra farklı bileşimlerde DEAMSt ile metil metakrilat kopolimerleri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlendi.

Modifiye edilmiş DEAMSt'nin IR spektrumunda (Şekil 3.1.); 3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH gerilme titreşimi 3082-3050  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmesi, 2920-2850  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi, 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1490  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H eğilmesi, 1450-1370  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H eğilmesi, 690-830  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H düzlem dışı eğilme titreşimi gözlemlendi. Daha önce laboratuvarımızda yapılan çalışmalarda [10, 28] 4-klormetilstirenin IR spektrumunda 1265  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ 'deki C-H eğilme titreşimi ve C-Cl gerilmesine ait olan 673  $\text{cm}^{-1}$ 'deki omuz yapıyı karakterize etmektedir. Modifiye DEAMSt'nin IR spektrumunda 3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH pikinin ortaya çıkması, 1265  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  'deki C-H eğilmesine ait olan titreşim pikinin ve 673  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-Cl piklerinin yok olması yapının oluştuğunu göstermektedir.

Elde edilen farklı bileşimlerdeki poli(DEAMSt0,11-ko-MMA), poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) ve poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) polimerlerinin IR spektrumunda (Şekil 3.2.); 3456  $\text{cm}^{-1}$ 'de OH gerilme titreşimi piki, 3000-3050  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmesi, 2950  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi, 1729  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{-OC=O}$  karbonil piki (MMA) birimlerine ait, 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmesi, 1490-1510  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H eğilmesi, 1447  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H eğilmesi, 750  $\text{cm}^{-1}$ 'de fenil halkasındaki düzlem dışı eğilmeleri görüldü. Bu bandlar yapı için en karakteristik olanlardır.

Farklı bileşimlerdeki poli(DEAMSt-ko-MMA) kopolimerlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında (Şekil 3.3-3.5); 6,8-7,7 ppm'de aromatik halka protonları, 3,6 ppm'de MMA'daki  $\text{O-CH}_3$ , fenil  $\text{CH}_2\text{-N}$  ve  $\text{-CH}_2\text{-O}$  protonlarına ait sinyaller, 2,8 ppm'de azota bağlı  $\text{-N-CH}_2$ 'ye ait sinyaller poli(DEAMSt-ko-MMA)'nın yapısını karakterize etmektedir.

Poli(DEAMSt-ko-MMA) kopolimer bileşimleri (molce %)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan hesaplandı (Şekil 3.3.-3.5.) Aromatik halka protonlarına ait integral yükseklikleri (6.96-7.24 ppm) ile kopolimer ana zincirindeki alifatik protonlara ait integral yükseklikleri (0.6-2.2 ppm) dikkate alınarak kopolimerdeki DEAMSt birimlerinin bileşimleri hesaplandı. Sırasıyla

%11 (0,11), %19 (0,19), %30 (0,30) olarak bulundu. Kopolimerlerde tam bir çözünme olmadığı için GPC ile moleköl ağırlıkları tayini yapılamadı.

Farklı bileşimli poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) DSC eğrileri kullanılarak tayin edildi. Termogramları (Şekil 3.6.-3.9.)’da verildi. Poli(DEAMSt0,11-ko-MMA), poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) ve poli(DEAMSt) homopolimerinin T<sub>g</sub> sıcaklıkları sırasıyla 113, 105, 93 ve 80°C olarak belirlendi. Kopolimer bileşimlerinin homojen faz dağılım gösterdiği eğrilerdeki tek camsı geçiş sıcaklığı göstermesi ile anlaşıldı. MMA ile farklı bileşimdeki kopolimerlerinde poli(DEAMSt0,11-ko-MMA ) için T<sub>g</sub> değeri 113°C, poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) için bu değer T<sub>g</sub> 93°C’ye azaldı. Kopolimer de DEAMSt birimlerinin miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklıklarında bir azalma olduğu ve gittikçe poli(DEAMSt) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı T<sub>g</sub> 80 °C ye yaklaştığı görüldü. Bu durum da zincirde DEAMSt birimlerinin artması zincir hareketliliğini arttırarak serbest hacmin artmasına neden olur bu da camsı geçiş sıcaklığını düşürür. Aynı şekilde kopolimer zincirindeki MMA birimleri arttıkça ana zincirde mevcut  $\alpha$ -metil grubu zincir hareketliliğini azaltarak serbest hacmi azaltıcı yönde etki gösterdiği T<sub>g</sub>’nin artmasından anlaşılmaktadır. Literatürde P(St-co-DEAS%5)’nin dietanol aminin stiren ile kopolimerlerinin T<sub>g</sub> değeri 112°C [28] ve polivinil klorür ile dietanol amin modifiye edilmiş T<sub>g</sub> değeri 98°C ve aynı modifiye polimere iki koldan MMA birimleri bağlanmış ve T<sub>g</sub> değeri 91°C olarak ölçülmüştür. Bulunan değerler literatür değerleri ile uyum halindedir [24].

Farklı bileşimlere sahip poli(DEAMSt-ko-MMA)’ın termal davranışlarını incelemek amacıyla TGA eğrileri azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C’ye ısıtılarak alındı (Şekil 3.10.-3.12.) ve Tablo 3.5. Serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş olan poli(DEAMSt-ko-MMA) (%11, %19 ve %30)’ın bozunmaya başladığı sıcaklıklar sırasıyla 213, 219, 228 °C olarak ölçüldü. Bozunmanın bittiği sıcaklıklar ise sırasıyla 409, 410, 400°C civarında olduğu görülmüştür. Elde edilen verilere göre kopolimerde DEAMSt miktarı arttıkça termal kararlılığın arttığı gözlemlendi. Her bir kopolimerlerin %50 ağırlık kaybındaki sıcaklıklar da sırasıyla 338, 329, 339°C olarak ölçüldü, bunlardan da DEAMSt miktarının artmasıyla önemli bir değişiklik olmadığı anlaşıldı. Ayrıca polimerler uzun süre kurutulmalarına rağmen TGA eğrilerinde safsızlıklardan kaynaklanan ağırlık azalmaları da gözlenmiştir.

Modifiye dietanol amin stirenin farklı bileşimlerindeki metilmetalkrilat ile kopolimerlerinin boya tutma özellikleri araştırıldı. Modifiye kopolimerlerin boyar madde (bromkresol yeşili) adsorbsiyon özelliği zamana karşı incelendi (Şekil 3.13-3.15).

Kopolimerlerin adsorbsiyon özellikleri asidik özelliğe sahip bromkresol yeşili (pH = 3.8-5.5) ve bazik özelliğe sahip alizarin sarısı (pH =10.0 -12.1 ) boyar maddeler kullanıldı. Elde edilen sonuçlara göre kopolimerlerin bromkresol yeşili boya tutma kapasitesi poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) için 25°C de 28.3, 45°C’de 20.8, 55°C’de 20.5, 65°C’de 20.4 (mg boya/g polimer) olarak hesaplandı. Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA ) ve poli(DEAMSt0,30-ko-MMA) için hesaplanan boya tutma kapasitesi Tablo 3.6.’da sırasıyla verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça boya tutma kapasiteleri azalmıştır. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime şeklinde gerçekleştiği için azalan sıcaklıkla adsorpsiyonun büyüklüğü artar. Bu da fiziksel adsorpsiyonun oluştuğunun göstergesidir.

Adsorpsiyon miktarı sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz üstüne çıkıldığı zaman hızlı bir şekilde azalır [34]. Grafiklerden de görüldüğü gibi kopolimerlerin bromkresol yeşilini tutma kapasiteleri zamanla hemen hemen sabitlendiği görülmüştür (60 dak). Boya tutmuş olan kopolimerler 10 ml alkolde iki kez yıkandı. Bir miktar boyanın alkole geçtiği gözlemlendi. UV-Vis cihazı ile alkole geçen boya miktarı tayin edildi. Buradan kimyasal ve fiziksel adsorbsiyonların yüzdeleri hesaplandı. Tablo3.7. Farklı bileşimlerde poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin fiziksel adsorpsiyonun baskın geldiği anlaşıldı.

Çalışmada adsorpsiyon kinetiğini çalışmak amacıyla bromkresol yeşiliyle hazırlanan çözelti 298 K’de  $\ln(q_e - q_t)$  değerlerinin t (zaman)’ye karşı grafiği alınarak birinci derece,  $t/q_t$  değerlerinin t(zaman)’ye karşı grafiğe alınarak yalancı (pösedo) ikinci mertebe adsorpsiyon kinetik grafikleri çizildi (Şekil 3.16-3.18). Grafiklerin doğrularının eğimlerinden hesaplanan birinci mertebe adsopsiyon hızı  $k_1$  ve yalancı (pösedo) ikinci mertebe adsorbsiyon hız sabiti  $k_2$  değerleri Tablo 3.8.’de verildi. Tablodan görüldüğü gibi ( $R^2$ ) korrallektif sabiti birinci mertebe kinetik model için farklı yüzdelerdeki poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerleri için 0.90’la 0.85 arasında ikinci mertebe kinetik model için ( $R^2$ ) 0.99’la 1.00 arasındadır. Bu sonuçlar da yalancı ikinci mertebe kinetik modeli olduğunu göstermiştir [8, 21]. Ayrıca ikinci mertebe kinetik hız sabitleri  $k_2$  için bulunan değerler birbirine daha yakın değerler olması da ikinci mertebeye uygunluğu gösterir [23]. Tablo 3.8.deki  $q_e$  değerleri de adsorpsiyon sabitlendiği andaki boyar madde miktarını gösterir [23]. Bu da deneysel ve teoriğin ikinci mertebeye uygunluğunun göstermektedir. Alizarin sarısı içinde boya tutma özellikleri araştırıldı ama sonuç alınamadı. Alizarin sarısı bazik karakterli olduğundan sentezlenen kopolimerin yapısında ki DEAMSt birimlerinde N grubunun varlığı kopolimere baz özelliği kazandırmaktadır. Bu nedenle alizarin sarısının kopolimere etki etmemesi beklenen bir sonuçtur.

Tezin bu aşamasında elde edilen farklı bileşimdeki poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) ve poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) polimerlerin dielektriksel ve iletkenlik özellikleri frekans ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Polimerlerin dielektrik özelliklerindeki değişim; elektronik, iyonik ve moleküler polarlanabilirliğin sonucu olarak bilinir. Bu özellikler polimerin fiziksel ve kimyasal yapısı ile ilgilidir. Polimerlerde dielektriksel özellik frekansla değişmektedir. Bu çalışmada polimerlerin dielektrik ölçümlerinden elde edilen grafiklerden dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) artan frekansla azaldığı görüldü (Şekil 3.19) ve (Şekil 3.23). Poli(DEAMSt-ko-MMA) kopolimerlerinin kapasitans değerleri frekansla önce hızlı bir şekilde arttı, bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaya başladığı ve yüksek frekanslara çıkıldıkça sabit kaldığı görüldü [11-12]. Bu durum muhtemelen ara yüzeylerdeki polarlanabilirliğin bir göstergesidir. Elektrik alan uygulandığında kopolimerlerin yüzeyinde hareket eden yükler oluşuyor, bu da yüzey yükleridir. Bu yüzeydeki yüklere elektriksel alan uygulandığında dielektrik yüzeyin de birikip yüzeysel polarizasyona sebep olmaktadır. [31]. Bu durumda da frekansın artması dielektrik sabitinde düşüşe sebep olmaktadır. Dielektrik kayıp faktörü ( $\epsilon''$ ) frekansla değişimi ise (Şekil 3.21) ve (Şekil 3.25)'de görülmektedir.  $\epsilon''$  değerlerinin frekansla azalmasının nedeni ise moleküldeki serbest yüklerin hareketi olabilir [32]. Ayrıca her iki bileşimdeki (%11, %19)'lık kopolimerin 1 kHz'deki  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  sıcaklıkla değişim grafikleri (Şekil 3.20. ve Şekil 3.22.), (Şekil 3.24 ve 3.26.)'de verildi. Grafiklerden de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  nin sıcaklık arttıkça arttığı görüldü. Bunun da segmental hareketlilik ve dipollerden kaynaklandığı bilinmektedir. Dielektrik sabitinin sıcaklıkla artışının sebebi ise camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) altında, hareketsiz ve sabit duran polimer moleküllerine bir elektriksel alan uygulanırsa, zincirler hareket etmeye başlayacak, camsı geçiş sıcaklığında polimerin hacmi arttığı için zincir hareketliliği artacak ve boşluklar meydana gelecek. Bu durumda dielektrik sabiti değerlerinin sıcaklıkla artmasına sebep olacaktır [10, 29].

Poli(DEAMSt-ko-MMA) polimerlerinin 1 kHz'deki dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) ve dielektrik kayıp faktörü ( $\epsilon''$ ) ve iletkenlik  $\sigma$  değerleri ölçüldü (Tablo 3.9.). Bu kopolimerlerin iletkenlik ölçümleri  $\log \sigma$  ; frekans(  $\log f$ ) ve sıcaklığa karşı grafikleri Şekil 3.27-3.30.'de verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi elektriksel iletkenlik sıcaklık ve frekansla doğru orantılı olarak artmıştır. Sıcaklık artışıyla birçok iyon yük taşıyıcı temel aktivite ile yeterli aktivasyon enerjisine sahip bir nitelik kazanır [32]. Sıcaklığın artması ile zincirdeki hareketlilik polimerde serbest hacim artmasına sebep olur ki bu da polimerizasyonu artırır ve iletkenliğin artmasına sebep olur [32]. Bu sonuçlara göre polimerlerde elektriksel iletkenlik frekans ve sıcaklık artışına karşı duyarlı davranmaktadır. Ayrıca dielektrik sabiti  $\epsilon'$ , sıcaklık ve iletkenlik, sıcaklık grafiklerinden de görüldüğü gibi yükselen sıcaklıkla artış göstermiş ve

belli bir noktada ani bir artış göstermiştir. Bu ani artış, polimer moleküllerinin yapısında hacim artmasından kaynaklandığı önerilmektedir ve bu bölge aynı zamanda camsı geçiş sıcaklığıdır.

Tablo 3.9. da görüldüğü gibi 1 kHz 'de  $\epsilon'$  sabiti,  $\epsilon''$  kayıp faktörleri ve iletkenlik değerleri kopolimerde DEAMSt miktarı arttıkça artmıştır. Poli(DEAMSt0,19-ko-MMA) için dielektrik sabiti  $\epsilon'$  ; 6.55 iken, poli(DEAMSt0,11-ko-MMA) için  $\epsilon'$  ; 3.15'e düşmüştür.  $\epsilon''$  dielektrik kayıp faktörleri de aynı şekilde 0.301'den 0.097'ye düşmüştür. 1 kHz'deki iletkenleri de aynı şekilde %19'luk için  $1.71 \times 10^{-8}$  S/cm iken %11'lik DEAMSt içeren kopolimerde  $5.48 \times 10^{-9}$  S/cm'ye düşmüştür. Bileşimde DEAMSt birimlerinin artmasıyla dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve iletkenlik değerleri artmıştır.

$1/T$  ye karşı  $\ln s$  değerleri grafiğe alınarak (Şekil 3.31-3.32.) bir doğru elde edildi. Doğrunun eğiminden bu farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin aktivasyon enerjileri hesaplandı. Buradaki  $E_a$  iyonik iletkenliğin aktivasyon enerjisidir. Elde edilen veriler Tablo 3.9.'da verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi aktivasyon enerjileri DEAMSt miktarının artmasıyla azaldığı görüldü. Bu olay kopolimer zincirindeki DEAMSt birimlerinin artmasıyla polar gruplarının etkisine dayandırılmaktadır.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Başaran, S., 1999. **Polimer Kimyasına Giriş**, Sivas.
- [2] Saçak, M., 2005. **Polimer Teknolojisi**, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [3] Saçak, M., 2002. **Polimer Kimyası**, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [4] Baysal, B., 1994. **Polimer Kimyası**, ODTÜ, Ankara, 321.
- [5] Atalay, T., 2004. **Kolloid Kimyası**, Dizgi Ofset Matbaacılık.
- [6] Atkins , P., 2013. **Fizikokimya**, Sarıyıldız Ofset Matbaacılık.
- [7] Sarıkaya, Y., 2000. **Fizikokimya**, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [8] Özveri, C., 2006. Adsorption of malachite green on to chitosan from aqueous solution., *Dokuz Eylül University Graduate School of Natural Applied Sciences*, İzmir.
- [9] Crini, G., Pierre-Marie, B., 2008. Application of Chitosan a naturel aminopoly succhuride, for dye removal from aqueous solutions by absorption processes using batch studies: A review of recent literature., *Progress in polymer science*. 33, 399-447.
- [10] İlboğa, S., 2008. Stiren-p-klormetil stiren kopolimerleri üzerinde aminlerle modifikasyon çalışması, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, Elazığ.
- [11] Biryan, F ., 2013. Hidroksil yan gruplu bazı metakrilat polimerlerin hazırlanması ve dielektrik ölçümleri, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, Elazığ.
- [12] İyibakanlar, G., Oktay, A., 2007. Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 3 (11-19).
- [13] Liang, Yu-Hao., Wang, C.C., Chen, C.Y., 2005. The conductivity and characterization of the plasticized polymer electrolyte based on the P(AN-Co-GMA-IDA) copolymer with chelating group, *Journal of Power Sources*. 148 (55-65).
- [14] Gong, M.S. and Lee, C.W., 2002. Humidity- sensitive properties of gel polyelectrolyte based on cross-linked copolymers containing both ammonium salt and amine function., *Mater. Chem. Phys.* 77,719-725.
- [15] Srivatson, S.G., Vermaa, S., Parvezb, M., 2002. 4-Vinylbenzyl analogs of adenine and uracil. Reaktive monomers nucleobase polymeric resins., *Acta Crys.*, C 58, 378-380.
- [16] Jermakowicz, D., 2005. Preperation, characterization and sorptive properties towards noble metals of the resins from poly (vinylbenzyl chloride) copolymers., *Reaktive & Funnctional Polymers*, 62.115-118.
- [17] Kolpesh, M.K., Parminder, K.S.H, Rajesh, B.B., Vilas, G.G., 2014. Equilibrium Adsorption Studies of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> on Amine Functionalized Polystyrene., *Separation Science and Technology*, 49: 2376-2388.
- [18] Acemoğlu, B., Ertaş, M., Alma, M.H ., Usta, M., 2014. Inverstigation of the adsorption kinetics of methylene blue on to cotton wastes, *Turkish Journal of chemistry*, 38:454-469.
- [19] Bayramoğlu, G., Yavuz, E., Senkal, B.F., Arica, M.Y., 2009. Glycidyl methacrylate grafted on P(VBC) beads by SI-ATRP techniques : Modified with hydrazine as a salt

- resistance ligand for adsorption of invertase, colloids and surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects*, 345, 127-137.
- [20] Wang, Xia., Patil, PD., He, C., Huang, J., Liu, Y-N., 2015. Acetamide-modified hyper-cross-linked resin: Synthesis, characterization and adsorption performance to phenol from aqueous solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 41597 (1019).
- [21] Sun, C., Qu, R., Vi, C., Wang, C., Sun, Y., 2006. Preparation and adsorption properties of crosslinked polystyrene-supported low-generation diethanolamine-typed dendrimer for metal ions, *Talanta*, 70, 14-19.
- [22] Patachia, S., Croitoru, C., 2005. Increasing the adsorption capacity and selectivity of poly(vinyl alcohol) hydrogels by an alternative imprinting technique, *J. Appl. Polym. Sci.* 001: 101002/App 42024.
- [23] Şenkal, B.F., Bildik, F., Yavuz, E., Sarac, A., 2007. Preparation of poly(glycidyl methacrylate) grafted sulfanamide based polystyrene resin with tertiary amine for the removal of dy from water, *Reactive & Functional polymers*, 67, 1471-1477.
- [24] Coşkun, M., Seven, P., 2011. Synthesis, characterization and investigation properties of two-armed graft copolymers prepared with methyl methacrylate and styrene onto PVC using atom transfer radical polymerization, *Reactive & Functional polymers*, 71, 395-401.
- [25] Temuz, M.M., Coşkun, M., Ölçücü, A., 2007. Synthesis graft copolymers of cellulose with 4-acryloylmorpholine, 2-methacrylamidopyridine and N-phenylmethacrylamine, and determination of some sorption properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, A: 44, 947-957.
- [26] Truelsen, J.H., Kops, J., Batsberg, W., 2000. *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 98.
- [27] Vasconcelos, H., Favere, V., Goncalves, N. And Laranjeira, M., 2007. Chitosan modified with reactive blue 2 dye on and adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions, *React. Funct. Polym.*, 67, 1052-1060.
- [28] Seven, P., Coşkun, M., Demirelli, K., 2008. Synthesis and characterization two-armed graft copolymers prepared with acrylate and methacrylate using atom transfer radical polymerization, *Reactive & Functional polymers*, 68, 922-930.
- [29] Pıhtılı, G., 2013. Metil metakrilat monomerlerinden tarak tipi kopolimer sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, Elazığ.
- [30] Gündoğdu, N., 2012. Bazı fenolik maddelerin silika jel üzerinde oluşturulacak polimerlerle baskılanması ve polimerlerin karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, Elazığ.
- [31] Belekere, N.N., Misra, S.C.K., Ram, M.K., Rout, D., Grapta, R., Malhatra, B.D., Chandra, S., 1992. Interfacial polymerization in semiconducting polypyrrole thin films, *J. Phys.*, *Condens Matter*, 4, 5747-5756.
- [32] Torgut, G., 2014. Halka açılma polimerizasyonu ile amfifilik karakterli lineer AB tipi blok kopolimerlerinden ATRP yöntemi ile ABC tipi blok kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, Elazığ.

- [33] Zhanga, C., Lia, C.J., Zhongy, G., Ninga, X.J., Lia, C.X., Liaob, H., Coddetb, C., 2007. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasmasprayed yttria stabilized zirconia electrolyte, *Materials Science and Engineering*, B; 137, 24-30.
- [34] Duman, O., 2012. Doğal nano killer ile atık sulardan  $Zn^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$  ağır metallerinin giderilmesi, Selçuk Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, Konya.

## **ÖZGEÇMİŞ**

20.08.1988 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2007 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitime başladım. 2011 yılında lisans eğitimimi tamamladım ve aynı yıl içerisinde Tezsiz Yüksek Lisans programını bitirdim.2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Yüksek Lisans programına başladım.

**Gökçe TAŞKAN**