



**T. C.**

**ORDU ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ (ETİLEN GLİKOL) KÖPRÜLERİYLE ÇAPRAZ  
BAĞLANMIŞ POLİEPİKLOROHİDRİNİN FARKLI  
POLARİTEDEKİ ÇÖZÜCÜLERDE ŞİŞME  
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**MESUT YILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ORDU 2023**

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

**Mesut YILMAZ**

**Bu çalışma Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün B-2208 numaralı projesi ile desteklenmiştir.**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

### **POLİ (ETİLEN GLİKOL) KÖPRÜLERİYLE ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ POLİEPİKLOROHİDRİNİN FARKLI POLARİTEDEKİ ÇÖZÜCÜLERDE ŞİŞME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**MESUT YILMAZ**

**ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ, 81 SAYFA**

**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. EFKAN ÇATIKER)**

Ticari poliepiiklorohidrin (PECH) kimyasal olarak modifiye edildikten sonra “Click Kimyası” reaksiyonu ile çapraz bağlanması sağlandı. Bu amaçla, öncelikle PECH yapısındaki asılı klor atomlarının bir kısmının azid ile yer değiştirilmesi ve üç farklı oranda (%25, %50, %100) azidleme hedeflenerek, farklı çapraz bağlanma potansiyeli taşıyan modifiye PECH polimerleri (PECH25, PECH50 ve PECH100) sentezlendi. Sentezlenen kısmi azidlenmiş PECH polimerlerinin azidlenip azidlenmediği FT-IR spektroskopisi ile ve hangi oranda azidlendiğinin tespiti elementel analiz yöntemleriyle sağlandı. Bir yandan da çapraz bağlayıcı ajan (köprü) olarak kullanılacak farklı uzunluklarda PEG oligomerlerinin (PEG-400 ve PEG-1450) hidroksi olan uç-grupları propargil gruplarına dönüştürüldü (PEG400-diP ve PEG1450-diP). Propargilleme işleminin başarısı FT-IR spektroskopisi ile anlaşıldı.

İkinci aşamada ise, 3 farklı oranda azidlenmiş PECH’ler (PECH25, PECH50 ve PECH100) uçları propargillenmiş 2 farklı uzunluktaki PEG’lerin (PEG400-diP ve PEG1450-diP) çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanıldığı “Click Kimyası” reaksiyonu üzerinden çapraz bağlı 6 farklı ürüne (PECH25-PEG400, PECH50-PEG400, PECH100-PEG400, PECH25-PEG1450, PECH50-PEG1450, PECH100-PEG1450) dönüştürüldü. Çapraz bağlanmış polimer örneklerinin FT-IR spektrumlarında propargil ve azid gruplarına ait piklerin gözlenmemesi veya şiddetlerinin azalarak gözlenmesi, aksine triazol grubuna ait piklerin ortaya çıkması Click reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Çapraz bağlı ürünlerin termal analizleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirilerek ürünlerin camsı geçiş sıcaklığı ve ürünlerdeki çapraz bağlayıcı ajan oranı hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Elde edilen 6 farklı çapraz bağlanma derecesine sahip polimerin 4 farklı polaritedeki çözücünde (THF, DMF, metanol ve aseton) 2 farklı sıcaklıkta (25°C ve 37°C) şişme oranları zamanın fonksiyonu olarak tayin edildi. Tüm çözücülerde sıcaklıkla şişme yüzdesinin bütün örneklerde artış gösterdiği saptandı. Benzer şekilde tüm çözücülerde PEG1450 köprüleri ile çapraz bağlanmış polimerlerin karşılık gelen PEG400 köprüleri ile çapraz bağlanmış polimerlere oranla şişme yüzdesi daha yüksek belirlenmiştir.

PEG400 köprüleri ile çapraz bağlanan polimerlerde çapraz bağlanma oranı arttıkça şişme yüzdesinin azaldığı gözlenmiştir. Ancak, PEG1450 köprüleri ile çapraz bağlananlarda çapraz bağlanma oranı arttıkça şişme yüzdesinde düzenli bir değişim

gözenmedi. Bu durum, yüksek oranda çapraz bağlı polimerlerdeki PEG1450'nin kütlece daha baskın olması sonucu nihai polimerlerin karakterlerinin değişmesine yolunmuştur.

Her iki sıcaklıkta da tüm örneklerde en iyi şişme yüzdesi DMF içerisinde gözlemlendi. Diğer çözücülerdeki şişme yüzdelerinin sıcaklığa ve PEG oranına bağlı olarak düzensiz bir davranış sergilemesi nedeniyle karşılaştırabilmesi mümkün olmamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Click reaksiyonu, Çapraz bağlama, Poliepioklorohidrin, Poli(etilen glikol), Şişme yüzdesi.

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF SWELLING BEHAVIOR OF POLYEPICHLOROHYDRIN CROSS-LINKED WITH POLYETHYLENE GLYCOL BRIDGES IN SOLVENTS OF DIFFERENT POLARITY**

**MESUT YILMAZ**

**ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED  
SCIENCES**

**CHEMISTRY**

**MASTER THESIS, 81 PAGES**

**(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. EFKAN ÇATIKER)**

Commercial polyepichlorohydrin (PECH) was cross-linked by a “Click Chemistry” reaction after being chemically modified. For this purpose, firstly, the modified PECH polymers (PECH25, PECH50 and PECH100) with various cross-linking potential were synthesized via substitution some of the pendant chlorine atoms in the PECH chains for azide groups at three different rates (25%, 50%, 100%) of azidation. The determination of whether the synthesized partially azidified PECH polymers were azidified by FT-IR spectroscopy and to what extent they were azidified was provided by elemental analysis methods. On the one hand, the hydroxy end-groups of PEG macromonomers (PEG-400 and PEG-1450) of different lengths to be used as a cross-linking agent (bridge) were converted into propargyl groups (PEG400-diP and PEG1450-diP). Success of the propargylation process was understood by FT-IR spectroscopy.

In the second step, 3 different azidified PECHs (PECH25, PECH50 and PECH100) are cross-linked to 6 different products (PECH25-PEG400, PECH50-PEG400, PECH100-PEG400, PECH25-PEG1450, PECH50-PEG1450 and PECH100-PEG1450) through the "Click Chemistry" reaction in which 2 different lengths of PEGs with propargylated ends (PEG400-diP and PEG1450-diP) are used as crosslinking agents. The fact that the peaks belonging to the propargyl, and azide groups are not observed in the FT-IR spectra of crosslinked polymer samples, or their intensity is observed to decrease, on the contrary, the appearance of peaks belonging to the triazole group indicates that the click reaction has occurred successfully. Thermal analyses of cross-linked products were carried out by differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) to obtain information about the glass transition temperature of the products and the crosslinking agent ratio in the products.

The swelling rates of the 6 obtained polymers with different crosslinking degrees in solvents of 4 different polarity (THF, DMF, methanol and acetone) at 2 different temperatures (25 and 37°C) were determined as a function of time. It was found that the percentage of swelling in all solvents increased with increasing temperature in all samples. Similarly, in all solvents, the swelling percentage of polymers crosslinked with PEG1450 bridges was determined to be higher than polymers crosslinked with the corresponding PEG400 bridges.

It was observed that the percentage of swelling decreased as the crosslinking rate increased in polymers crosslinked with PEG400 bridges. However, no regular change in the percentage of swelling was observed as the crosslinking rate increased in those crosslinked with PEG1450 bridges. This is attributed to the change in the characters of the final polymers as a result of the bulk dominance of PEG1450 in highly cross-linked polymers.

The best percentage of swelling was observed in DMF in all samples at both temperatures. It was not possible to compare the swelling percentages in other solvents due to the irregular behavior depending on the temperature and PEG ratio.

**Keywords:** Click reaction, Crosslinking, Polyepichlorohydrin, Poly(ethylene glycol), Swelling percentage.

## TEŐEKKÖR

Bilgi birikimi ve tecrübesi ile tez konumun belirlenmesi, alıőmamn yűrűtűlmesi ve sonuca ulaőabilmesi için desteęini esirgemeyen, yűksek lisans eęitimim boyunca kendisinden çok Őey űęrendięim, her zaman sevgi ve saygı duyacaęım deęerli hocam Doç. Dr. Efkana ÇATIKER'e en içten teőekkűrlerimi sunarım.

Deneyisel çalıőmaların gerçekleőmesi için B-2208 no'lu proje kapsamında finansal desteęinden dolayı ODU BAP'a teőekkűr ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen eőim Hatice YILMAZ'a teőekkűrű bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>TEZ BİLDİRİMİ</b> .....	I
<b>ÖZET</b> .....	II
<b>ABSTRACT</b> .....	IV
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	VI
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	VII
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	IX
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	XIII
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	XIV
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. GENEL BİGİLER</b> .....	3
2.1 Poliepioklorohidrin (PECH).....	3
2.1.1 Poliepioklorohidrin Elde Etmeye Yönelik Sentetik Stratejiler.....	4
2.1.2 Poliepioklorohidrinin Endüstriyel Uygulaması.....	7
2.1.3 Poliepioklorohidrinin İşlevselleştirilmesi.....	8
2.1.3.1 Azid Oluşumu.....	9
2.1.3.2 İzosiyanat Oluşumu.....	10
2.1.3.3 Amin Oluşumu.....	11
2.2 Poli (Etilen Glikol) (PEG).....	11
2.3 “Click” Kimyası.....	12
2.3.1 “Click” Kimyasının Gelişimi.....	12
2.3.2 “Click” Kimyasının Felsefesi.....	14
2.3.3 “Click” Kimyasının Temeli.....	15
2.3.4 “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması.....	15
2.3.4.1 Halka Katılmaları.....	16
2.3.4.2 Nükleofilik Halka Açılmaları.....	16
2.3.4.3 Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası.....	16
2.3.4.4 Karbon-Karbon Çoklu Bağına Katılma.....	17
2.4. Çapraz Bağlama Metodları.....	18
2.4.1 Radyasyon ile Çapraz Bağlama.....	18
2.4.2 Peroksit ile Çapraz Bağlama.....	19
2.4.3 Silan ve Su ile Çapraz Bağlanma.....	20
2.4.3.1 Silan Aşılama İşlemi.....	21
2.4.3.2 Su ile Çapraz Bağlama İşlemi.....	22
2.4.3.3 Silan Aşılamanın Kapsamı.....	23
2.4.4 Çapraz Bağlanma Sıcaklığı ve Süresi.....	24
2.5 Polimerik Jeller.....	24
2.5.1 Hidrojeller.....	26
2.5.1.1 Hidrojellerin Sentezi.....	26
2.5.1.2 Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Sentezi.....	27
2.5.1.2.1 Suyun Konumu.....	28
2.5.1.3 Fiziksel Çapraz Bağlı Hidrojeller.....	28
2.5.1.4 Hidrojellerin Kullanım Alanları.....	30
2.5.1.4.1 Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı.....	31
2.5.1.4.2 Su Kirliliğinin Giderilmesi.....	31
2.6 FT-IR Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi.....	32



2.6.1 Kızılötesi Spektroskopisinin Kullanım Alanları .....	34
2.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	34
2.8 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	34
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>36</b>
3.1 Materyal .....	36
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	36
3.1.2 Kullanılan Laboratuvar Cihazları.....	36
3.2 Yöntem.....	36
3.2.1 PECH'in Kısmi Azidlenmesi .....	36
3.2.2 PEG'lerin Propargillenmesi .....	37
3.2.3 "Click Kimyası" ile Çapraz Bağlama .....	37
3.2.4 Yapısal Karakterizasyon .....	38
3.2.4.1 FT-IR Spektroskopisi .....	38
3.2.4.2 Şişme Davranışı .....	38
3.2.4.3 Termal Karakterizasyon .....	39
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>40</b>
4.1 Poliepioklorohidrin'in Azidlenmesi.....	40
4.2 PEG 400 ve PEG1450'nin Propargillenmesi .....	41
4.3 Kısmi Azidlenmiş PECH polimerlerinin PEG köprüleriyle Çapraz Bağlanması 43	
4.4 PEG Köprüleriyle Çapraz Bağlanmış PECH Polimerlerinin Termal Karakterizasyonu.....	46
4.4.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	46
4.4.2 Termogravimetrik Analiz.....	50
4.5 Şişme Deneyleri .....	55
4.5.1 Çapraz Bağ Yoğunluğunun Şişme Yüzdesine Etkisi .....	55
4.5.2 Şişme Yüzdesine Sıcaklık Etkisi.....	59
4.5.3 Köprü Uzunluğunun Şişme Yüzdesine Etkisi.....	63
4.5.4 Şişme Yüzdesine Çözücü Türünün Etkisi.....	70
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>74</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>75</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>81</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 ECH molekül yapısı.....	3
Şekil 2.2 Epiklorohidriden poliepioklorohidrin eldesi.....	3
Şekil 2.3 Epiklorohidrinin (1) az miktarda dialkol (2) varlığında polimerizasyonu ile hidroksi uçlu poliepioklorohidrinin (3) eldesi .....	4
Şekil 2.4 Aktif zincir sonu mekanizmasına göre epiklorohidrinin (1) katyonik halka açma polimerizasyonu.....	5
Şekil 2.5 Büyüyen poliepioklorohidriden (3) dioksan türevlerinin (4) eliminasyonu .	5
Şekil 2.6 BF <sub>3</sub> gibi Lewis asitleri ile etkileşimi .....	6
Şekil 2.7 Aktif monomer mekanizmasına göre epiklorohidrinin (1) katyonik halka açma polimerizasyonu.....	7
Şekil 2.8 Poliepioklorohidrinin (3) daha enerjik türevlerinin örnekleri, yani poli glisidil azid (PGA, 5) ve poli glisidil nitrat (PolyGLYN, 6).....	8
Şekil 2.9 Alkil ve açıl halojenürlerden azidlerin oluşumu.....	9
Şekil 2.10 Alkil halojenürler, açıl halojenürler ve amidlerden izosiyanat oluşumu..	10
Şekil 2.11 Azidlerin, nitrillerin ve amidlerin aminlere indirgenmesi .....	11
Şekil 2.12 “Click” kimyası içerikli yayınların yıllara göre artışı.....	13
Şekil 2.13 “Click” kimyasının uygulama alanları .....	14
Şekil 2.14 HDC nin özel formu: Cu(I) katalizörlüğünde 1,4-triazolün özel bir şekli ile sonuçlanırken, termal olarak uyarıldığında 1,4-disubstitue triazol ve 1,5-disubstitue triazollerin hemen hemen 1:1 karışımı ile sonuçlanır. ....	15
Şekil 2.15 Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu .....	16
Şekil 2.16 Nükleofilik halka açılması.....	16
Şekil 2.17 Non-aldol karbonil kimyası .....	16
Şekil 2.18 Karbon-Karbon çoklu bağına katılmalar .....	17
Şekil 2.19 “Click” statüsüne giren reaksiyonların toplu gösterimi.....	17
Şekil 2.20 Radyasyon ile Çapraz Bağlanma Reaksiyonu .....	18
Şekil 2.21 Organik peroksit örnekleri.....	19
Şekil 2.22 Polietilenin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizmaları .....	20
Şekil 2.23 Silan aşılama işlemi .....	21
Şekil 2.24 Polietilenin silan-su çapraz bağlanmasının mekanizmaları.....	23
Şekil 2.25 Polimerik jel ağ yapısının şematik gösterimi .....	25
Şekil 2.26 Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.27 CH <sub>2</sub> grubunun titreşim hareketleri.....	33
Şekil 2.28 Işığın madde tarafından soğurulması şematik gösterimi .....	33
Şekil 4.1 Poliepioklorohidrin’in azidlenmesi reaksiyonu (n: poliepioklorohidrin tekrarlayan birim sayısı, m: azidlenmeyen tekrarlı birim sayısı, k: azidlenmiş tekrarlayan birim sayısı).....	40
Şekil 4.2 PECH numunesinin saf hali ve farklı oranlarda (%25, %50, %100) azidlenmiş halleri .....	41
Şekil 4.3 PEG400 ün propalgil bromür ile dipropalgillenmesi reaksiyonu.....	41
Şekil 4.4 PEG1450’nin propalgil bromür ile dipropalgillenmesi reaksiyonu .....	41
Şekil 4.5 Saf PEG400, NaH ile muamele edilmiş PEG400 ve iki ucu propalgilenmiş PEG400 numunelerinin FT-IR spektrumları.....	42

<b>Şekil 4.6</b> Saf PEG1450, NaH ile muamele edilmiş PEG1450 ve iki ucu propalgilenmiş PEG1450 numunelerinin FT-IR spektrumları.....	43
<b>Şekil 4.7</b> Kısmi azidlenmiş PECH polimerinin PEG köprüleriyle çapraz bağlanması sembolik gösterimi .....	44
<b>Şekil 4.8</b> Kısmi azidlenmiş PECH polimerlerinin iki ucu propargillenmiş PEG ile Click reaksiyonu sonucu çapraz bağlanması.....	44
<b>Şekil 4.9</b> PECH (%25 -%50 -%100) örneklerinin PEG400dip ile çapraz bağlanması sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları .....	45
<b>Şekil 4.10</b> PECH %(25-50-100) örneklerinin PEG1450dip ile çapraz bağlanması sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları .....	46
<b>Şekil 4.11</b> PECH25 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri .....	47
<b>Şekil 4.12</b> PECH50 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri .....	48
<b>Şekil 4.13</b> PECH100 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri .....	48
<b>Şekil 4.14</b> PECH25 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri .....	49
<b>Şekil 4.15</b> PECH 50 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri .....	49
<b>Şekil 4.16</b> PECH100 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri .....	50
<b>Şekil 4.17</b> PECH25 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri.....	51
<b>Şekil 4.18</b> PECH 50 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri.....	51
<b>Şekil 4.19</b> PECH 100 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri.....	52
<b>Şekil 4.20</b> PECH25 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri.....	53
<b>Şekil 4.21</b> PECH50 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri.....	53
<b>Şekil 4.22</b> PECH100 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri.....	54
<b>Şekil 4.23</b> Çapraz bağlı tüm örnekler (1. PECH25-PEG1450, 2. PECH50-PEG1450, 3. PECH100-PEG1450, 4. PECH25-PEG400, 5. PECH50-PEG400, 6. PECH100-PEG400) için elde edilen DTG eğrileri.....	54
<b>Şekil 4.24</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisindeki şişme yüzdeleri ...	55
<b>Şekil 4.25</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisindeki şişme yüzdeleri ....	56
<b>Şekil 4.26</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisindeki şişme yüzdeleri56	56
<b>Şekil 4.27</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisindeki şişme yüzdeleri..	57
<b>Şekil 4.28</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisindeki şişme yüzdeleri ...	57
<b>Şekil 4.29</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisindeki şişme yüzdeleri ....	58
<b>Şekil 4.30</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisindeki şişme yüzdeleri58	58
<b>Şekil 4.31</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisindeki şişme yüzdeleri..	59
<b>Şekil 4.32</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin DMF içerisindeki şişme yüzdelerine sıcaklık etkisi .....	60
<b>Şekil 4.33</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin THF içerisindeki şişme yüzdelerine sıcaklık etkisi .....	60
<b>Şekil 4.34</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin metanol içerisindeki şişme yüzdelerine sıcaklık etkisi.....	61

<b>Şekil 4.35</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin aseton içerisindeki şişme yüzdelerine sıcaklık etkisi .....	61
<b>Şekil 4.36</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin DMF içerisindeki şişme yüzdelerine sıcaklık etkisi .....	62
<b>Şekil 4.37</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin THF içerisindeki şişme yüzdelerine sıcaklık etkisi .....	62
<b>Şekil 4.38</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin metanol içerisindeki şişme yüzdelerine sıcaklık etkisi .....	63
<b>Şekil 4.39</b> Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin aseton içerisindeki şişme yüzdelerine sıcaklık etkisi .....	63
<b>Şekil 4.40</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisinde şişme yüzdeleri .....	64
<b>Şekil 4.41</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisinde şişme yüzdeleri .....	64
<b>Şekil 4.42</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisinde şişme yüzdeleri .....	65
<b>Şekil 4.43</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisinde şişme yüzdeleri .....	65
<b>Şekil 4.44</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisinde şişme yüzdeleri .....	66
<b>Şekil 4.45</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisinde şişme yüzdeleri .....	66
<b>Şekil 4.46</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisinde şişme yüzdeleri .....	67
<b>Şekil 4.47</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisinde şişme yüzdeleri .....	67
<b>Şekil 4.48</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisinde şişme yüzdeleri .....	68
<b>Şekil 4.49</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisinde şişme yüzdeleri .....	68
<b>Şekil 4.50</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisinde şişme yüzdeleri .....	69
<b>Şekil 4.51</b> İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisinde şişme yüzdeleri .....	69

<b>Şekil 4.52</b> %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH25-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelerinin karşılaştırılması.....	70
<b>Şekil 4.53</b> %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH50-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelerinin karşılaştırılması.....	71
<b>Şekil 4.54</b> %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelerinin karşılaştırılması.....	71
<b>Şekil 4.55</b> %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH25-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelerinin karşılaştırılması.....	72
<b>Şekil 4.56</b> %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH50-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelerinin karşılaştırılması.....	72
<b>Şekil 4.57</b> %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelerinin karşılaştırılması.....	73

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b> Poliepioklorohidrinin Termo-Fiziksel Özellikler:DeneySEL/Literatür Verileri .....	3
<b>Çizelge 2.2</b> Poliepioklorohidrinin Termo-Fiziksel Özellikler: Hesaplanan Veriler .....	4
<b>Çizelge 2.3</b> Bazı Ticari Peroksitlerin Yarılanma Süresi .....	22
<b>Çizelge 3.1</b> PECH azidlenme yüzdesi .....	36
<b>Çizelge 4.1</b> Çapraz Bağlı Ürünlerin Termal Analiz Sonuçları .....	47

## SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

---

<b>AIBN</b>	: Azobisisobutironitril
<b>APS</b>	: Amonyum persülfat
<b>BPO</b>	: Benzoilperoksit
<b>CC</b>	: “Click” Kimyası
<b>DCP</b>	: Dikumulperoksit
<b>DMF</b>	: Dimetil Formamid
<b>DNA</b>	: Deoksiribonükleik asit
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>DTG</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>ECH</b>	: Epiklorohidrin
<b>FT-IR</b>	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>HDC</b>	: Halka Katılma Reaksiyonu
<b>KPS</b>	: Potasyum Persülfat
<b>LDPE</b>	: Düşük yoğunluklu polietilen
<b>MA</b>	: Maleik anhidrit
<b>PECH</b>	: Poliepioklorohidrin
<b>PECH25</b>	: %25 Oranda Çapraz Bağlanması Hedeflenen Poliepioklorohidrin
<b>PECH50</b>	: %50 Oranda Çapraz Bağlanması Hedeflenen Poliepioklorohidrin
<b>PECH100</b>	: %100 Oranda Çapraz Bağlanması Hedeflenen Poliepioklorohidrin
<b>PEG</b>	: Poli (etilen glikol)
<b>PEG400</b>	: Molekül Kütlesi 400 Olan Poli (etilen glikol)
<b>PEG1450</b>	: Molekül Kütlesi 1450 Olan Poli (etilen glikol)
<b>PEG400-diP</b>	: Molekül Kütlesi 400 Olan diPropalgillenmiş Poli (etilen glikol)
<b>PEG-1450</b>	: Molekül Kütlesi 1450 Olan diPropalgillenmiş Poli (etilen glikol)
<b>PGA</b>	: Poli (glisidil azid)
<b>PNIPA</b>	: Poli (N-izopropil akrilamid)
<b>PolyGLYN</b>	: Poli (glisidil nitrat)
<b>PP</b>	: Polipropilen
<b>PVC</b>	: Poli (vinil klorür)
<b>VTES</b>	: Viniltrioksisilan
<b>VTMS</b>	: Viniltrimetoksisilan
<b>Tg</b>	: Camı Geçiş Sıcaklığı
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>Tm</b>	: Erime Sıcaklığı

---

## 1. GİRİŞ

Poliepioklorohidrin (PECH), yakıt hortumları, contalar ve hava kanalları gibi çok sayıda ticari malzemede kullanılan fonksiyonel alkil klorüre sahip bir polieterdir. PECH ve kopolimerleri, düşük sıcaklık esnekliğinin yanı sıra yağ, ısı, yakıt ve ozon direnci gibi benzersiz bir özellik kombinasyonuna sahiptir (Klingender, 2008). PECH, ucuz ve fonksiyonel bir monomer olan epiklorohidrinin (ECH) halka açılması polimerizasyonundan sentezlenir. PECH ve PECH türevi malzemeler, ucuz olması nedeniyle elektrolit polimerler, (Hu, 2015; Ikeda, 2005) gaz ayırma, (Sanchez, 2002) ve iyon değiştirici membranlar (Han, 2016) gibi geniş bir uygulama yelpazesi içerisinde giderek daha da fazla kullanılmaktadırlar. Düşük maliyetli, yüksek işlevsellik ve kimyasal olarak kararlılık ve esnek yapıya sahiptirler.

Poli(etilen glikol) türevleri, farklı moleküler ağırlıklara sahip doğrusal veya dallı nötr polieterlerdir, suda veya birçok organik çözücüde çözünür ve mükemmel biyolojik özelliklere sahiptir (Hutanu, 2014). Kimyasal yapısı çok basit bir molekül gibi görünse de biyoteknoloji ve biyomedikal uygulamalarda büyük ilgi görmüştür. Biyolojik maddelerle uyumlu, toksik olmayan, yüksek konsantrasyonlarda hücre bağlanmasını sağlayabilen, metal katyonları ile kompleks oluşturabilen maddelerdir (Sheftel, 2000).

Poli(etilen glikol) monometil eter kullanılarak yapılan polimerizasyonlardan elde edilen ürünlerin moleküler ağırlık dağılımları, poli(etilen glikol) kullanılarak yapılan polimerizasyonlardan elde edilenlerden daha geniştir (Dust, 1990). Poli(etilen glikol), sadece sudaki çözünürlüğü değil, aynı zamanda toluen ve metilen klorür gibi birçok organik çözücüdeki çözünürlüğü ile de ilginç özelliklere sahiptir. Bu nedenle, poli(etilen glikol) genellikle amfifilik özelliklere sahip olarak tanımlanır. Ayrıca hekzan benzeri alifatik hidrokarbonlarda, etil eter ve etilen glikol gibi yapısal olarak benzer çözücülerde çözünmez.

Amfifilik aşı kopolimerleri benzersiz zincir yapıları ve çeşitli fiziksel özellikleri nedeniyle güncel araştırma konularından biridir (Balcı, 2010). PEG, amfifilik kopolimerlerin üretiminde hidrofilik bir blok olarak kullanılır. Ayrıca, elastomerik iplikler gibi poliüretanların esnekliğini arttırmak için sürfaktanların sentezinde birçok farmasötik malzeme için yardımcı madde olarak kullanılır. PEG aşı



kopolimerlerinden farklı yöntemler kullanılarak yeni biyomalzemeler elde edildiği bildirilmiştir (Bogdanov, 1998).

Bu iki polimerik yapının bir arada kullanılmasının bir avantaj sağlayacağı öngörülerek üstün özelliklere sahip olabilecek çapraz bağlanmış bir matris oluşturmak amacıyla tez çalışması planlanmıştır. Daha önce PEG köprüleriyle PECH'in çapraz bağlanmasını sunan bir çalışmasının olmadığı bilgisine dayanarak deneysel çalışmalar şekillendirilmiştir. Elde edilmesi planlanan çapraz bağlı polimerik malzemenin farklı polaritedeki çözücülerdeki şişme davranışının uygulamada önem taşıyacağı ve şişme davranışına sıcaklığın etkisinin de önemli olabileceği göz önünde bulundurularak tez çalışmasının kapsamı oluşturulmuştur.

Bu kapsamda; PECH polimerinin farklı zincir uzunluğuna sahip PEG'ler ile (PEG400, PEG1450) farklı çapraz bağlanma oranlarında (%25, %50, %100) click reaksiyonu yapabilmek için öncelikle DMF içerisinde çözülerek hazırlanan PECH polimeri çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltiden belli miktarlarda alınarak hedeflenen oranlarda azidlenme sağlanması için hesaplanan miktarlarda  $\text{NaN}_3$  (Sodyum Azid) eklenerek yerdeğiştirme reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon sonucunda belirli oranda azidlenmenin gerçekleştiği FT-IR ve elementel eğrileri ile görüldü. Sonrasında farklı zincir uzunluğuna sahip PEG polimerlerinin azidlenmiş PECH'ler ile çapraz bağlı yapılar oluşturabilmesi için PEG400 ve PEG1450 oligomerlerinin uçları propargillenmiştir. Karakterizasyon FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır.

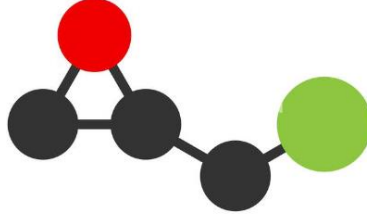
Ayrı ayrı oluşturulan 3 farklı azidlenmiş PECH örneği (%25, %50, %100) ve 2 farklı propargillenmiş PEG örneği (PEG400dip, PEG1450dip) klik reaksiyonu üzerinden toplamda 6 farklı PECH-PEG çapraz bağlı polimeri (PECH25-PEG400, PECH50-PEG400, PECH100-PEG400, PECH25-PEG1450, PECH50-PEG1450, PECH100-PEG1450) elde edildi. Elde edilen ürünler FT-IR, DSC ve TGA sonuçları ile doğrulandı.

Sonraki aşamada 6 farklı çapraz bağlı polimerin 4 farklı çözücü içerisinde (DMF, THF, Metanol, Aseton) belirli saat aralıklarında (1, 2, 4, 8, 12, 24, 48) bekletilerek şişme miktarları hassas terazi ile tartılarak polimerlerin şişme yüzdeleri hesaplandı.

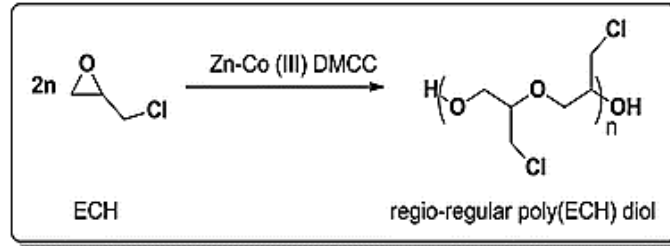
## 2. GENEL BİGİLER

### 2.1 Poliepiklorohidrin (PECH)

Poliepiklorohidrin, epiklorohidrinin polimerik bir türevi olarak üretilir. Polimer normal olarak epiklorohidrin'in katyonik halka açma polimerizasyonu ile bir başlatıcı varlığında elde edilir. Polimer, ürünün stereo-düzenliliğine bağlı olarak sıvı, kauçuksu veya kristalin yapıda olabilir.



Şekil 2.1 ECH molekül yapısı



Şekil 2.2 Epiklorohidrininden poliepiklorohidrin eldesi

Çizelge 2.1 Poliepiklorohidrinin Thermo-Fiziksel Özellikler: Deneysel/Literatür Verileri (Anonim, 2023)

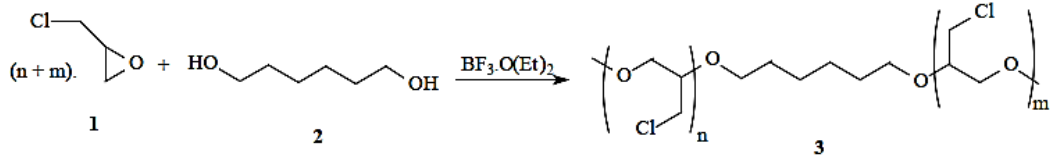
Thermo-Fiziksel Özellikler: Deneysel / Literatür verileri			
	Birim	Değer Aralığı	Tercihen
Molar Hacim	mL mol <sup>-1</sup>	68.0 – 69.7	68.9
Yoğunluk	g mL <sup>-1</sup>	1.33 – 1.36	1.34
Çözünürlük Parametresi	Mpa <sup>1/2</sup>	18.6 – 20.1	19.7
Camsı Geçiş Sıcaklığı	K	251 – 256	253
Kırılma İndisi	Yok		

**Çizelge 2.2** Poliepiklorohidrinin Termo-Fiziksel Özellikler: Hesaplanan Veriler (Anonim, 2023)

Termo-Fiziksel Özellikler: Hesaplanan Veriler			
	Birim	Değer Aralığı	Tercihli
Tekrarlanan Birimin Molekül Ağırlığı	gr mol <sup>-1</sup>	92.52	
Van der Waals Hacmi VvW	mL mol <sup>-1</sup>	41.07	
Molar Hacim Vm	mL mol <sup>-1</sup>	66.6 – 72.1	69.0
Yoğunluk	g mL <sup>-1</sup>	1.28 – 1.39	1.34
Çözünürlük Parametresi	Mpa <sup>1/2</sup>	18.6 – 20.1	19.7
Camsı Geçiş Sıcaklığı	K	251 – 256	253
Kırılma İndisi	Yok	1.50	1.51

### 2.1.1 Poliepiklorohidrin Elde Etmeye Yönelik Sentetik Stratejiler

Epiklorohidrinin polimerizasyonu genellikle az miktarda su ve BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub> veya FeCl<sub>3</sub> gibi Lewis asitleri kullanılarak katyonik oksiran monomerinin halka açma polimerizasyonu ile hazırlanır. Reaksiyon başlatıcı olarak epiklorohidrin az miktarda dialkol varlığında gerçekleştirilerek, hedeflenen moleküler kütleyle sahip bir dihidroksi sonlu polimer elde edilebilir (Şekil 2.3) (Inoue, 1984). (Penzeck, 1985) Su/alüminyum alkil, trialkil oksonyum tuzları (Hammond,1971), trietil gibi diğer başlatıcılar tetrafloroborat (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) ve Triflik asit (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>R) gibi süperasitlerin (Tadeusz, 1991), esterleri ve anhidritleri de epoksi bileşiklerinin polimerizasyonunu başlatmak için kullanılır.

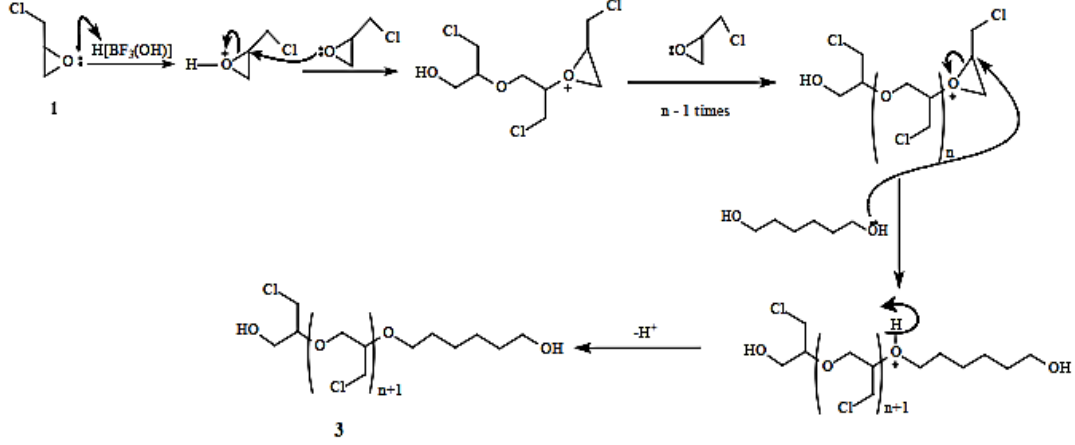


**Şekil 2.3** Epiklorohidrinin (1) az miktarda dialkol (2) varlığında polimerizasyonu ile hidroksi uçlu poliepiklorohidrinin (3) eldesi

(3)'ün yapısı düzenli bir baş-kuyruk bağlantısını gösterse de durum bu olmayabilir. Pratikte 3'lü yapı, baş-kuyruk, baş-baş ve kuyruk-kuyruk eşleşmesinin rastgele karışımından oluşur.

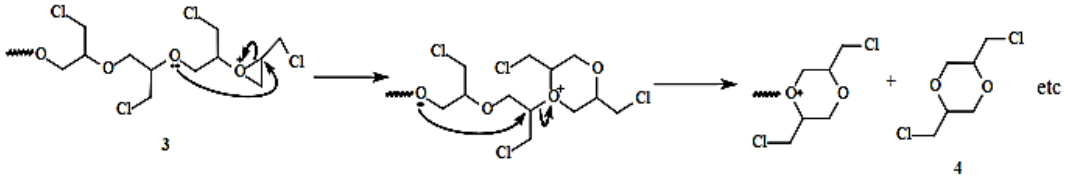
Epiklorohidrinin polimerizasyonu sırasında elde edilen ürün, başlatıcı tipine ve yayılma mekanizmasına bağlıdır. Epiklorohidrinin polimerizasyon reaksiyonu için iki tip mekanik yol bulunmaktadır. Birincisi, aktif zincir ucu mekanizması olarak etiketlenmiş ve Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Bu mekanizmada her zaman fazla

miktarda epiklorohidrin bulunur ve polimerin büyüme noktası, başlangıç monomerinin tamamı kullanılmadan önce yok olmaz. Son olarak hidroksi sonlandırılmış bir polimer üretmek için bir diol (2) eklenir.



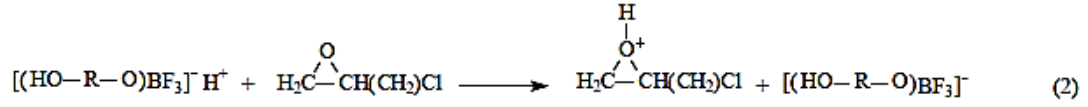
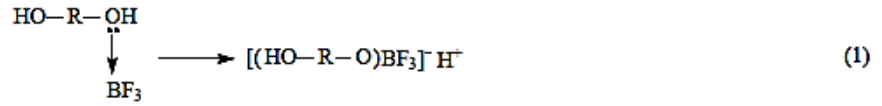
**Şekil 2.4** Aktif zincir sonu mekanizmasına göre epiklorohidrinin (1) katyonik halka açma polimerizasyonu

Aktif edilmiş zincir uç mekanizmasıyla ilişkili bir dezavantaj, polimer zincirinin, gösterildiği gibi siklik oligomerlerin (dioksanlar) oluşumuna yol açan, yalnızca monomerle değil, aynı zamanda polimer ana zincirinin hetero-atomlarıyla da reaksiyona giren oldukça reaktif uç gruplara sahip olmasıdır. Şekil 2.5'te, bu, istenenden daha küçük moleküler kütleye sahip bir polimer ile sonuçlanır.



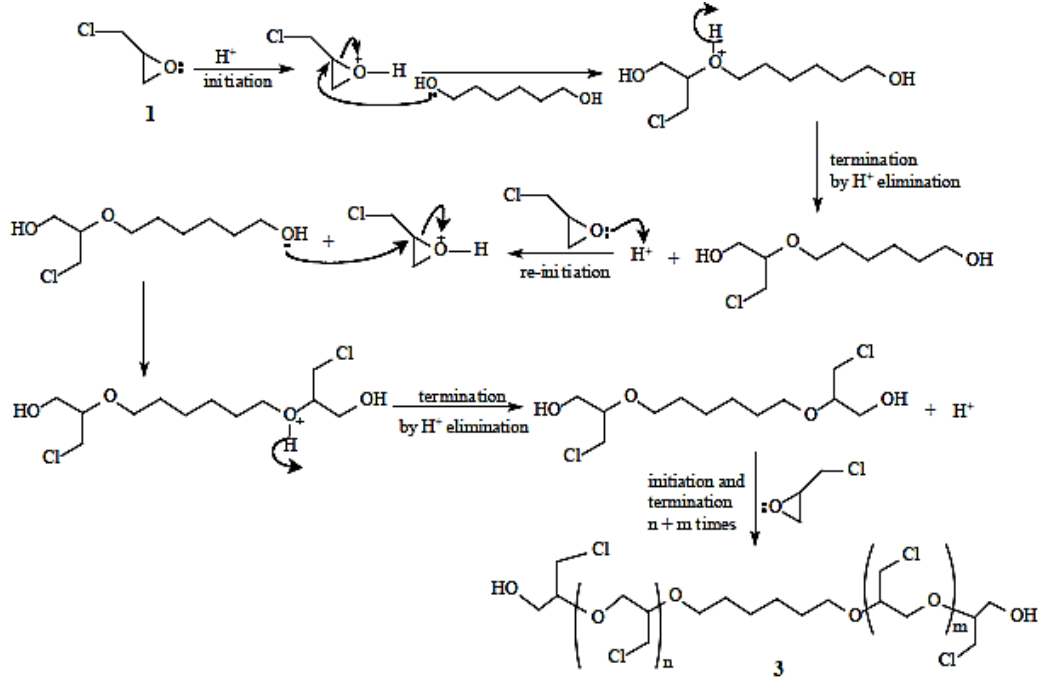
**Şekil 2.5** Büyüyen poliepioklorohidridinden (3) dioksan türevlerinin (4) eliminasyonu

Mekanizma, reaksiyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak hızlanır. Siklik oligomer oluşumunu azaltmak için, reaksiyon başlamadan bir sonlandırma maddesi yerine yardımcı başlatıcı veya zincir transfer maddesi (Goethals, 1989) olarak su, alkol veya diol gibi bir protik bileşik gereklidir. Şekil 2.6 'da gösterildiği gibi  $BF_3$  gibi Lewis asitleri ile etkileşime girer (Francis, 1998). Şekil 2.6 'da ki tepkimede gösterildiği gibi oksanyum iyonu (aktifleştirilmiş monomer) (2) ve monomerin (1) protonasyonu bir ikincil yapı üretir (Francis, 1995).



**Şekil 2.6** BF<sub>3</sub> gibi Lewis asitleri ile etkileşimi

Aktif edilmiş monomer ayrıca diol molekülü ile reaksiyona girerek hidroksi sonlandırılmış makromonomerler oluşturur; bu monomerler de aktive edilmiş monomer ile reaksiyona girerek hidroksi uç gruplarına sahip yüksek moleküler ağırlıklı poliepiklorohidrin (PECH) oluşmasına neden olur. Bu mekanizma, aktif monomer mekanizması olarak adlandırılır ve Şekil 2.7'de gösterilmektedir. Bu mekanizmada, polimerin büyüme noktası, dialkol üzerindeki her ayrı epiklorohidrin saldırısından sonra sona erer. Bu iki mekanizma aynı anda bulunabilir ve zincir büyümesine katkıları oksiran monomer yapısına ve polimerizasyon koşullarına bağlıdır. Epiklorohidrinin dialkole oranla miktarının düşük tutulduğunda, koşullar aktive edilmiş monomer mekanizmasıyla zincir büyümesini destekler. Oluşan ürünün ortalama moleküler ağırlığı (M<sub>n</sub>), reaksiyon sırasında alınan epiklorohidrinin kullanılan diole oranı ile kontrol edilebilir.



**Şekil 2.7** Aktif monomer mekanizmasına göre epiklorohidrinin (1) kationik halka açma polimerizasyonu

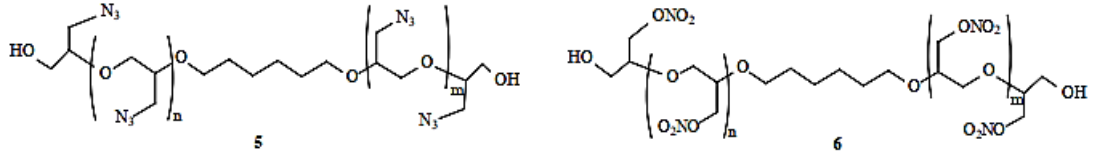
### 2.1.2 Poliepioklorohidrinin Endüstriyel Uygulaması

1960'larda Robert Bruce Merrifield polimerlerin reaktif molekül olarak kullanılmasının keşfinden bu yana, işlevselleştirilmiş polimerlerin kullanılması için organik sentez ve ilgili kimyasal alanlarda yaygın bir uygulama bulmuştur (Merrifield, 1963). Son yıllarda itici gaz ve patlayıcı bileşimlerinde bağlayıcı olarak kullanımı için polimerlerin sentezi ve karakterizasyonunda önemli bir çaba sarf edilmiştir. Enerjik bir polimer, kimyasal enerji açısından zengin bir fonksiyonel grup nitro, azido ve nitro parçaları taşıyan bir makromolekül olarak tanımlanabilir. Bugüne kadar, yalnızca birkaç sınıf enerjik bağlayıcının, patlayıcı ve itici gaz endüstrisinde yaygın kullanım için aday yapan, kabul edilebilir özelliklerin ve kolay sentezlerin gerekli kombinasyonuna sahip olduğu gösterilmiştir (Francis, 2003).

Poliepioklorohidrinin polimer yan zincirinde bir aktif grubun varlığı, bu polimerin patlayıcı ve itici gaz camiasında yaygın olarak kullanılması için önemli bir olasılık sunar.

Şekil 2.8'de verildiği gibi hidroksi uçlu poliepioklorohidrin (PECH), glisidil azid polimeri (GAP, 5) (Frankel ve Flanagan, 1981) ve glisidil nitrat polimeri (PolyGLYN, 6) üretmek için başlangıç malzemesi olarak kullanılır (Manser, 1983).

GAP ve PolyGLYN prepolimerleri, katı roket itici gazlarının yüksek enerjili polimerik bağlayıcılar ve performans artırıcı katkı maddeleri olarak kullanılmak üzere geliştirilmiştir. (Bu polimerlere dayalı katı yakıtlar, çevre dostu oksitleyicilerle kombinasyon halinde çevre dostu olup hidroksi sonlandırılmış polibütadien ve amonyum perklorat bazlı geleneksel itici gazlarla kullanıldığında elde edilenden daha spesifik olur.)



**Şekil 2.8** Poliepioklorohidrinin (3) daha enerjik türevlerinin örnekleri, yani poli glisidil azid (PGA, 5) ve poli glisidil nitrat (PolyGLYN, 6)

Poliepioklorohirin polimerleri diamin, üre ve amonyum tuzları gibi çeşitli reaktiflerle doymuştur. İyi yağ, alev ve eskime direncine sahiptir. Epiklorohidrinin homopolimerleri güçlü kauçuklardır, yani doğal kauçuğa benzerler. Ayrıca alev geciktiricidirler, ısıl yaşlanmaya karşı dirençlidirler ve daha düşük hava geçirgenliğine sahiptirler. Buna karşılık, epiklorohidrin ve etilen oksitin 1:1 kopolimerleri, düşük sıcaklıkta esneklik açısından üstündür ve kimyasal olarak inerttir, örn. yağ bozulmasına karşı dirençlidirler. Bu benzersiz özellikler nedeniyle poliepioklorohidrin kauçuğu, tel ve kablo kılıflarında, hortum ve bant malzemesinde, paketleme malzemesinde ve mekanik ürünlerde conta olarak geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Poliepioklorohidrin çatı kaplama membranı, fabrikada üretilmiş bir epiklorohidrin ve etilen oksit kopolimeridir. Hidrokarbonlara, aromatik çözücülere, grese ve yağa karşı direncin artırılmasının bir tasarım kriteri olduğu yeni tek katlı çatı konstrüksiyonu ve yeniden çatı uygulamaları için kullanılabilir.

### 2.1.3 Poliepioklorohidrinin İşlevselleştirilmesi

İşlevselleştirilmiş polimerlerin kimyasal modifikasyonla hazırlanması yaygın olarak kullanılan önemli bir tekniktir.

Endüstriyel olarak çeşitli teknolojik uygulamalarda polimerlerin özelliklerini değiştirmek için ve polimer destekli kimya alanında kimyasal olarak reaktif polimerler hazırlamak için (Fettes, 1964), Polimerlere kimyasal modifikasyon işlemlerinin uygulanması (Frechet, 1977), doğrudan polimerizasyonla hazırlanamayan yeni

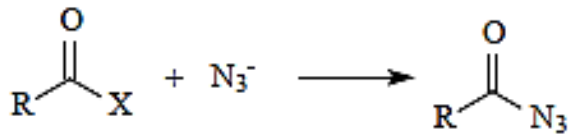
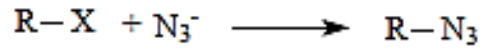
polimer sınıflarının oluşturulmasını mümkün kılar. Bir kimyasal modifikasyon işlemi ayrıca, ticari polimerlerin yapısını ve fiziksel özelliklerini, onları belirli uygulamalara uygun hale getirmek için değiştirmeyi mümkün kılar.

Bir polimer zincirine bağlı fonksiyonel bir grup, makromoleküler ortamı nedeniyle küçük bir molekül üzerindeki benzer bir gruptan oldukça farklı bir reaktiviteye sahip olabilir. (Loan, 1979) Bu nedenle, tatmin edici yüksek verimli dönüşüme ulaşmak için daha şiddetli reaksiyon koşulları gerekebilir. Yeni bir reaktif polimerin tasarımı, sentezini etkileyen önemli faktörler dikkate alınarak planlanmalıdır (Ceresa, 1978). Bu planlama aşağıda verilenleri içerir:

- Polimerin fonksiyonel hale gelmesi veya devam eden reaksiyonlar sırasında tabi tutulması gereken solvent ve reaktiflerin tipi
- Fiziksel biçimine, çapraz bağlanma yoğunluğuna, zincir bölümlerinin esnekliğine ve yer değiştirme derecesine bağlı olan polimerin kimyasal davranışı.

Bu çalışma için, poliepioklorohidrinin (PECH) oldukça reaktif olan ve diğer işlevselliklerle reaksiyona girmek için daha az enerji gerektiren bazı polimerik türevlerine kimyasal modifikasyonları incelenmiştir. Özellikle azid (-N<sub>3</sub>), amin (-NH<sub>2</sub>), izosiyanat (-NCO) ve hidroksi (-OH) gruplarıyla türevlendirilmiş epiklorohidrin polimerleri gereklidir. Bu nedenle, alkil azidleri, alkil izosiyanatları, alkil aminleri ve alkil alkollerini sentezlemek için kullanılan genel tekniklerin kısaca tartışılması uygun görülmüştür.

### 2.1.3.1 Azid Oluşumu



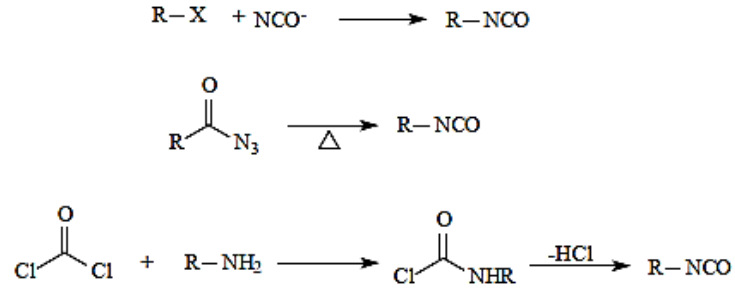
**Şekil 2.9** Alkil ve açıl halojenürlerden azidlerin oluşumu

Alkil ve asil azidlerin hazırlanması, alkil ve açıl halojenürlerin bir faz transfer katalizörü varlığında (Nakajima, 1978) veya ultrason etkisi altında azid anyonu



(Scriven,1988) ile işlenmesiyle gerçekleştirilebilir (March, 1992). Üçüncül alkil halojenürlerin, CS<sub>2</sub>'de (Miller, 1975) ZnCl<sub>2</sub> varlığında NaN<sub>3</sub> ile işlenmesi, üçüncül alkil azidler elde etmek için kullanılabilir. Tersiyer alkil azidler, CF<sub>3</sub>COOH varlığında NaN<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> ile veya BF<sub>3</sub> (Adam, 1985) varlığında HN<sub>3</sub> ile tersiyer alkil alkollerden de hazırlanabilir.

### 2.1.3.2 İzosiyanat Oluşumu

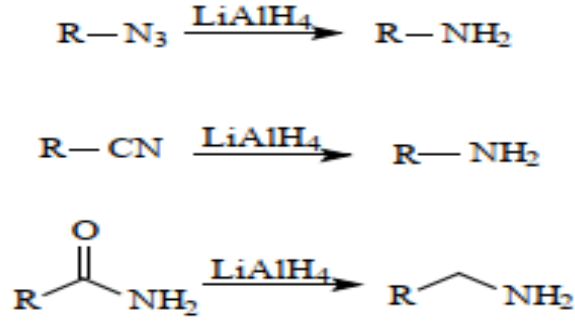


**Şekil 2.10** Alkil halojenürler, açıl halojenürler ve amidlerden izosiyanat oluşumu

İzosiyanat içeren bileşiklerin sentezlenmesinde izosiyanatlar ya bir alkil halojenürün izosiyanat iyonuyla (March, 1992) yer değiştirme reaksiyonuyla açıl azidlerden (March, 1992) Curtius yeniden düzenlemesiyle ya da fosgenin birincil alkil veya aromatik aminler arasındaki reaksiyonla elde edilen kloroformamidler (ClCONHR) yoluyla üretilebilir. Kloroformamidlerin kullanımı, izosiyanatların sentezi için en yaygın ve çok yönlü yöntemdir.

Birincil alkil halojenürler, sodyum nitrosiyanamid (NaN<sub>2</sub>CNNO<sub>2</sub>) ve m-kloroperbenzoik asit kullanılarak izosiyanatlara dönüştürülmüştür. Curtius düzenlemesi, bir -R grubunun C=O karbonundan komşu azota göçünü ve aynı anda ayrılan bir grubun kaybını içerir; bu reaksiyon, sistemde su yoksa genellikle izosiyanatların iyi verimli olmasını sağlar. Curtius düzenlemesi çok genel bir reaksiyondur ve alifatik, aromatik, heterosiklik ve doymamış gibi herhangi bir azide uygulanabilir.

### 2.1.3.3 Amin Oluşumu



Şekil 2.11 Azidlerin, nitrillerin ve amidlerin aminlere indirgenmesi

Amitler  $\text{LiAlH}_4$  ile veya katalitik hidrojenasyon ile aminlere indirgenebilir, (March, 1992) ancak ikincisi için genellikle yüksek sıcaklıklar ve basınç gerekir (Corey, 1975).  $\text{LiAlH}_4$  ile bile reaksiyon, diğer birçok fonksiyonel grubun indirgenmesinden daha zordur ve diğer gruplar, genellikle, sistemin işleyişini bozmadan indirgenebilir (March, 1992).

Diğer indirgeyici ajanlar, 1-propanol içinde borhidrür değişim reçinesi (BER) (Kabalka, 1990),  $\text{NaBH}_4$  (Satoh, 1969), boran ve sodyum içerir. (Brown, 1982).

### 2.2 Poli (Etilen Glikol) (PEG)

Poli(etilen glikol) türevleri, farklı moleküler ağırlıklara sahip doğrusal veya dallı nötr polieterlerdir. Suda veya birçok organik çözücüde çözünür ve mükemmel biyolojik özelliklere sahiptir (Hutanu, 2014). Kimyasal yapısı çok basit bir molekül gibi görünse de biyoteknoloji ve biyomedikal uygulamalarda büyük ilgi görmüştür. Biyolojik maddelerle uyumlu, toksik olmayan, yüksek konsantrasyonlarda hücre bağlanmasını sağlayabilen, metal katyonları ile kompleks oluşturabilen maddelerdir (Sheftel, 2000). Kimyasal modifikasyon ve diğer moleküllere ve yüzeylere bağlanma için uygundur. (Kukula, 2002) Diğer moleküllerle etkileşimleri büyük kimyasal değişimlere neden olmazken çözünürlüklerini ve boyutlarını değiştirir (Bailey, 1991). Erime noktası yaklaşık  $67^\circ\text{C}$ 'dir, ancak molekül ağırlığı ile doğru orantılı olarak değişir.

Birkaç yüz ile 20000 arasında molekül ağırlığına sahip olanlar biyomedikal ve biyoteknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır (Józefczak, 2012). Poli(etilen glikol) sentezinde monometil eter kullanılarak yapılan polimerizasyonlardan elde edilen

ürünlerin moleküler ağırlık dağılımları, poli(etilen glikol) kullanılarak yapılan polimerizasyonlardan elde edilenlerden daha geniştir (Dust, 1990). Poli(etilen glikol), sadece sudaki çözünürlüğü değil, aynı zamanda toluen ve metilen klorür gibi birçok organik çözücüdeki çözünürlüğü ile de ilginç özelliklere sahiptir. Bu nedenle, poli(etilen glikol) genellikle amfifilik özelliklere sahip olarak tanımlanır. Poli(metilen oksit), poli(propilen oksit) ve izomerik poliasetaldehit gibi benzer malzemeler suda çözünmez. Ayrıca hekzan ve benzeri alifatik hidrokarbonlarda etil eter ve etilen glikol gibi yapısal olarak poli(etilen glikole) benzer çözücülerde çözünmez.

Poli(etilen glikol)'ün bir başka ilginç özelliği de suda yaklaşık 100°C 'lik bir bulutlanma noktasına sahip olmasıdır. Bu sıcaklığın üzerinde çözünmezlik gözlenir ve iki ayrı faz oluşur. Bulutlanma noktası değerleri, poli(etilen glikol) türevinin moleküler ağırlığına, konsantrasyonuna ve pH'ına bağlıdır (Förster, 1998). Poli(etilen glikol), çözünürlük özelliklerinden dolayı çeşitli blok/aşı kopolimerleri veya polimer karışımları oluşturmak için kullanılabilir.

Amfifilik aşı kopolimerleri benzersiz zincir yapıları ve çeşitli fiziksel özellikleri nedeniyle güncel araştırma konularından biridir (Balcı, 2010). PEG, amfifilik kopolimerlerin üretiminde hidrofilik bir blok olarak kullanılır. Ayrıca, elastomerik iplikler gibi poliüretanların esnekliğini arttırmak için sürfaktanların sentezinde birçok farmasötik malzeme için yardımcı madde olarak kullanılır. PEG aşı kopolimerlerinin farklı yöntemler kullanılarak yeni biyomalzemeler verdiği bildirilmiştir (Bogdanov, 1998).

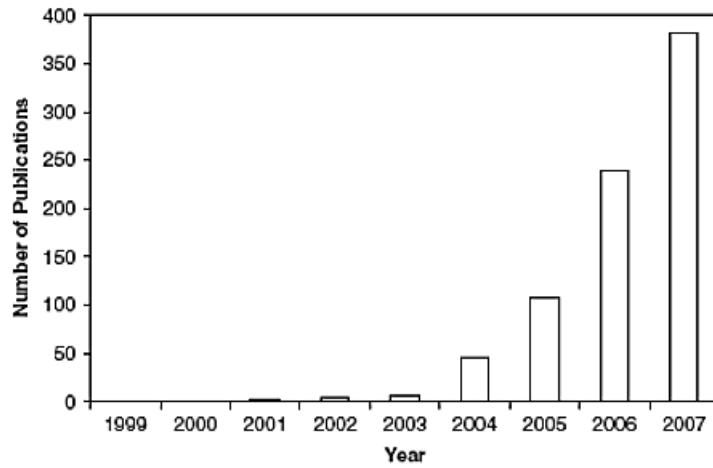
## **2.3 “Click” Kimyası**

### **2.3.1 “Click” Kimyasının Gelişimi**

İlk olarak 1999'da Amerikan Kimya Derneği'nin Toplantısında Dr. Barry Sharpless'ın grubu tarafından sunulan click kimya (CC), benzer araştırmaların çoğalmasıyla güncel bir konu haline geldi (Christopher, 2008). Click kimyasının temeli atıldığından bu yana, bu hassas kimyasal yaklaşımın uygulamalarını açıklayan araştırmalarda bir patlama oldu. Çeşitli uygulama alanlarında ilginç içerikleri olan 'click' kimyasının sonuçları, önümüzdeki birkaç yıl içinde büyük makalelerde ortaya çıkacaktır. Çalışma yapacak kişileri sübjektif, spesifik incelemelere ve daha detaylı bilgilere yönlendirilmektedir (Moses ve Moorhouse, 2007). SciFinder Scholar'da yapılan bir literatür araştırması, "click" kimyası veya "click" reaksiyonları anahtar

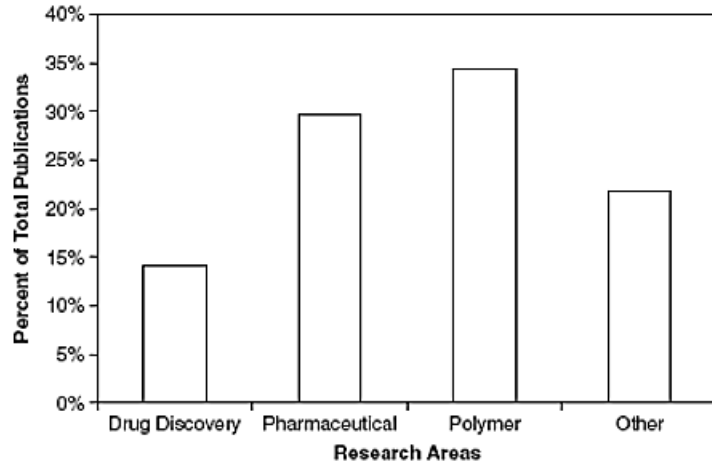
kelimelerini içeren makaleler, ön yazılar, özetler, patentler ve makaleler dahil olmak üzere toplam 788 yayın ortaya çıkardı. Şekil 2.12'de görülebileceği gibi, bu alandaki yayınların sayısı yıllar içinde önemli ölçüde artmıştır (Christopher, 2008).

Kromatografik yöntemleri kullanmadan ayıran ve zararsız yan ürünler üreten stereospesifik bir reaksiyon olarak tanımlandı. Gereken karakteristik adımlar, basit reaksiyon koşulları (ideal olarak adımlar su ve oksijen içermemelidir), başlangıç malzemeleri, reaktanların hazır mevcudiyetini ve solventlerin kullanımını içerir. Ürünlerin ayrılması, saflaştırma gerekiyorsa, damıtma veya kristalizasyon gibi kromatografik olmayan yöntemlerle saflaştırılmalı ve ürün fizyolojik koşullar altında kararlı olmalıdır.



**Şekil 2.12** “Click” kimyası içerikli yayınların yıllara göre artışı

Bu felsefi fikir, ilaç keşfi için çok çekici olsa da tıbbi kimyagerler bu alanda tereddütlü görünüyorlar. Şekil 2.13'te görüldüğü gibi, SciFinder Scholar tarafından belirlenen yayınlarda ilginç bir şekilde, polimer biliminde click reaksiyonlarının uygulanması hızla genişlemektedir ve hızlı bir başarı olarak kabul edilmektedir. Click kimyasının biyomedikal uygulamaları, özellikle farmakolojide büyük ilgi alanı olarak ortaya çıkmıştır (Christopher, 2008).



Şekil 2.13 “Click” kimyasının uygulama alanları

### 2.3.2 “Click” Kimyasının Felsefesi

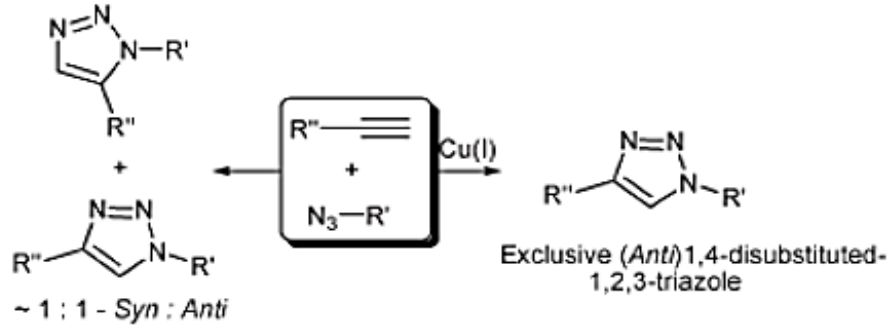
Doğadaki molekülleri incelerken, karbon-heteroatom bağlarının karbon-karbon bağlarına göre daha elverişli olduğunu görürüz. Örneğin, nükleik asitler, proteinler ve polisakkaritler, karbon-heteroatom bağlarıyla bağlanan yoğuşma polimerleridir. Benzer şekilde basit birimlerden büyük oligomerler oluşturma stratejisi, dikkate değer farklılıklar ve tekdüzelik ile tüm yapıları oluşturmanın doğal bir yolu olarak tanımlanabilir. Tüm proteinler, değişen heteroatom bağları ile bir arada tutulan 20 amino asitten oluşur.

"Click" kimyası tek bir cümleyle özetlenebilir: "Tüm araştırmalar, kolayca yapılabilecek moleküllerle sınırlandırılmalıdır." Çok güçlü başlangıç malzemelerine dayanan "click" kimyasının doğası gereği, kimyagerler tamamen tersine çevrilebilir karbonil bazlı yapılar elde etme konusunda doğal yeteneğe sahip değillerdir. Bu reaksiyonlar çok güvenilir ve seçici süreçlerdir ve kinetik kontrol ile yavaşlatılabilir.

Reaksiyonlar homojen olup geniş bir yelpazeye sahip ve yüksek verimde meydana gelir. Kromatografik adımlara ihtiyaç duymadan uzaklaştırılabilen az sayıda yan ürün üretir, gerçekleştirilmesi kolaydır, zararsız ve basittir. İdeal olarak, click kimyası için kullanılan reaktanlar ve malzemeler hazır olmalıdır. Alkan buharlarının parçalanması yoluyla petrokimya endüstrisinde kolayca bulunabilen veya doğadan kolayca elde edilebilen malzemeler, bu güçlü yaklaşımın faydalı bir tesadüf olduğunu göstermektedir (Moses ve Moorhouse, 2007).

### 2.3.3 “Click” Kimyasının Temeli

“Click” olarak sayılabilecek reaksiyonlar arasında, alkinlerin ve azidlerin 1,2,3-triazol oluşturmak için Huisgen 1,3-dipolar siklokatalıma (HDC) reaksiyonu, kesinlikle akla gelen ilk örnektir (Şekil 2.14). Reaksiyon koşulları, geniş fonksiyonel grup toleransı, fonksiyonel azidlerin ve alkinlerin kolay sentezi ve bunların kinetik stabilitesi, bu tamamlayıcı çiftleri özellikle çekici kılmaktadır. Ancak HDC, "click" kimyasının merkezinde yer alan bu reaksiyona katılan suyun ve Cu(I) katalizi altında azid-alkin eşleşmesinin etkili bir şekilde hızlanmasının yararlı etkilerinin yakın zamanda keşfedilmiş halidir.



**Şekil 2.14** HDC nin özel formu: Cu(I) katalizörlüğünde 1,4-triazolün özel bir şekli ile sonuçlanırken, termal olarak uyarıldığında 1,4-disubstitue triazol ve 1,5-disubstitue triazollerin hemen hemen 1:1 karışımı ile sonuçlanır.

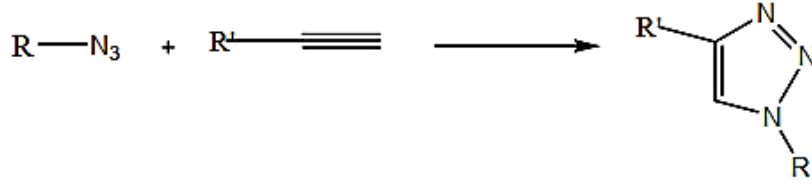
Bu yeni reaksiyon modeli, 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazol (anti-1,2,3-triazol) için seçicidir ve neredeyse tam dönüşümle ilerler ve grup koruması gerektirmez. Bu neredeyse tamamlanmış reaksiyon, "click" kimyası ile eşanlamlıdır ve genellikle "click" reaksiyonu şeklinde anılır. Bu güçlü bağlanma sürecinin son derece mükemmel olduğu kanıtlandı ve "click" kimyası kavramı idealden gerçeğe dönüştü (Moses ve Moorhouse, 2007).

### 2.3.4 “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

Daha önce bahsedildiği gibi, click kimyası son derece etkili, sade ve basit güçlü bir grup içerir. Bugüne kadar çok yönlü dört ana click reaksiyonu kategorisi tanımlanmıştır.

### 2.3.4.1 Halka Katılmaları

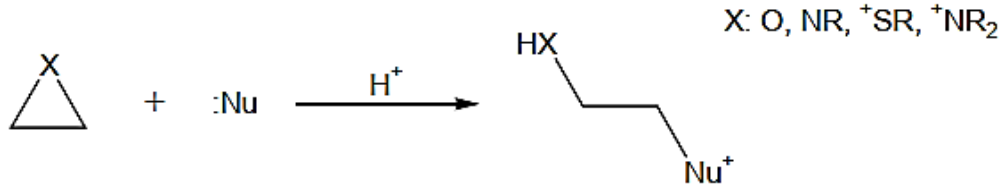
Esas olarak 1,3-dipolar halkalar olarak adlandırılırlar. (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu

### 2.3.4.2 Nükleofilik Halka Açılmaları

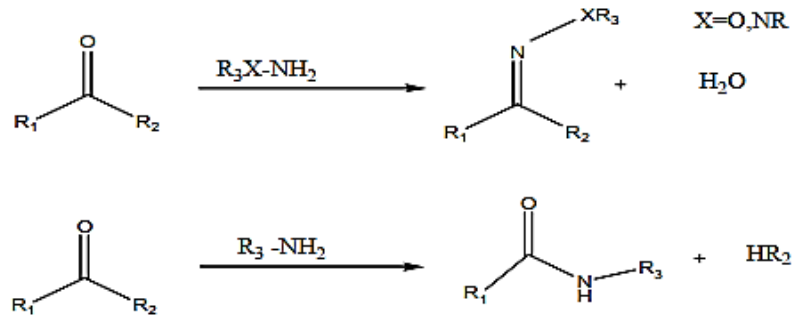
Siklik sülfatlar, epoksitler, aziridinler gibi açık gerimli heterosiklik elektrofiller olarak adlandırılırlar (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Nükleofilik halka açılması

### 2.3.4.3 Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası

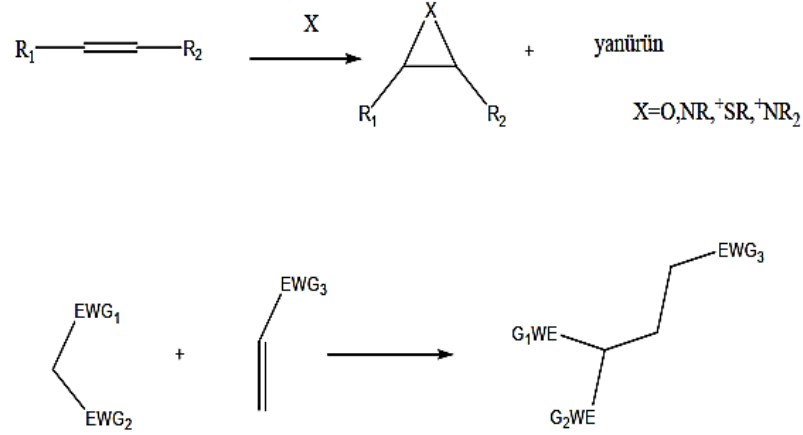
Örnekler arasında oksimler, aminler, hidrazonlar, tiyoüre ve üre oluşumu yer alır. Aldol tipi karbonil reaksiyonları genellikle düşük bir termodinamik itici güce sahiptir, bu nedenle reaksiyon süreleri daha uzundur ve yan ürünler oluştururlar. Bu nedenle, bu reaksiyonlar "click reaksiyonları" olarak kabul edilmez (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 Non-aldol karbonil kimyası

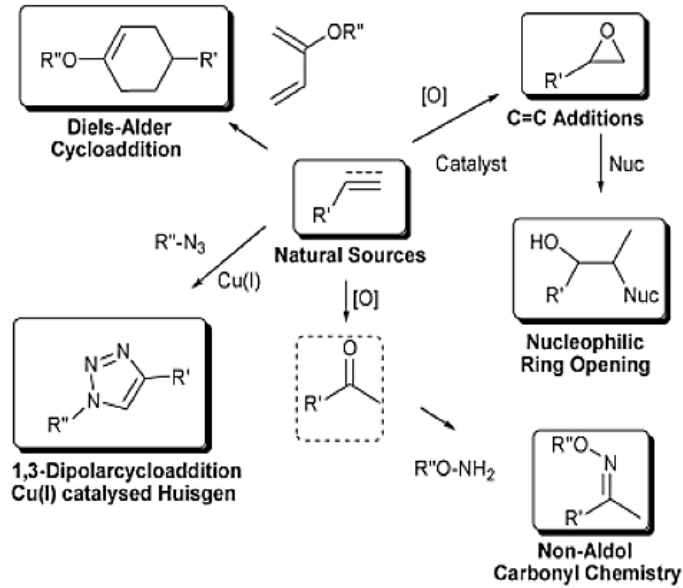
### 2.3.4.4 Karbon-Karbon Çoklu Bağına Katılma

Örnekler arasında epoksidasyon, aziridasyon, dehidroksilasyon, sülfonilhalojen katılması, nitrosilhalojen katılması, bazı Michael katılması yer alır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Karbon-Karbon çoklu bağına katılmalar

Bu dört ana sınıflandırmadan (Şekil 2.19), en yaygın olanı terminal alkinlerin ve azidlerin siklokatılmalarıdır, özellikle Cu(I) katalize edilmiş 1,2,3-triazollerin oluşturmak için Huisgen 1,3-dipolar siklokatılmalarıdır (HDC'ler). Bahsi geçen literatür taramalarında, bu "click" reaksiyonu, birkaç farklı araştırma alanında uygulamaları olan çok az sayıda yayın içermektedir (Christopher, 2008).



Şekil 2.19 "Click" statüsüne giren reaksiyonların toplu gösterimi

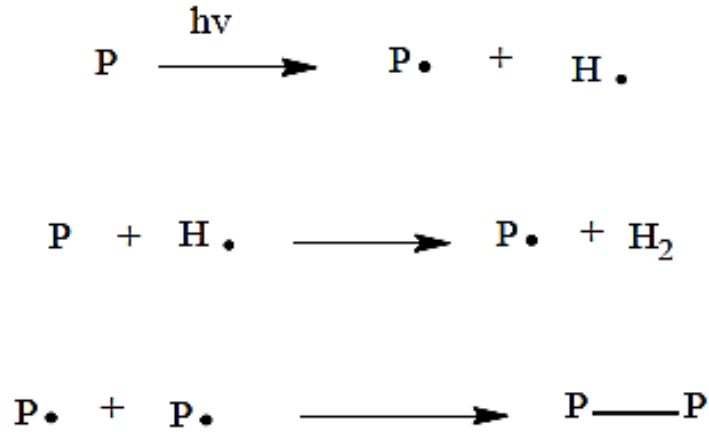


## 2.4. Çapraz Bağlama Metodları

Poliolenfinler birkaç farklı teknik kullanılarak çapraz bağlanabilir. Tüm yöntemler, radikal reaksiyonlarla ağ oluşturan polimer zincirleri arasında bağlar oluşturur. Zincirler arasındaki bağların sayısı çapraz bağ yoğunluğunu belirler ve malzemenin fiziksel özelliklerini belirlemede önemli bir faktördür. Poliolenfinleri çapraz bağlamak için en yaygın üç yöntemi radyasyon, peroksit ve silan su çapraz bağlanmadır. (Khonakdar ve ark., 2003a; Kawko, 2004; Khonakdar ve ark., 2006; Oliveira ve Costa, 2010; Sirisinha ve ark., 2010; Solmaz, 2016).

### 2.4.1 Radyasyon ile Çapraz Bağlama

Bu süreçte polimer, yüksek enerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Serbest radikalleri ortadan kaldırır ve çapraz bağlanmayı destekler. Çapraz bağlama mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.20 Radyasyon ile Çapraz Bağlanma Reaksiyonu

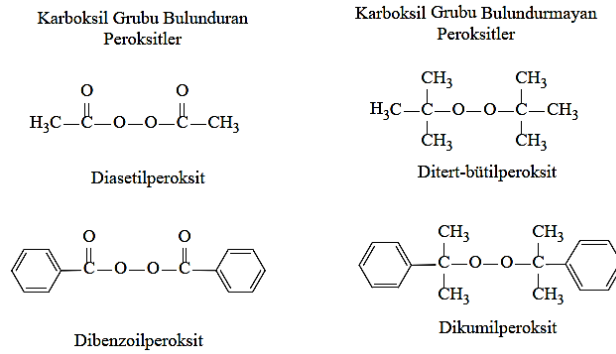
Radyasyon işlemi sırasında, ilk H radikali (H•) üretilir ve polimer zincirinden bir hidrojen atomu çıkarılır. Polimer radikalleri oluşur ve bu radikaller birleşerek çapraz bağlı polimerler oluşturabilirler (Gheysari, 2001; Kawko, 2004; Khonakdar, 2006). Poliolenfinlerin radyal çapraz bağlanması, özellikle yüksek sıcaklıklarda mekanik mukavemeti, ısı direncini ve mükemmel yalıtım özelliklerini geliştirir. Sonuç olarak, radyasyon ile çapraz bağlama polimere özel özellikler kazandırır. Bu tür radyasyonla üretilen çapraz bağlı polimerler, kristalin erime noktasının üzerinde çözünmez ve esnektir. Bu özellikler, tel ve kablo endüstrisinde, özellikle nükleer enerji santrali kontrol kablolarında, kauçuk halka bileşikleri gibi uygulamalarda ısıyla

büzüşen malzemeler üretmek için kullanılır (Gheysari, 2001; Khonakdar, 2006). Radyasyon ile çapraz bağlama, öncelikle polietilen üretiminde ve daha az ölçüde polivinil klorür yalıtımında kullanılır. Işınlama, klorosülfon polietilen, poliviniliden florür, etilen-propilen-dien terpolimerleri ve etilen-tetrafloroetilen kopolimerlerinden küçük miktarlarda yalıtım malzemeleri üretmek için kullanılabilir (Kawko, 2004).

#### 2.4.2 Peroksit ile Çapraz Bağlama

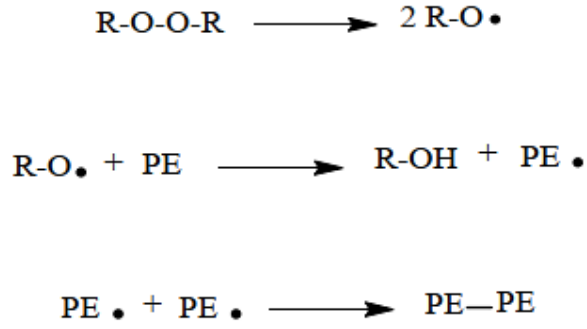
Peroksitler, bağlanmak için serbest radikaller oluşturan ısıyla aktive olan kimyasallardır. İki kategoriye ayrılabilirler; organik peroksitler ve inorganik peroksitler.

Kullanılan peroksitlerin çoğu oksijen-oksijen (O-O) bağına sahip organik peroksitlerdir. Genellikle üçüncül karbon atomlarının peroksitleri kullanılır. Birincil ve ikincil karbon atomlarına bağlı peroksitler daha az kararlıdır (Çavuşoğlu, 2003; Khonakdar, 2003b; Kavko, 2004). Şekil 2.21, çapraz bağlanma için yeterli stabiliteye sahip iki organik peroksit grubunu göstermektedir.



Şekil 2.21 Organik peroksit örnekleri

Peroksitler, ayrışma sıcaklıklarının üzerinde ısıtıldıklarında bir oksijen radikali kaynağı oluştururlar. Bu oksijen radikalleri, polimer omurgasından hidrojen atomlarını uzaklaştırma yeteneğine sahiptir, böylece serbest radikaller merkezlerini polimerlere aktarır. Sonuç olarak, bu radikaller farklı zincirlerdeki karbon-karbon çapraz bağlarından sorumludur. Polietilenin çapraz bağlanması için en yaygın yöntem, reçineye eklenen peroksit çapraz bağlama maddelerinin kullanılmasıdır. Polietilen ve peroksitin çapraz bağlanma mekanizmaları, Şekil 2.22'ye göre üç adımda gösterilebilir. (Smedberg, 1997; Moad, 1999; Kawko, 2004; Koltuksuz, 2015).



**Şekil 2.22** Polietilenin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizmaları

İlk adım, serbest radikaller üretmek için peroksiti parçalamaktır. Polimer zincirlerinden hidrojen atomlarını çıkarabilen bu radikaller, kararlı peroksit ayrışma ürünleri ve polimer radikalleri oluşturabilir. Bu polimer radikalleri, kararlı C-C çapraz bağları oluşturmak için birleşir. Peroksit çapraz bağlama tekniği, basit ve hızlı bir yüksek sıcaklıkta çapraz bağlama yöntemidir (Smedberg, 1997). Bununla birlikte, çapraz bağlanma reaksiyonunun, oksijene duyarlılık, düşük sıcaklıklarda uzun çapraz bağlanma süreleri, erken sertleşme riski ve yüksek üretim maliyetleri gibi çeşitli dezavantajları vardır (Kawko, 2004).

#### 2.4.3 Silan ve Su ile Çapraz Bağlanma

Sulu silan çapraz bağlama işlemleri genellikle bir aşılama ve çapraz bağlama adımından oluşur. Aşılama her hangi bir geleneksel yöntemle gerçekleştirilebilir. Yaygın olarak kullanılan silan bileşikleri, polimer omurgasına aşılama izin veren doymamış vinil grupları içerir. Tercih edilen silanlar, viniltrimetoksisilan (VTMS) ve viniltrioksitan (VTES) gibi doymamış alkoksitanlardır (Shieh, 1998). Düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE) sulu çapraz bağlanması çalışmasında, VTES'in etoksi gruplarının çapraz bağlama sırasında VTMS'nin metoksi gruplarından daha düşük reaktivite sergilediğini gösterdi (Shieh, 1998a). Silanın polimer omurgası üzerine aşılması, her hangi bir geleneksel yöntemle, genellikle peroksitler ve azo bileşikleri veya iyonlaştırıcı radyasyon gibi serbest radikal başlatıcılarla reaksiyon yoluyla gerçekleştirilebilir. Organik başlangıçlar sıklıkla tavsiye edilir. Örnek olarak dikumil peroksit, di-tert-bütül peroksit, t-bütül perbenzoat veya benzoil peroksittir (Spencer, 2003; Kawko, 2004; Sirisinha, 2010; Sibeko, 2012; Hameed, 2012).



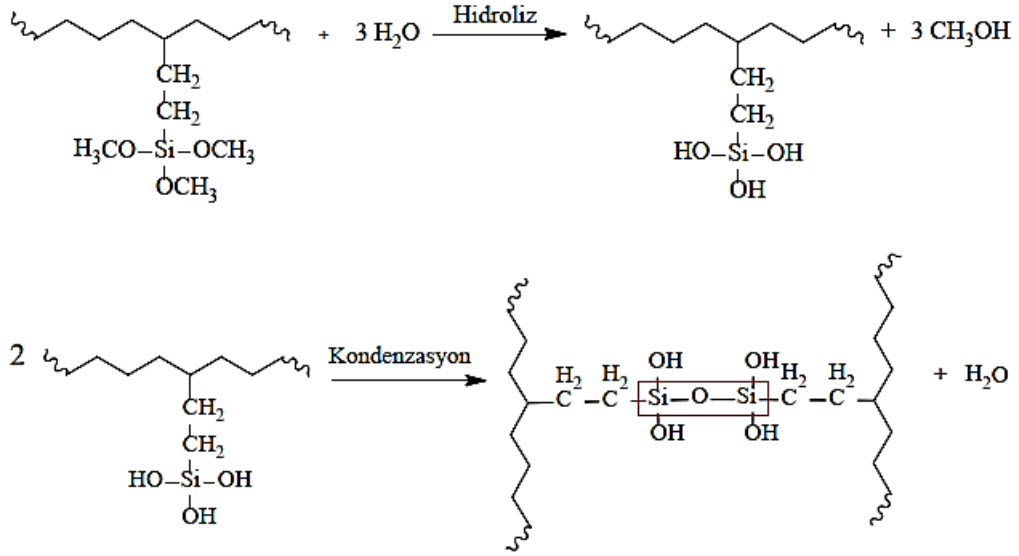
**Çizelge 2.3 Bazı Ticari Peroksitlerin Yarılanma Süresi**

Kimyasal Adı	Yarılanma Süresi Sıcaklığı (°C)	
	1 saat	10 saat
Dibenzoil peroksit	91	72
Dikumil peroksit	135	114
2,3-Dimetil-2,3-difenilbütan	247	224
tert-Bütil hidroperoksit	193	169
Kumil hidroperoksit	166	140
Dİ(tert-bütil)peroksit	144	123

Peroksitlerin termal ayrışması, genellikle çeşitli ürünlere yol açan birinci dereceden bir reaksiyondur. Peroksitlerin termal ayrışma hızı, basınç, viskozite, peroksidin fiziksel durumu, peroksit konsantrasyonu, solvent polaritesi, peroksit tipi ve sıcaklık gibi birçok faktörden etkilenir. Katı peroksitler genellikle katı halde çözelti halinde olduğundan çok daha kararlıdır. Pek çok peroksit, peroksit konsantrasyonu arttıkça konsantre radikal aracılı ayrışma reaksiyonlarına girer. Bu indüklenen ayrışma reaksiyonları, ayrışma hızını arttırır. Artan polariteye veya polarize edilebilirliğe sahip solventler ayrıca ayrışma oranını da arttırır. Dikumil peroksit (DCP), normal işleme sıcaklıklarında iyi bozunma hızı nedeniyle polimerler için popüler bir seçimdir (Shieh, 2001).

#### **2.4.3.2 Su ile Çapraz Bağlama İşlemi**

Bir aşılı silan polimerinin çapraz bağlanmasının amacı, hidrolize olabilen alkoksi gruplarında hidrolizinden sonra nem ile oluşan hidroksil gruplarını yoğunlaştırarak kararlı siloksan bağları (Si-O-Si) oluşturmaktır (Kositchaiyong, 2008). Polietilenin silan-su çapraz bağlanma mekanizmaları Şekil 2.24'te gösterilmiştir.



**Şekil 2.24** Polietilenin silan-su çapraz bağlanmasının mekanizmaları

Su ve silan arasında çapraz bağlanma sürecini etkileyen faktörler arasında silan aşılama derecesi, numune morfolojisi ve kalınlığı, çapraz bağlanma sıcaklığı ve süresi ve bir katalizörün varlığı yer alır (Ciuprina, 2001).

#### 2.4.3.3 Silan Aşılamanın Kapsamı

Silan aşılama reaksiyonunun derecesi, elde edilebilecek en yüksek jel konsantrasyonuna ulaşmada önemli bir faktördür (Kawko, 2004). Silan aşılı düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE) su ile çapraz bağlanma reaksiyonlarını araştırılmış ve silan aşılamanın çapraz bağlanma derecesini arttırdığı bulunmuştur (Shieh, 1998b; Sirisinha, 2010). Başka bir çalışmada, başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) kullanılarak sıcak suda polipropilenin (PP) doymamış silanlarla çapraz bağlanması gerçekleştirilmiş ve artan silan konsantrasyonuyla (derece aşılama) çapraz bağlanmış PP'nin jel içeriğinin arttığı gözlemlenmiştir (Huang, 2000). Silan aşılama derecesi, reaksiyon sıcaklığına, süresine, aşılama reaksiyonunda kullanılan komonomere, başlatıcıya ve silanın miktarına bağlıdır. Başlatıcı konsantrasyonunun aşılama derecesi üzerindeki etkisini araştıran çalışmalar, silan-polimer silan aşılama reaksiyonunun sıcaklığının peroksit miktarı ile arttığını göstermiştir (Shieh, 1998a; Shieh, 1998b).

Başka bir çalışma, polipropilenin (PP) viniltrioksosilanla (VTES) başlatıcı olarak dikünil peroksit (DCP) kullanılarak serbest radikal muamelesiyle çapraz bağlanmasını araştırmış ve sabit bir DCP konsantrasyonunda artan silan içeriği ile aşılama derecesinin arttığını bulmuştur (Nachtigall, 1999).

Sinerjistik komonomer, zincirin sonlandırılması ve çapraz bağlanma gibi istenmeyen süreçleri önlerken, silan peroksitle başlatılan aşılamaı etkileyerek aşılama etkinliğini artırabilir. Birçok çalışma, aşılamaı ajan olarak maleik anhidrit (MA) veya glisidil metakrilat kullanmıştır.

Poli(etilen-ko-vinil asetat) aşılama modifikasyonu üzerindeki etkisi VTES ile araştırıldı ve MA'nın hem silan aşılamaı hem de peroksit kaynaklı çapraz bağlanmayı inhibe ettiği bulundu. Optimum verimliliği 0,2 mol vinil silandır (Parent, 2000).

#### 2.4.4 Çapraz Bağlanma Sıcaklığı ve Süresi

Bazı çalışmalar çapraz bağlanma derecesinin, çapraz bağlanma sıcaklığına ve süresine bağlı olduğunu göstermiştir (Kawko, 2004). Aşağıda gösterilen Arrhenius denklemi kullanılarak, çapraz bağlanma sıcaklığı arttıkça çapraz bağlanma derecesinin ve çapraz bağlanma hızının arttığı gösterilmiştir.

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

"A" Arrhenius sabitidir, "T" mutlak sıcaklıktır, "R" gaz sabitidir ve "Ea" çapraz bağlanması için gerekli olan toplam aktivasyon enerjisidir. Sıcaklığı arttırdıkça yüksek bir çapraz bağlanma oranının elde edilebildiği denklemden görülebilir. Bununla birlikte, silan aşılama polimerin çapraz bağlanması, ürün imal edildikten sonra işlenir, bu nedenle çapraz bağlama sürecinde kullanılan sıcaklık, nihai ürünün deformasyonunu önlemek için söz konusu polimerin erime sıcaklığının altında sınırlandırılır (Kawko, 2004; Kositchaiyong, 2008).

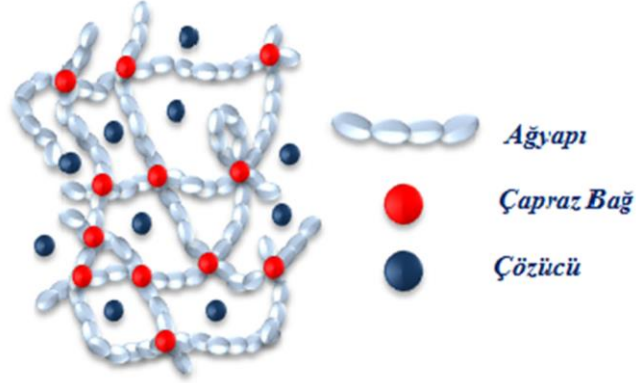
Çapraz bağlanma sıcaklığı, çapraz bağlanma derecesi üzerindeki etkisi oldukça karmaşıktır; çünkü sıcaklık sadece kristalin bileşenin konsantrasyonunu ve dolayısıyla suyun difüzyonunu değil, hidroliz ve yoğunlaşma oranını da etkiler.

#### 2.5 Polimerik Jeller

Hidrojeller, hidrofilik bir polimer ağı ve ağ içindeki bir çözücünden (su veya sulu çözelti) oluşan iki fazlı bir sistem olarak tanımlanabilir (Shibayama, 1993). Polimer ağ, çözücünün jelden dışarı sızmasını engeller ve aynı zamanda çözücü ağının kırılmamasını sağlar. Günümüzde polimer hidrojeller üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Amiya, 1987).

Araştırmacıların hidrojel sistemlerine olan ilgileri, bu sistemlerin yüksek su emme kapasitelerine sahip olmaları, dış uyaranlardan ani hacim değişimleri

yaşamaları, biyolojik sistemlerle benzerlikleri olması ve bunun sonucunda uyumluluğu gözlemlemek ve anlamak için model sistemler olarak oluşturulmalarında yatmaktadır.



**Şekil 2.25** Polimerik jel ağ yapısının şematik gösterimi

Hidrojellerin en önemli özellikleri çözücülerde şişmeleri ve elastik olmalarıdır. Hidrojelin gövdesini oluşturan polimer ağ çözücüde çözünmez ancak çapraz bağlanma nedeniyle şişer. Bilindiği üzere lineer polimerlerin çözünürlükleri polimerlerin en önemli özelliklerinden biridir. Şişme ayrıca bir polimer ağının, yani bir jelin karakteristiğidir. Hem şişme hem de elastikiyet, jellerin çapraz bağlı yapısından kaynaklanmaktadır. Jellerin şişmesi yapılarına ve buldukları ortama göre değişir. Bu durum genellikle endüstride kullanılan jellerin uygulama alanını belirlemektedir. Jellerin mekanik özellikleri büyük ölçüde çapraz bağ yoğunluğu ile belirlenir. Jele kuvvet uygulandığında jel deforme olur. Visko elastik jellere elastik deformasyon uygulandığında, elastik özelliklerinden dolayı kuvvet kaldırıldığında orijinal şekillerine geri dönerler. Hidrojellerin bir parçası olan DNA hidrojelleri, tüm canlı hücrelerin ana soylarında genetik bilgi taşıyan deoksiribonükleik asit (DNA) molekülleri ile elde edilir. Bu hidrojeller, çapraz bağlı DNA zincirlerinden oluşan ve sulu çözeltilerde şişmiş bir ağ olarak tanımlanabilir (Okay, 2011). Bu tür yumuşak malzemeler, küreden küreye transfer, biyoyumluluk, seçici bağlanma ve moleküler tanıma gibi DNA'nın karakteristik özelliklerinden yararlanmak için iyi adaylardır.

DNA hidrojelleri, sulu çözeltilerdeki aseton, inorganik tuz, poliamin, katyonik polimer, poli(etilen glikol) veya sürfaktan gibi dış uyaranlara bağlı olarak büyük hacim değişiklikleri gösterirler, yani uyaranlara duyarlı kabul edilebilirler. Hidrojeller (Topuz, 2009). Flory'ye göre polimer jeller yapısal özelliklerine göre kimyasal ve



fiziksel olmak üzere iki gruba ayrılır. Kovalent bağlarla bağlanan polimer zincirlerinin oluşturduğu çözünmeyen ağ yapıları kimyasal jeller olarak tanımlanırken, fiziksel etkileşimler (örneğin hidrojen bağları ve Van der Waals) ile oluşan jeller fiziksel jeller olarak adlandırılır (Flory, 1974).

### **2.5.1 Hidrojeller**

Ağırlıklarının %20'inden fazlasını emerek şişme özelliğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerlere kserojel denir. Çözücü su olduğunda, bu çapraz bağlı yapılar hidrojel olarak adlandırılır. Hidrojeller suyu sevdikleri için hidrofilik polimerler olarak da adlandırılırlar. Ağ yapısında üç boyutlu çapraz bağlanma ile oluşan bağlar kovalent veya iyoniktir. Hidrojelin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.25'te gösterilmiştir. Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak, hidrojeller üç tiptir: nötr hidrojeller, iyonik hidrojeller ve iç içe geçmiş ağlar. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincirin veya yan dallarının hidrojen bağı oluşturabilen hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrofilik gruplar içermesi gerekir. Bu gruplar nedeniyle çapraz bağlı polimer, bağlı su nedeniyle hacim ve kütle arttıkça genişlemeye başlar. Çapraz bağlı polimerde büyük miktarda hidrofilik grup bulunması daha yüksek şişmeye neden olur (Nursevin, 2003; Karadağ, 2004; Durukan, 2007).

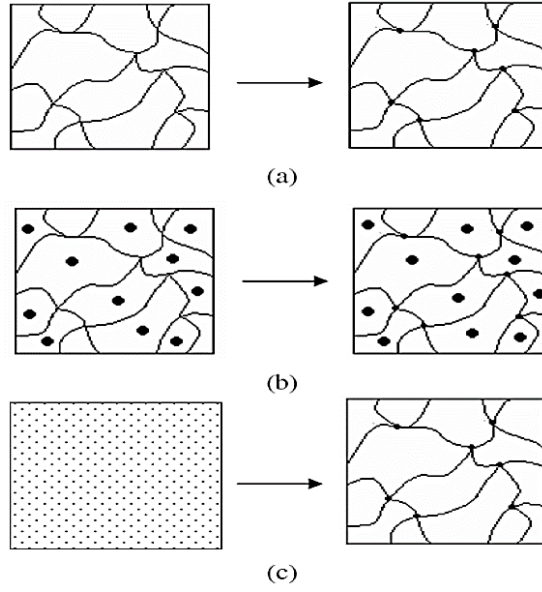
#### **2.5.1.1 Hidrojellerin Sentezi**

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ polimerlerinin sentezi için aşağıdaki yöntemler izlenebilir.

\* Interlink solüsyonu veya katı kopolimer veya homopolimer ve ardından uygun bir biyolojik sıvı veya çözücü içinde şişme

\*Bir veya daha fazla tek işlevli veya çok işlevli monomerin kopolimerizasyonu ve çapraz bağlanması, ardından uygun bir ortamda şişme

Şekil 2.26 bu durumları daha iyi açıklamak için düzenlenmiştir (Saraydın, 2004).



a) Katı bir polimerin çapraz bağlanması.

b) Çözelti halindeki bir polimerin çapraz bağlanması.

c) İki monomerin birlikte kopolimerleşmesi ve aynı zamanda da çapraz bağlanması.

(Monomerlerden birisi çapraz bağlayıcı olarak davranabilmektedir).

**Şekil 2.26** Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi

### 2.5.1.2 Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Sentezi

Hidrojel üretiminde kullanılan iki ana yöntemden biri, çok az sayıda çapraz bağlama maddesi kullanılarak doğrusal veya dallanmış bir homopolimer veya kopolimerin doğrudan çapraz bağlama tekniğidir. Bu çözelti reaksiyonlarında tipik olarak sulu çözeltiler kullanılır. Bununla birlikte, süspansiyon polimerizasyonu, çok ince parçacıklara sahip hidrojelleri üretmek için de kullanılabilir. Çoğu hidrofilik polimer, aynı zamanda bir hidroksil grubu içeren iki veya çok işlevli çapraz bağlayıcılar kullanır. Asetaldehit, glutaraldehit ve formaldehit gibi aldehitler, maleik ve oksalik asitler, etilen glikol metakrilat, 1,4-bütandiol metakrilat, trimetilol propan triakrilat, N,N'-metilen bisakrilat amid, triallil sülfat sistemleri. Hidrojel hazırlama tekniği olarak kullanılmaktadır (Saraydın, 2004). Hidrojel üretiminde kullanılan kopolimerizasyon/çapraz bağlama reaksiyonlarında, reaksiyon bir başlangıç materyali ile başlar. Bu tür reaksiyonlarda hem anyonik hem de radikal başlatıcılar kullanılabilir. En yaygın kullanılan başlatıcılar, azobisizobütironitril (AIBN), amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir.

Kopolimerizasyon ve çapraz bağlanmanın reaksiyon mekanizması dört adımda gerçekleşir. Bu adımlar; radikal oluşumu, başlama, monomer katılması ve çapraz bağlanma olarak gerçekleşir (Peppas, 1983).

### 2.5.1.2.1 Suyun Konumu

Hidrojel olarak tanımlanacak çapraz bağlı homopolimer veya kopolimer yapılar için -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COOR, vb. Bu gruplar gibi hidrofilik (suyu seven) gruplar, hidrojen bağları oluşturarak su ile etkileşime girer. Hidrofilik fonksiyonel grupların etrafında bağlı su moleküllerinin varlığında kütle artar ve çapraz bağlı polimer şişmeye başlar.

Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişme arasında bir ilişki vardır. Şişmiş hidrojelde üç tip su bulunur (Karadağ, 2004; Kundakçı, 2009).

\* Bağlı su: Su, polimerin polar grupları ile hidrojen bağları oluşturur.

\*Ara yüzey suyu: Polimerin hidrofobik grubu etrafında toplanan ve sıkı bir şekilde bağlı olmayan sudur.

\* Serbest veya toplu su: Bu, polimerin gözeneklerini dolduran sudur. Bağlanma olmadan, su molekülleri fiziksel olarak gözeneklerin içindedir.

### 2.5.1.3 Fiziksel Çapraz Bağlı Hidrojeller

Fiziksel olarak bağlı jeller, hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri veya iyonik etkileşimler gibi zayıf kuvvetlerle çapraz bağlanır. Fiziksel olarak bağlı jel ağları genellikle tersine çevrilebilir sistemlerdir. Sıcaklık ve iyon katkısı gibi faktörler, sol ve jel fazlarında tersinir dönüşümlere neden olabilir. Bu jeller öncelikle bir dizi doğal molekülden (proteinler ve polisakkaritler) ve yarı-birleştirilmiş selüloz türevlerinden oluşur. Bazı kompozit su seven polimerler de bu sınıfa dahildir. Jel oluşturmak için uygun transformasyona uğrayan polimer zincirleri, çoğunlukla 'rastgele yığınlar' olarak karakterize edilen polimer zincir şekilleri ile sol doğaldır. Bu tür geçişler, bir veya daha fazla sarmal (DNA sarmalı biçiminde) bir, iki veya üç sarmal halinde büküldüğünde sarmallar ve kümeler oluşturmak üzere bir araya geldiğinde meydana gelir. Menteşeler veya çapraz bağlar olarak adlandırılan bu küme grupları içinde meydana gelen ortak bağlara yanıt olarak üç boyutlu bir jel kafes oluşur. Amorf ağ üzerinde dağıtılan bu boşluklar, jelle mekanik gücünü verir. Fiziksel olarak bağlı jellerin mikro yapısı, heterojen kimyasal olarak çapraz bağlanmış jellerinkinden çok daha karmaşıktır. Fiziksel jellerin sertlik, erime sıcaklığı ve jel noktası şeklindeki fizyolojik özellikleri oluşan eklem bölgesinin karakteristik mimarisine bağlıdır (Kavzak, 2005). Jel, polimer ağının genişlemesine neden olan itme

kuvvetlerinin veya onun büzülmesine neden olan çekme kuvvetlerinin baskın olmasına bakılmaksızın bu yönde hareket eder.

1) Van der Waals etkileşimleri: Bir atom veya molekül etrafındaki yük dağılımındaki ani bir değişiktir. Diğer bir deyişle, hareket halindeki elektronik yükler, çok kısa süreler boyunca atom veya moleküller içinde pozitif ve negatif yük merkezleri oluşturur. Bu yük merkezleri ayrıca komşu moleküllerde zayıf polarizasyona neden olur ve bu polarizasyona sahip dipoller birbirini çeker. Bu kuvvete dispersiyon kuvveti de denir.

Benzer şekilde, polimer ağ zincirlerinin yan gruplarında oluşabilen Van der Waals kuvvetleri, polimer zincirleri üzerinde çekici kuvvetler oluşturur. Bu nedenle jel büzülme eğilimi göstermeye başlayacaktır. Polar olmayan çözücü asetonun suya eklenmesi, ağdaki polimer içinde çekici bir kuvvet oluşturur. Bu çekici kuvvet, jelin bir faz geçişine uğramasına neden olur.

2) Hidrofobik Etkileşimler: Hidrofobik etkileşimler en rahat halde, su ile etkileşime giremeyen hidrofobik grupların, su ile ilişkisindeki yüzeylerini azaltmak için sudan kaçarak birbirleriyle etkileşmeleri olarak tanımlanabilir.

Hidrofobik etkileşim, entalpi ve entropi kaynaklıdır ve çünkü sıcaklıktan çok fazla etkilenir. Sıcaklık arttıkça hidrofobik grupların çevresindeki su molekülleri daha gayri muntazam yapıda olurlar ve hidrofobik gruplar birbirini daha fazla çeker. Buna mukabil sıcaklık azaldıkça hidrofobik etkileşim de azalır.

Görüldüğü şekilde, sıcaklığa bağlılığı açısından, hidrofobik etkileşim, Van der Waals etkileşiminin tam tersidir. Buna en iyi misal hidrofobik yan gruplar taşıyan poli(N-izopropil akrilamid) (PNIPA) jelleridir. Hirokawa PNIPA jelleri ile sıcaklığı arttırarak yapmış olduğu çalışmada ortalama 33,2 °C'de hacim faz geçişinin bulunduğunu gözlemiştir (Hirokawa, 1984). Jel, polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimden ötürü düşük sıcaklıklarda şişmiş durumda bulunmasına rağmen, ısı arttırıldığında büzülmektedir.

3) Hidrojen Bağları: Hidrojen bağları minimum bir molekülünde hidrojen atomu içeren iki güçlü polar molekül içinde meydana gelir ve bu moleküllerden birinin kısmi negatif ucu ile öteki molekülün kısmi pozitif ucu birbirine bağlar. Buna en tipik misal hidrojen bağı ile birbirine bağlanmış su molekülleridir. Bir başka misal de protein molekülleri arasındaki hidrojen bağlarıdır. Benzer halde birtakım polimer ağ yapıları

içerisinde, zincirdeki yan gruplar sebebiyle oluşan hidrojen bağı hacim faz geçişine neden olmaktadır.

Hidrofobik modifiye hidrojeller olarak adlandırılan bu polimerler, içerdikleri etkileşimler yardımıyla kendini iyileştirme davranışı göstermektedir.

4) Elektrostatik Etkileşim: Yüklü atom ya da atom grupları arasındaki etkileşim olup, iyonik bağ, tuz köprüsü ya da iyon çifti olarak da adlandırılır. Elektrostatik etkileşimin meydana getirmiş olduğu elektrostatik kuvvet, Coloumb kanunu ile aşağıda görülen halde ifade edilir.

$$F = q_1 \cdot q_2 / r^2 \cdot \epsilon$$

Burada  $q_1$  ve  $q_2$  atom veya atom gruplarının yükleri,  $r$  aralarındaki uzaklık, ise ortamın dielektrik sabitidir.

#### **2.5.1.4 Hidrojellerin Kullanım Alanları**

Hidrojeller, su-sulu ortamda çok iyi su tutma/genleşme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyotıp, ilaç, tarım, veterinerlik, gıda endüstrisi, telekomünikasyon v.b. yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliklere sahip hidrojeller, örneğin biyotıp, farmasötikler ve veterinerlik tıbbında kullanılır; kontrollü salım sistemleri, yapay organ üretimi, kontakt lens imalatı, enzim immobilizasyon sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları, kulak uygulamaları, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu üretimi, yara sargısı/diyafra cerrahisi ve benzeri birçok alanda etkin olarak kullanılmaktadır.

Hidrojeller, yüksek su tutma kapasiteleri nedeniyle adsorpsiyon için çok uygundur. Böylece hidrojeller; su arıtma, ağır metal/boya giderme, tarımda kontrollü gübre ve böcek ilacı emisyonları, iyon değiştirme uygulamaları, kromatografi uygulamaları, solvent ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağlı endüstriyel atık karışımlarının susuzlaştırılması, sulu hastane atıkları, boya ve ağır metal içeren endüstriyel atıklar; örneğin telekomünikasyonda su arıtma ve korozyon kontrolünde adsorban olarak kullanılırlar (Saraydın, 2000; Karadağ, 2002; Moradi, 2004).

#### **2.5.1.4.1 Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı**

Çoğu sentetik ve doğal polimerin, suda çözünmeyen çapraz bağlı ürünler oluşturmak için uygun koşullar altında bazı monomerlerle kopolimerizasyon reaksiyonu yoluyla ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanıldığı bilinmektedir. Bazı anyonik boyaları, bazı herbisitleri ve bazı tekstil boyalarını depolamak için çapraz bağlı poli(N-vinilpirolidon) kullanılırken, katyonik boyaları depolamak için sentetik inorganik silika jel Trisyl kullanılır. Suya çok dayanıklı olan bazı ağır metal iyonları ve bazı akrilamid hidrojel boyaların bu maddelerin sulu çözeltilerinden absorpsiyonu araştırılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. (Saraydın, 1996; Karadağ, 1998).

#### **2.5.1.4.2 Su Kirliliğinin Giderilmesi**

Toprağın ve yeraltı sularının kirlenmesini önlemek için kirli suların temizlenmesi gerekmektedir. Bunun için kullanılan üç ana yöntem vardır;

- I. Mekanik arıtma (çöktürme, süzme)
- II. Biyolojik işleme (oksijensiz bir ortamda fermantasyon)
- III. Kimyasal arıtma (çökeltme, nötralizasyon, adsorpsiyon, vb.)

Mekanik arıtmayı uygun şekilde biyolojik veya kimyasal arıtma izleyebilir. Kimyasal arıtma, kirli suyun kalitesine göre seçilebilen farklı yöntemlerle gerçekleştirilir.

Bu yöntemlerden en çok kullanılanları; yükseltgenme-indirgeme ve nötralizasyon, çöktürme, adsorpsiyon (yüzeysel adsorpsiyon), ekstraksiyon, yüzdürme, iyon değişimidir.

Önemli bir arıtma yöntemi olan yüzey adsorpsiyonu, su ortamından boyaları ve ağır metal iyonlarını uzaklaştırarak kirli suyu arıtmak için kullanılır. Bu yöntemde kirli su, yüzey aktif maddelerden (aktif karbon, kok, cüruf, turba, kil, suni iyon değiştiriciler ve hidrojeller) yapılmış bir filtreden yavaşça geçirilebilir veya kirli suyun bu maddelerle bir süre etkileşime girmesi sağlanabilir. Kirleticileri sudan uzaklaştırır (Öztürk, 1999).

Su kirliliğinde kuşkusuz sanayi önemli bir rol oynamaktadır. Boyalar, tekstil, kâğıt, kimya, otomotiv ve matbaacılık sektörleri olmak üzere hemen hemen tüm endüstriyel ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Su kirliliğinin en önemli

nedenlerinden biri de tekstil endüstrisinden kaynaklanan boya içeren atık sulardır. Bugün ticarete 100.000'den fazla sentetik boya kullanılıyor ve yılda 700.000 ton boya üretiliyor. Üretimin yaklaşık %2'sinde boyalar üretilse de bir kısmı tekstil sanayi ve benzerlerinde atılmaktadır. Ayrıca, son zamanlarda yapılan araştırmalar, piyasada bulunan yaklaşık 3.200 azo boyasından 130'unun belirli koşullar altında indirgeyici bozunma sonucu kanserojen arilamin bileşikleri oluşturduğunu göstermiştir. Kanalizasyondan doğal su kaynaklarına kadar bu maddeler, güneş ısısına maruz kaldıklarında bakteri üremesini ve bitki fotosentezini engeller. Yine boyalardan oluşan renkler suyun estetik görüntüsünü bozmakta ve suyun ışık geçirme kapasitesini zayıflatmaktadır (Tübitak, 2004).

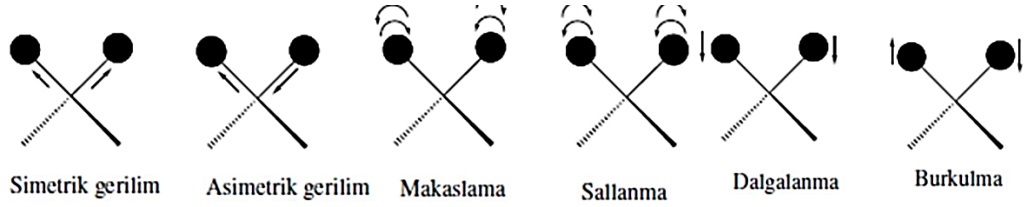
## 2.6 FT-IR Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Elektromanyetik dalgaların spektrum aralığında, kızılötesi spektrum aralığı üç bölüme ayrılmıştır. Uzak kızılötesi radyasyon  $400-10\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır ve düşük enerjili ve rotasyonel spektroskopide kullanılabilir. Orta kızılötesi  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır ve temel titreşim çalışmaları ve dönme titreşimi için kullanılabilir. Uzak kızılötesi radyasyon ise  $4000\text{ ile }14000\text{ cm}^{-1}$  arasındadır ve yüksek enerjili harmonik titreşimler veya uyarımlar üretebilir.

Kızılötesi spektrum; bir madde kızılötesi radyasyonla etkileşime girdiğinde, o madde radyasyonu emer (doğru koşullar altında). Bu absorpsiyon molekülün titreşmesine neden olur. Bahsedilen fonksiyonel grup, varlığını belli bir dalga sayısına karşılık gelerek gösterir. Örneğin, C=O karbonil grubu  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 'lik bir esnemeye sahiptir. Bu grup (karbonil grubu) maddeden bağımsız olarak  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 'de spektrumda görülür. Dalga sayıları ile fonksiyonel grup arasındaki bu ilişki bize maddenin moleküler yapısı hakkında bilmediğimiz bilgiler verir. Moleküler titreşim, bir molekülde periyodik hareket varken, moleküldeki atomlar sürekli öteleme ve dönme hareketi halindeyken meydana gelir. Bu periyodik harekete titreşim frekansı denir. Genel olarak, N atomlu bir molekül  $3N-6$ 'ya kadar titreşim moduna sahiptir. Ancak doğrusal moleküller için belirli bir eksen gözlemlenemediğinden  $3N-5$  titreşim moduna sahiptir. İki atomlu bir molekülün yalnızca bir titreşim modu vardır. Aksine, çok atomlu moleküllerin titreşim modları, molekülün aynı anda titreşen farklı bölümlerinin titreşimlerinden bağımsızdır. Bu bağlamda, çok atomlu moleküllerin titreşim modlarının sayısı  $3N-6$  formülü ile verilir. Bir molekül bir miktar IR enerjisi

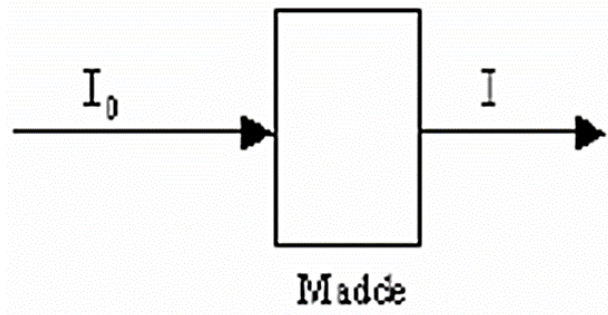
adsorbladığında, molekülde temel bir uyarım titreşimi meydana gelir. Bir molekülün titreşim durumları iki şekilde incelenebilir. Titreşim doğrudan kızılötesi spektroskopi ile incelenebilir. Çünkü kızılötesi bölgede titreşimin geçişi için belirli bir miktarda enerjiye ihtiyaç vardır. Diğer bir yol ise Raman spektroskopi yoludur. Bu şekilde ışık, madde ile etkileşime girdiğinde kırılır.

Organik bileşiklerde bulunan  $\text{CH}_2$  grubu ( $\text{CH}_2$ , bir molekülün parçası anlamına gelir ve 3N-6 kuralı geçerli değildir) altı titreşim tipine sahip olabilir. Bu titreşim türü simetrik ve asimetrik gerilme, makaslama, sallanma ve dönme hareketlerini içerir. Bu titreşim türleri Şekil 2.27'de gösterilmektedir (Çelik, 2007).



**Şekil 2.27**  $\text{CH}_2$  grubunun titreşim hareketleri

Spektrumda soğurma veya geçirgenlik yüzdesi y ekseninde, x eksenine ise dalga sayısıdır. Absorpsiyon A harfi ile gösterilir. Geçirgenlik %T olarak gösterilir.



**Şekil 2.28** Işığın madde tarafından soğurulması şematik gösterimi

Şekil 2.28'de görülebileceği gibi, ışık yoğunluğu başlangıçta  $I_0$  olduğunda, malzeme ışığın bir kısmını emmiş ve ışık yoğunluğu malzeme ortamını azaltarak bırakmıştır.



### **2.6.1 Kızılötesi Spektroskopisinin Kullanım Alanları**

Kızılötesi spektroskopi, kızılötesi ışınların madde tarafından soğurulmasına dayanan bir spektroskopi dalıdır. Moleküller hariç, aynı atoma sahip moleküller ( $N_2$ ,  $O_2$  ve  $Cl_2$  molekülleri, vb.), âtıl gazlar ve dipol moment (bağlı iki atom arasındaki mesafe, bunların mesafelerinin ve yüklerinin çarpımıdır. SI birimi coulomb metredir). Kızılötesi radyasyonu absorbe eden moleküllere kızılötesi aktif denir.  $N_2$ ,  $O_2$  ve  $Cl_2$  gibi moleküller de kızılötesi aktif olmayan moleküller olarak adlandırılır. Organik maddeleri tespit etmek için kızılötesi spektroskopi kullanılır. Her bir bileşiğin kızılötesi spektrumu benzersiz bir parmak izi gibidir (Bardakçı, 2004; Meyer, 2000). Optik izomerler dışında özdeş iki bileşik aynı kızılötesi spektruma sahip değildir. Bu özelliği sayesinde organik bileşiklerde eşleştirme amacıyla da kullanılmaktadır. (Bardakçı, 2004; Erdik, 1998).

Kızılötesi spektroskopi önceleri sadece organik bileşiklerin fonksiyonel alt gruplarını belirlemek için kullanılırken günümüzde çok atomlu inorganik bileşikler ve organometalik bileşiklerde molekülün içerdiği gruplar hakkında bilgi elde etmek için de kullanılmaktadır. Kantitatif analiz olarak bunların dışında; konsantrasyonu ölçmek için kullanılır. Spektrum piklerinin derinlikleri konsantrasyonla doğru orantılıdır. (Bardakçı, 2004).

### **2.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC) numune ve referans hücrelere bir kontrol sıcaklık programı (ısıtma, soğutma veya sabit bir sıcaklıkta tutma) uygulanır,ü ancak ısı akışı referansa yönlendirilerek sıcaklık değerlerinin elde edilmesi sağlanır. Her iki hücre, örnek ve referans aynıdır. Referans elemente eklenen ısı miktarı, numunede meydana gelen endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucunda emilen veya salınan ısı miktarına eşittir. DSC ile elde edilebilecek bilgiler; Entalpi Değerleri, Erime Sıcaklığı Tayini ( $T_m$ ), Kristallenme Sıcaklıkları Tayini, Camsı Geçiş Sıcaklığı ( $T_g$ ) Tayini, Kristallenme enerjisinin hesaplanması

### **2.8 Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Sıcaklıktaki artışın bir sonucu olarak numunenin kütledeki kantitatif değişiklikleri sağlayan bir yöntemdir. Maddenin kurutulması veya ayrışması sırasında zamana veya sıcaklığa bağlı olarak ağırlık değişimlerini kontrol etmek mümkündür. Ağırlıktaki değişim, yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kırılması

sonucu oluşur. Zamana karşı kütle veya kütle yüzdesinin grafiğine termogram veya ısı etkisi eğrisi denir. Numune oksidasyonunu önlemek için argon veya azot ortamında analizler yapılır ve fırın odasındaki özel potaya 5-20 mg numune konur. Numune, tanımlanmış bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Isıtma süresi boyunca numunenin kütlesi sürekli olarak kaydedilir. Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının odaklandığı en önemli alan polimer çalışmaları olarak gösterilebilir. Termogramlar, üretilen çeşitli polimer ürünlerin bozunma mekanizmaları hakkında bilgi sağlar. Bununla birlikte, bozunma kalıpları her polimere özgü olduğundan, onları tanımlamak için de kullanılabilirler.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Poliepioklorohidrin (Sigma-Aldrich / Mw ~700,000), sodyum azid (Riedel-de Haen Agseelze-Hannover / %99), N,N-dimetilformamit (DMF) (Sigma-Aldrich/ %99), poli(etilen glikol) 400 (Sigma-Aldrich / Mw 380-420 gr/mol), (polietilen glikol) 1450 (Sigma-Aldrich / average mol wt 1,450), sodyum hidrür (Fluka / %55-65 gas-volumetric), propargil bromür (Sigma-Aldrich / %80 in toluen), bakır I bromür (ZAGxEndüstri Kimyasalları / Mw 143,45 g/mol), metanol (Lab-Scan / %99.9), aseton (Tekkim / %99.5) , tetrahidrofuran (THF) (Carlo Erba / %99.9).

##### 3.1.2 Kullanılan Laboratuvar Cihazları

Analitik terazi (KERN ABJ 220-4NM / 0.1 mg), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Dragon lab. ms7-h550-s), etüv (Nüve FN300), vakum etüvü (Nüve EV018), Vakum Pompası (İLMVAC VCZ 521).

#### 3.2 Yöntem

##### 3.2.1 PECH'in Kısmi Azidlenmesi

Ticari poliepioklorohidrin (PECH), DMF içerisinde çözüldükten sonra üç eşit kısma ayrıldı. Birinci kısma, bütün asılı klor atomlarını yer değiştirecek miktarda sodyum azid, ikincisine klorların %50'sine yetecek kadar sodyum azid ve üçüncüsüne klorların %25'ine yetecek kadar sodyum azid eklendi. PVC için bile %100 klor-azid değişimine yetecek kadar sodyum azid eklendiğinde ancak %30 civarında değişim tespit edildi. Bu nedenle, bu aşamada azidlemenin % oranının tespiti (elementel analizle belirlenecek) önem taşımaktadır.

**Çizelge 3.1 PECH Azidlenme Yüzdesi**

PECH-N <sub>3</sub>	N <sub>3</sub> Miktarı	% Verim
25%	10,602	24,99293
50%	13,889	32,74163
100%	13,646	32,16879
%100 N <sub>3</sub>	42,42424	

### 3.2.2 PEG'lerin Propargillenmesi

Her iki PEG oligomer örneğinden 5 gr alınarak öncelikle içerisine NaH eklenerek her iki ucu da aktif yapılmaya böylece bir sonraki reaksiyonun daha hızlı ve kararlı olacağı düşünüldü. PEG'lerin iki ucunun da propargillenebilmesi için aşağıda verilen hesaplama kullanılarak içerisine eklenecek olan propargilbromür miktarları hesaplandı.

$$5 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol PEG}}{400 \text{ g PEG}} \times \frac{2 \text{ mol OH}}{1 \text{ mol PEG}} \times \frac{1 \text{ mol PrbBr}}{1 \text{ mol OH}} \times \frac{118,96 \text{ PrbBr}}{1 \text{ mol PrbBr}} \times \frac{100 \text{ g çözelti}}{80 \text{ g PrbBr}} \times \frac{1 \text{ mL}}{1,335} = 2,785 \text{ mL}$$

PEG400 dip hazırlamak için gerekli olan Propargil bromür miktarı

$$5 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol PEG}}{1450 \text{ g PEG}} \times \frac{2 \text{ mol OH}}{1 \text{ mol PEG}} \times \frac{1 \text{ mol PrbBr}}{1 \text{ mol OH}} \times \frac{118,96 \text{ PrbBr}}{1 \text{ mol PrbBr}} \times \frac{100 \text{ g çözelti}}{80 \text{ g PrbBr}} \times \frac{1 \text{ mL}}{1,335} = 0,768 \text{ mL}$$

PEG1450 dip hazırlamak için gerekli olan Propargil bromür miktarı

Daha sonrasında karışıma hesaplanan mikratlarda propargil bromür eklenerek uzun süren reaksiyon sonucunda oluşan PEG400dip ve PEG1450dip örneklerinin yapı aydınlatması FT-IR spektroskopisi ile aydınlatıldı.

### 3.2.3 “Click Kimyası” ile Çapraz Bağlama

Çalışmamızda, 3 farklı oranda azidlenmiş PECH'ler (PECH25, PECH50 ve PECH100) ile iki ucu propargillenmesi hedeflenmiş iki farklı uzunluktaki PEG (PEG400 ve PEG1450) “Click Kimyası” reaksiyonu ile çapraz bağlı 6 farklı PECH (PECH25-PEG400, PECH50-PEG400, PECH100-PEG400, PECH25-PEG1450, PECH50-PEG1450, PECH100-PEG1450) elde edildi. Bu amaçla, her bir modifiye edilmiş PECH için azidlenme oranına göre propargillenmiş PEG'ler aşırı olarak kullanıldı. Böylece hedef maksimum oranda çapraz bağ oluşturabilmektir. Reaksiyon süresi uzatılarak ve sıcaklık 100 °C ye çıkarılarak çapraz bağlanma oranını arttırmak hedeflendi. Jelleşen ürün THF ile yıkanarak reaksiyona katılmamış PEG ve PECH zincirleri uzaklaştırdı. Nihai ürün vakum etüvünde kurutularak tartıldı ve verim hesaplandı.

$$3 \text{ g PECH} \times \frac{8 \text{ g PECH}}{100 \text{ g çözelti}} \times \frac{1 \text{ mol PECH}}{92,5 \text{ g PECH birim}} \times \frac{14 \text{ mol azid}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol PEGdip}}{2 \text{ mol azid}} \times \frac{450 \text{ PEGdip}}{1 \text{ mol PEGdip}} = 0,0817 \text{ g}$$

PECH25-PEG400 hazırlamak için gerekli olan PEG400dip miktarı

$$3 \text{ g PECH} \times \frac{8 \text{ g PECH}}{100 \text{ g çözelti}} \times \frac{1 \text{ mol PECH}}{92,5 \text{ g PECH birim}} \times \frac{22 \text{ mol azid}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol PEGdip}}{2 \text{ mol azid}} \times \frac{450 \text{ PEGdip}}{1 \text{ mol PEGdip}} = 0,1284 \text{ g}$$

PECH50-PEG400 hazırlamak için gerekli olan PEG400dip miktarı

$$3 \text{ g PECH} \times \frac{8 \text{ g PECH}}{100 \text{ g çözelti}} \times \frac{1 \text{ mol PECH}}{92,5 \text{ g PECH birim}} \times \frac{22,26 \text{ mol azid}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol PEGdip}}{2 \text{ mol azid}} \times \frac{450 \text{ PEGdip}}{1 \text{ mol PEGdip}} = 0,1299 \text{ g}$$

PECH100-PEG400 hazırlamak için gerekli olan PEG400dip miktarı

$$1,5 \text{ g PECH} \times \frac{8 \text{ g PECH}}{100 \text{ g çözelti}} \times \frac{1 \text{ mol PECH}}{92,5 \text{ g PECH birim}} \times \frac{14 \text{ mol azid}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol PEGdip}}{2 \text{ mol azid}} \times \frac{1500 \text{ PEGdip}}{1 \text{ mol PEGdip}} = 0,136 \text{ g}$$

PECH25-PEG1450 hazırlamak için gerekli olan PEG400dip miktarı

$$1,5 \text{ g PECH} \times \frac{8 \text{ g PECH}}{100 \text{ g çözelti}} \times \frac{1 \text{ mol PECH}}{92,5 \text{ g PECH birim}} \times \frac{22 \text{ mol azid}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol PEGdip}}{2 \text{ mol azid}} \times \frac{1500 \text{ PEGdip}}{1 \text{ mol PEGdip}} = 0,214 \text{ g}$$

PECH50-PEG1450 hazırlamak için gerekli olan PEG400dip miktarı

$$1,5 \text{ g PECH} \times \frac{8 \text{ g PECH}}{100 \text{ g çözelti}} \times \frac{1 \text{ mol PECH}}{92,5 \text{ g PECH birim}} \times \frac{22,26 \text{ mol azid}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol PEGdip}}{2 \text{ mol azid}} \times \frac{1500 \text{ PEGdip}}{1 \text{ mol PEGdip}} = 0,216 \text{ g}$$

PECH100-PEG1450 hazırlamak için gerekli olan PEG400dip miktarı

### 3.2.4 Yapısal Karakterizasyon

#### 3.2.4.1 FT-IR Spektroskopisi

Tez çalışmasında kullanılan çıkış maddeleri, ara ürünler ve nihai ürünlerin tamamının FT-IR spektrumları Shimadzu marka IR solution model spektrometrenin ATR modu kullanılarak 4000-600 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir.

#### 3.2.4.2 Şişme Davranışı

Elde edilen 6 farklı çapraz bağlanma derecesine sahip polimerin 4 farklı polaritedeki çözücüde (THF, DMF, metanol ve aseton) 2 farklı sıcaklıkta (25 °C ve 37 °C) şişme davranışları zamanın fonksiyonu olarak incelendi. Bu amaçla, kuru olarak tartılan polimer parçacıkları yukarıda belirtilen çözücülerini içeren kaplara bırakılarak belli zaman aralıklarında (1, 2, 4, 8, 12, 24, 48 saat vb.) çözücünden çıkarılıp kurulanıp tartıldı ve aşağıdaki eşitliğe (Eşitlik 1) göre şişme derecesi hesaplandı. Bu işlem, 6 farklı polimer için 4 farklı çözücü ve 2 farklı sıcaklık için şişme sonlanıncaya kadar devam etti. Her türün 4 farklı çözücü ve 2 farklı sıcaklıkta şişme derecesi tespit edildi. Şişme derecelerinin ölçüldüğü sıcaklık, olası uygulama alanına uygunluk açısından kasten oda sıcaklığı ve vücut sıcaklığı olarak seçilmiştir. Çapraz bağlı polimerlerin çözücü varlığında şişme dereceleri genellikle ne kadar yüksekse o kadar iyi (süper absorban) olarak kabul edilir. O nedenle, malzemenin uygulamada herhangi bir dezavantaj (mekanik, fiziksel, kimyasal vb. açıdan) yaşamadan şişebilmesi önemlidir.

$$\text{\textit{Şişme}} (\%) = \frac{(w-w_0)}{w_0} \cdot 100$$

Eşitlik I

W: Şişmiş jel kütlesi  
W<sub>0</sub>: Kuru jel kütlesi

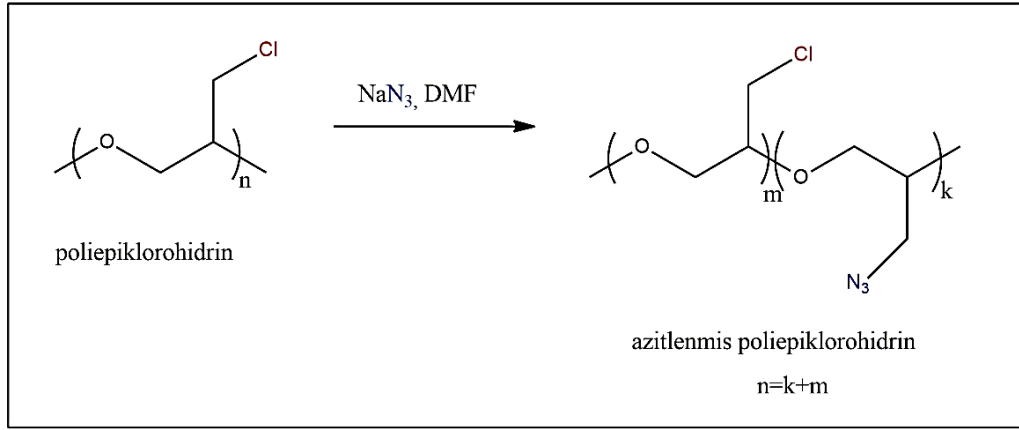
### 3.2.4.3 Termal Karakterizasyon

Ortaya çıkan çapraz bağlı PECH polimerlerinin analizi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle yapıldı. DSC analizi TA Instruments DSCQ2000 model aparat kullanılarak 10 °C/dk ısıtma hızı ile inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA eğrilerinin zamana göre türevleri diferansiyel termal analiz (DTG) eğrileri ile birlikte sunulmuştur.

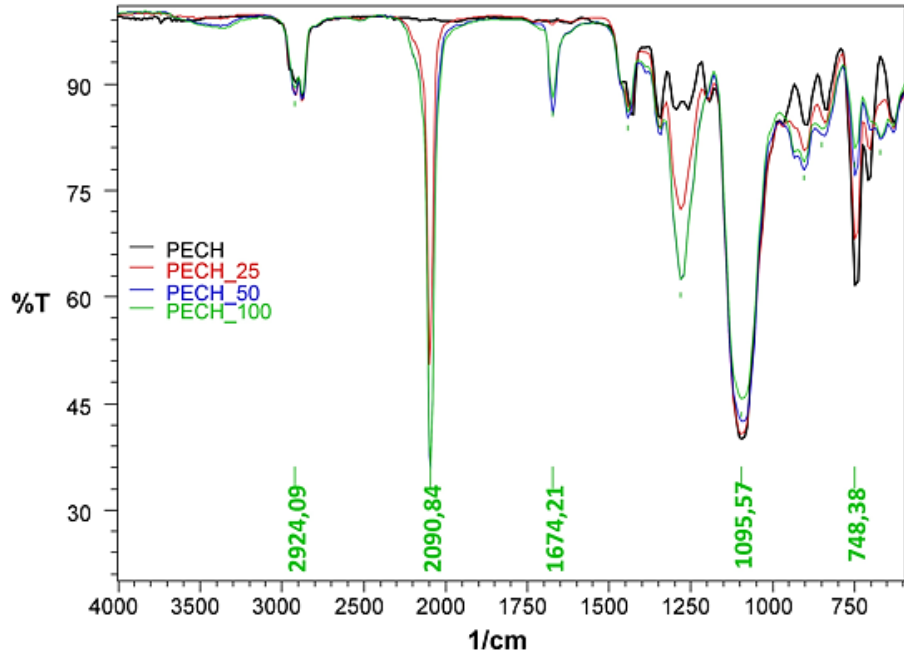
## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Poliepioklorohidrin'in Azidlenmesi

Aşağıda verilen reaksiyon üzerinden yürütülen azidleme reaksiyonu (Şekil 4.1) ile farklı oranlarda azidlenmiş PECH polimerleri elde edildi. Azidlenme olduğunu anlamak için FT-IR analizi yapıldı. Bu amaçla çöktürülen polimer su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen azid tamamen uzaklaştırılarak sonrasında ise 60 °C de etüvde iki gün boyunca kurutuldu. Sonrasında FT-IR spektrumları (Şekil 4.2, Şekil 4.3) alınan polimer örneklerinde 2098  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen azid titreşim bandı azidleme reaksiyonunun başarıyla sağlandığını göstermektedir (Yu-Han, 2020). Ayrıca, 748  $\text{cm}^{-1}$  de C-Cl bandınında azidlenme sonrası şiddetinin azaldığı görüldü. Azidlenme oranını belirlemek için ise elementel analiz yapıldı. Bu analiz ile polimer örneklerinde bulunan azot oranı tespit edildi ve azidlenme oranı stokiyometrik olarak sırasıyla % hesaplandı.

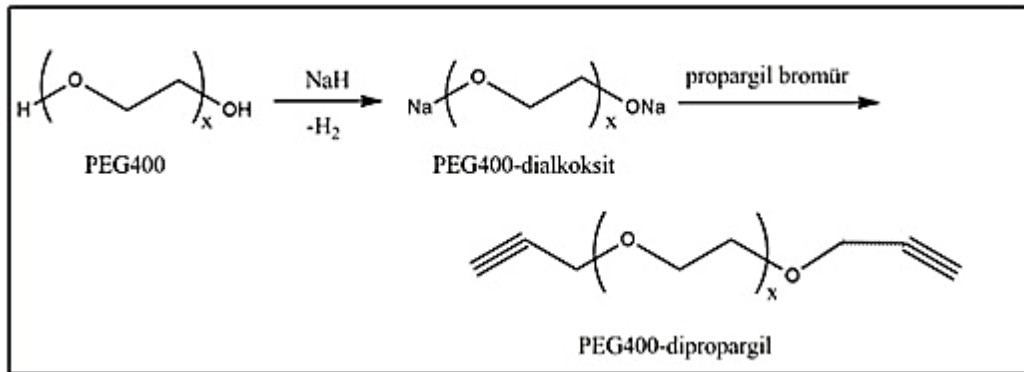


**Şekil 4.1** Poliepioklorohidrin'in azidlenmesi reaksiyonu (n: poliepioklorohidrin tekrarlayan birim sayısı, m: azidlenmeyen tekrarlı birim sayısı, k: azidlenmiş tekrarlayan birim sayısı)

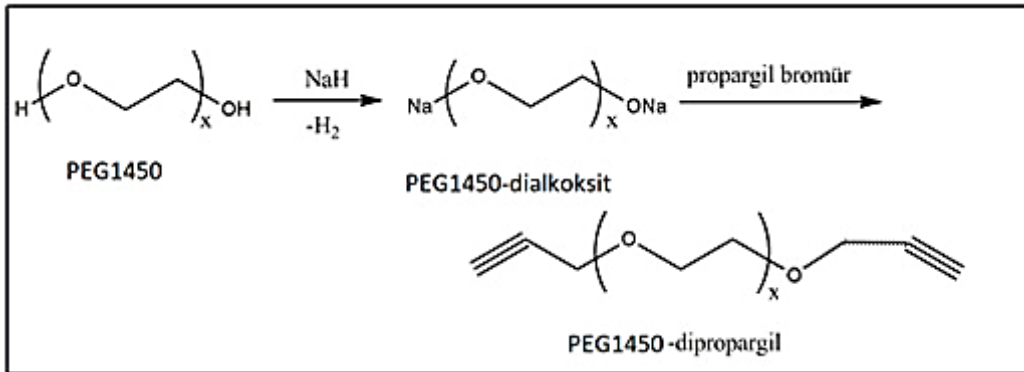


Şekil 4.2 PECH numunesinin saf hali ve farklı oranlarda (%25, %50, %100) azidlenmiş halleri

#### 4.2 PEG 400 ve PEG1450'nin Propargillenmesi



Şekil 4.3 PEG400 ün propargil bromür ile dipropalgillenmesi reaksiyonu

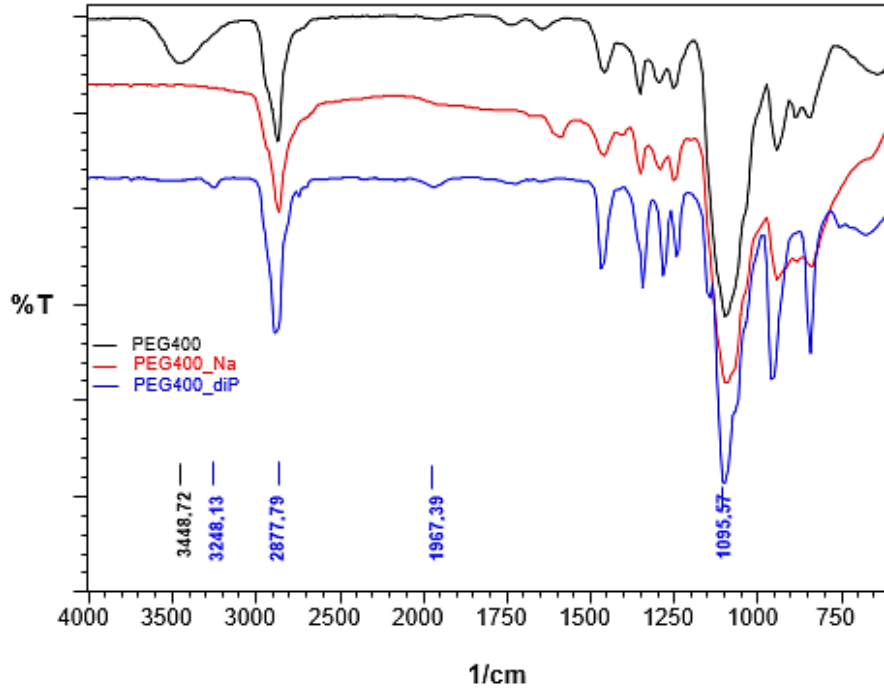


Şekil 4.4 PEG1450'nin propargil bromür ile dipropalgillenmesi reaksiyonu

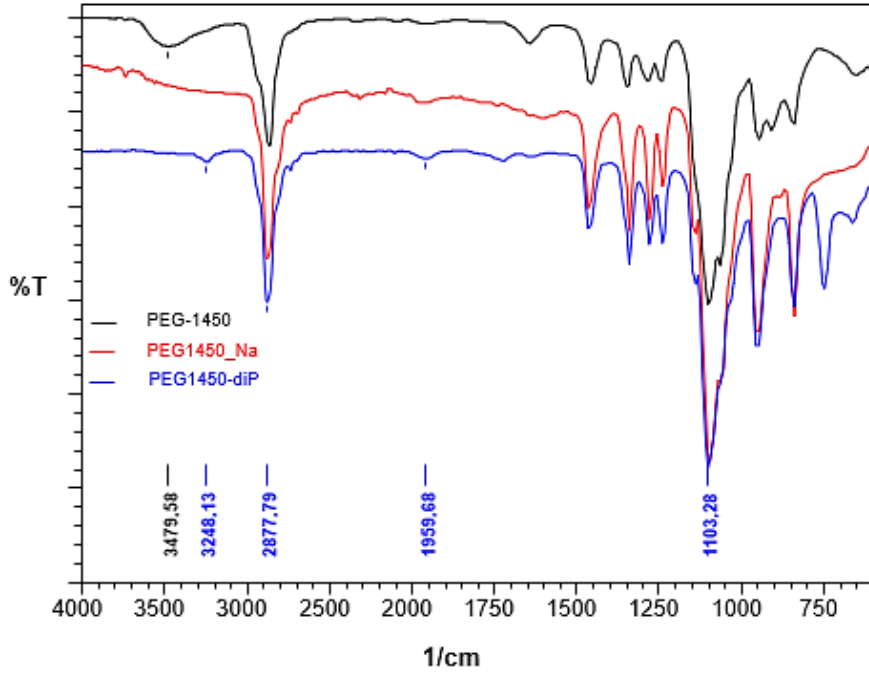


PEG400 ve PEG1450 ticari olarak elde edilen her ikisinin de iki ucunda hidroksi grubunun bulunduğu sırasıyla viskoz bir sıvı ve yumuşak bir katıdır. Tez çalışması kapsamında PECH polimerinin kimyasal yollarla çapraz bağlanmasında çapraz bağlayıcı köprüler olarak kullanıldılar. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de özetlendiği gibi önce NaH ile muamele edilerek zincir uçlarındaki hidroksi grupları alkoksiye dönüştürülmüştür. Bu ara ürünlerin FT-IR spektrumları kaydedilerek hedeflenen yapının elde edilip edilmediği kontrol edilmiştir. Yaklaşık olarak  $3449\text{ cm}^{-1}$  de var olan yayvan O-H gerilme bandının NaH ile muamele sonrasında kaybolması zincir uçlarındaki hidroksi gruplarının alkoksiye dönüşmesine yorulmuştur.

Uçlarında alkoksi gruplarının olduğu anlaşılan PEG400 ve PEG1450 örnekleri üzerine stokiyometrik oranda propargil bromür içeren çözeltilen eklenerek propargil gruplarının zincir uçlarına takılması hedeflenmiştir. Reaksiyon sonrası izole edilen ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) kaydedilerek propargillemenin sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilmiştir. Yaklaşık  $1967$  ve  $3248\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen minik bantlar sırasıyla C-C üçlü bağ ve bu üçlü bağı yapan karbona bağlı hidrojen (C-C-H) arasındaki bağı aittir.



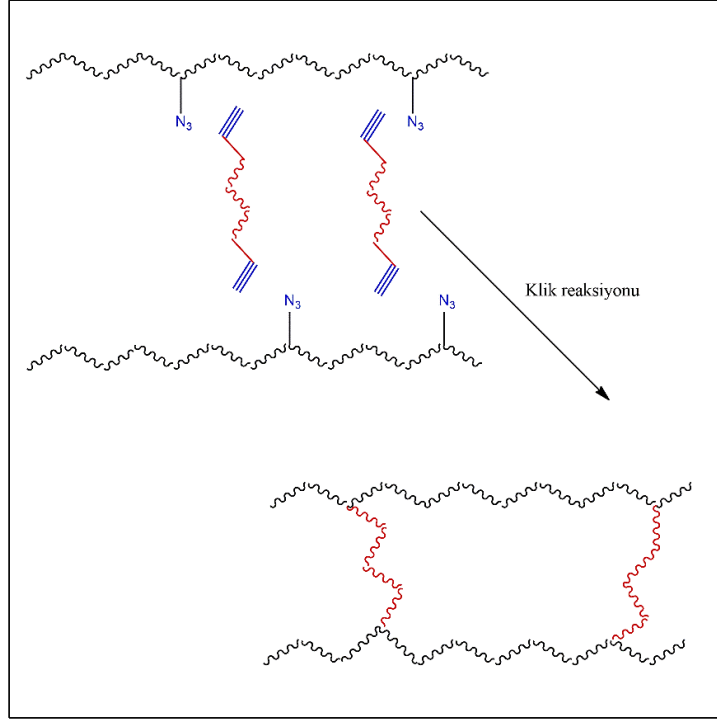
Şekil 4.5 Saf PEG400, NaH ile muamele edilmiş PEG400 ve iki ucu propalgilenmiş PEG400 numunelerinin FT-IR spektrumları



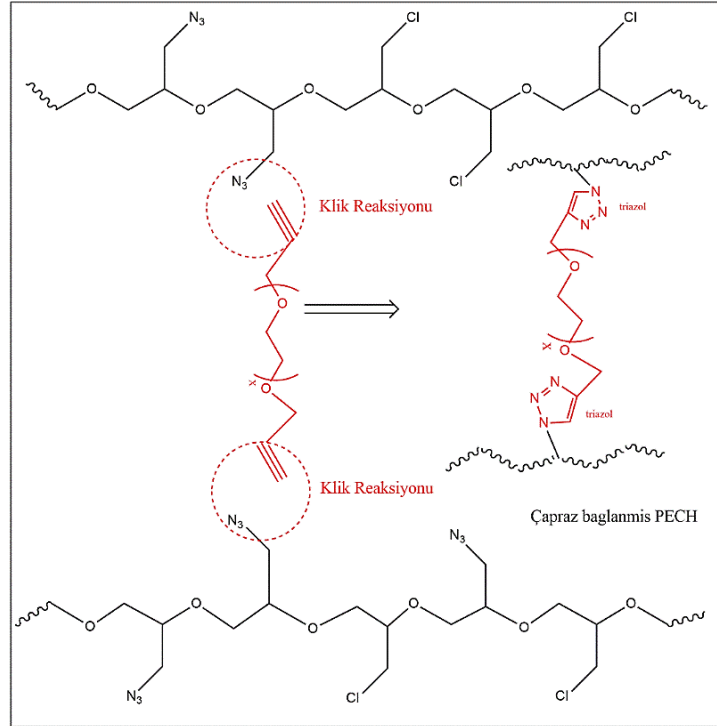
**Şekil 4.6** Saf PEG1450, NaH ile muamele edilmiş PEG1450 ve iki ucu propargilenmiş PEG1450 numunelerinin FT-IR spektrumları

### 4.3 Kısmi Azidlenmiş PECH Polimerlerinin PEG Köprüleriyle Çapraz Bağlanması

Şekil 4.7 de verilen reaksiyon kısmi azidlenmiş PECH polimeri ile iki ucu propargillenmiş PEG oligomerlerinin Click reaksiyonunu üzerinden çapraz bağlı PECH yapısının eldesini sembolize etmektedir. Detaylı reaksiyon Şekil 4.8 de verilmiştir. Üç farklı oranda azidlenmiş PECH polimerleri (PECH25, PECH50 ve PECH 100) ve zincir uçları propargil olan iki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG oligomerleri ile bakır (I) bromür (CuBr) varlığında Click reaksiyonunun gerçekleştirilmesi amacıyla oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Birkaç saat sonrasında viskozitenin artmaya başladığı ve ikinci günün sonunda çözeltilerin tamamen jelleştiği gözlenmiştir. Elde edilen jeller metanol içerisinde birkaç gün bekletilerek reaksiyona girmemiş PEG zincirleri uzaklaştırılmıştır. Metanol içerisinde bekletildikten sonra dekantasyon işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Jellerin 60 °C de vakum etüvünde 2 gün kurutulması sonucunda elde edilen elastomerik ürün spektroskopik ve termal analizler sonrasında da şişme deneylerinde kullanılmıştır.

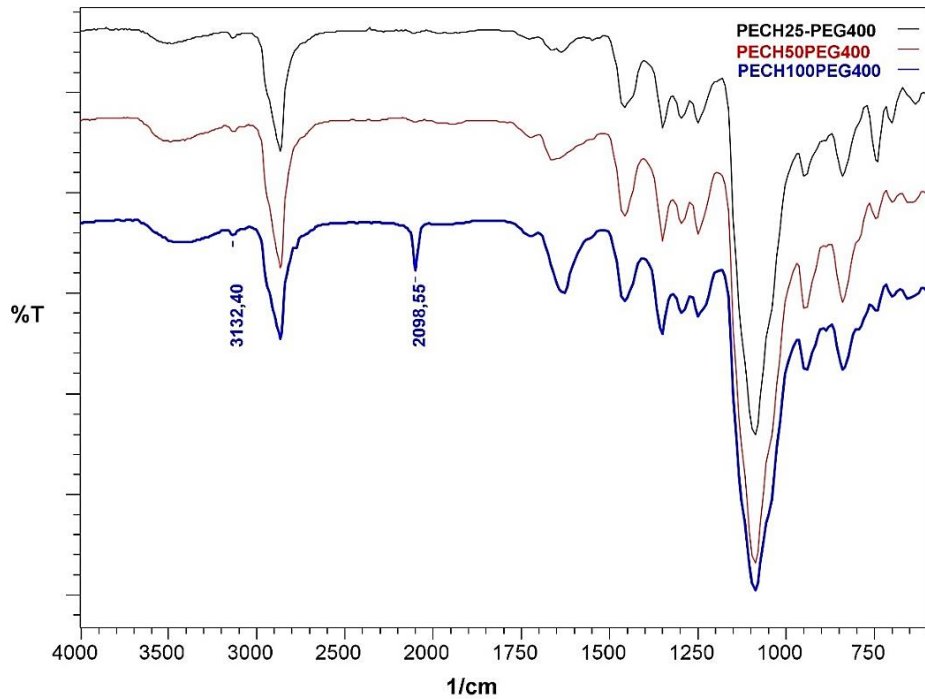


**Şekil 4.7** Kısmi azidlenmiş PECH polimerinin PEG köprüleriyle çapraz bağlanması sembolik gösterimi



**Şekil 4.8** Kısmi azidlenmiş PECH polimerlerinin iki ucu propargillenmiş PEG ile Click reaksiyonu sonucu çapraz bağlanması

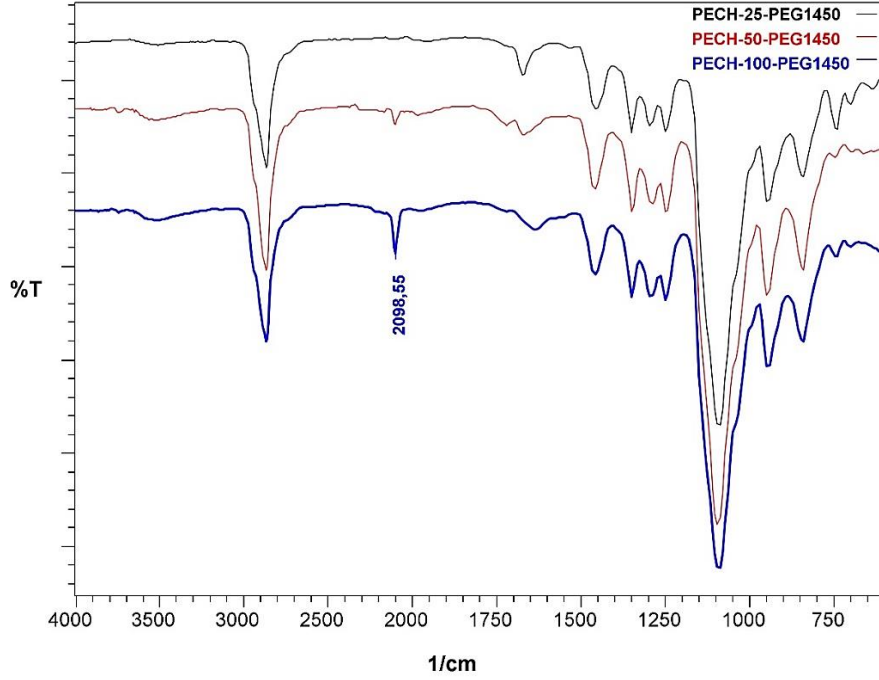
PEG400 köprüleri ile çapraz bağlanmış 3 farklı PECH elastomerinin (PECH25-PEG400, PECH50-PEG400 ve PECH100-PEG400) FT-IR spektrumları Şekil 4.9 da verilmiştir. PECH25-PEG400 ve PECH50-PEG400 örneklerinin spektrumlarında azid bantları gözlenmezken PECH-100PEG400 örneğinin spektrumunda azid bandının şiddetinin çok azalmasına rağmen hala gözlenmektedir. Bu sonuç, diğer iki örneğin bütün azid gruplarının click reaksiyonuna katıldığını ancak PECH-100PEG400 örneğinin hala reaksiyona girmemiş azid grupları içerdiğini göstermektedir. Bütün bunlara ek olarak triazol halkasının oluşumunu başka bir deyişle click reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesi olarak her üç spektrumda da  $3132\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen triazol halkasındaki C-H titreşimine ait banttır (Moslem, 2013; Balasubramanian, 2017). Çok spesifik olan bu bant click reaksiyonunun sağlandığının tartışmasız göstergesidir.



**Şekil 4.9** PECH (%25 -%50 -%100) örneklerinin PEG400dip ile çapraz bağlanması sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları

PEG1450 köprüleri ile çapraz bağlanmış 3 farklı PECH elastomerinin (PECH25-PEG1450, PECH50-PEG1450 ve PECH100-PEG1450) FT-IR spektrumları Şekil 4.10 da verilmiştir. PECH25-PEG1450 örneğinin spektrumlarında azid bantları gözlenmezken PECH-50PEG1450 ve PECH100-PEG1450 örneklerinin spektrumunda azid bandlarının şiddetinin çok azalmasına rağmen hala

gözlenmektedir. PECH-100PEG400 örneği için söylenenler bu iki örnek için de söylenebilir. PEG400 köprüleriyle çapraz bağlanan örneklerin FT-IR spektrumlarında gözlenen çok küçük triazol halkasının C-H titreşimi bandı 1450'lik köprülerle çapraz bağlanan örneklerde de 3100  $\text{cm}^{-1}$  nin hemen üzerinde gözlenmiştir.



**Şekil 4.10** PECH % (25-50-100) örneklerinin PEG1450 dip ile çapraz bağlanması sonucu elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları

#### 4.4 PEG Köprüleriyle Çapraz Bağlanmış PECH Polimerlerinin Termal Karakterizasyonu

##### 4.4.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

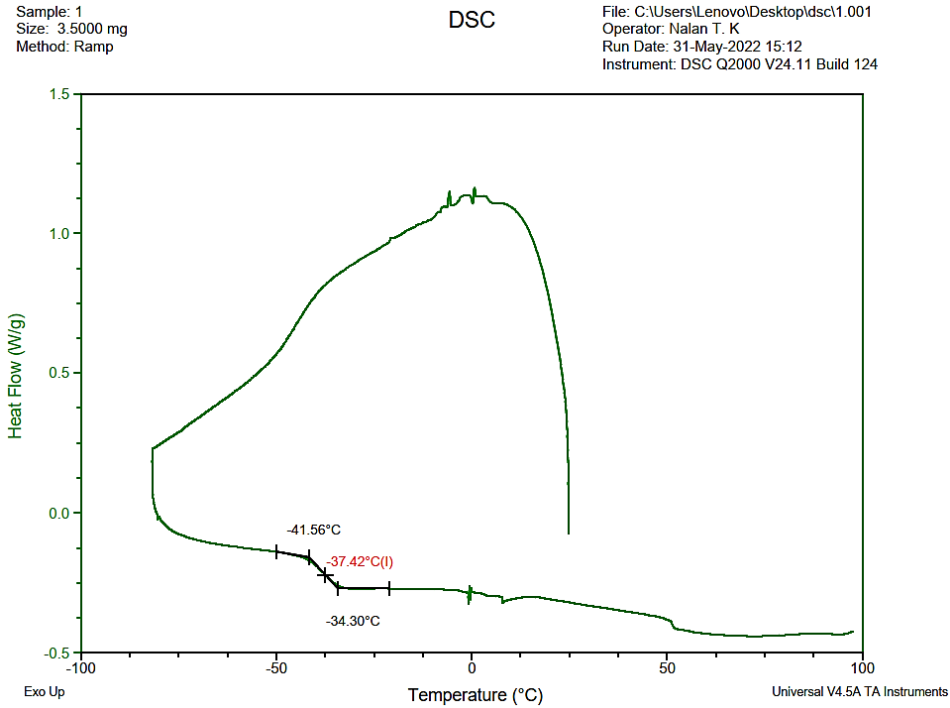
Tüm örneklerin analizi oda sıcaklığından  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ye soğutulan örneklerin  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  hızla  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ye kadar inert atmosferde ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Amaç tamamen amorf olduğu bilinen örneklerin çalışılan sıcaklık aralığında gözlenmesi muhtemel camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemektir. Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 de verilen 6 termogramda belirlenen termal geçişler Çizelge 4.1 de özetlenmiştir. Çizelge 4.1'deki veriler incelendiğinde PEG1450 köprüleriyle çapraz bağlanan PECH örneklerinde gözlenen camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin PEG400 köprüleriyle çapraz bağlanan PECH örneklerine göre çok daha düşük olduğudur. PECH25-PEG1450 örneği için camsı geçiş sıcaklığı  $-37.42\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmişken PECH50-PEG1450 ve PECH100-PEG1450 için yaklaşık -

57 °C mertebesindedir. Bu azalma artan PEG1450 köprülerinden kaynaklı olarak PECH zincirleri arasındaki serbest hacmin artmasının sonucudur. Hatta bu iki örnekte PEG1450 köprülerinin sayısı o kadar fazladır ki -26.85 ve -30.06 °C de PEG birimlerinin kristallenmesine karşılık gelen ekzotermik pikler oluşmuştur.

PECH25-PEG400, PECH50-PEG400 ve PECH100-PEG400 örneklerinin termogramlarında ise camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla -17.54, -19.11 ve -17.28 °C de gözlenmiştir. Bu değerler arasında çapraz bağ yoğunluğunun etkisini gösterecek anlamlı bir fark oluşmadığı açıktır. Ayrıca, PEG1450 köprülerinin sergilediği kristallenme her üç örnekte de (PECH25-PEG400, PECH50-PEG400, PECH100-PEG400) diğerine göre çok daha kısa olan PEG400 köprüleri tarafından sergilenmemiştir.

**Çizelge 4.1** Çapraz Bağlı Ürünlerin Termal Analiz Sonuçları

	<b>T<sub>g</sub></b>	<b>T<sub>c</sub></b>	<b>T<sub>m</sub></b>	<b>T<sub>d1</sub></b>	<b>T<sub>d2</sub></b>
<b>PECH25-PEG400</b>	-17.54	-	-	278.87	348.01
<b>PECH50-PEG400</b>	-19.11	-	-	291.92	357.50
<b>PECH100-PEG400</b>	-17.28	-	-	321.09	353.18
<b>PECH25-PEG1450</b>	-37.42	-	-	283.83	400.21
<b>PECH50-PEG1450</b>	-57.55	-26.85	13.83	304.01	406.06
<b>PECH100-PEG1450</b>	-56.48	-30.06	14.44	360.09	410.13

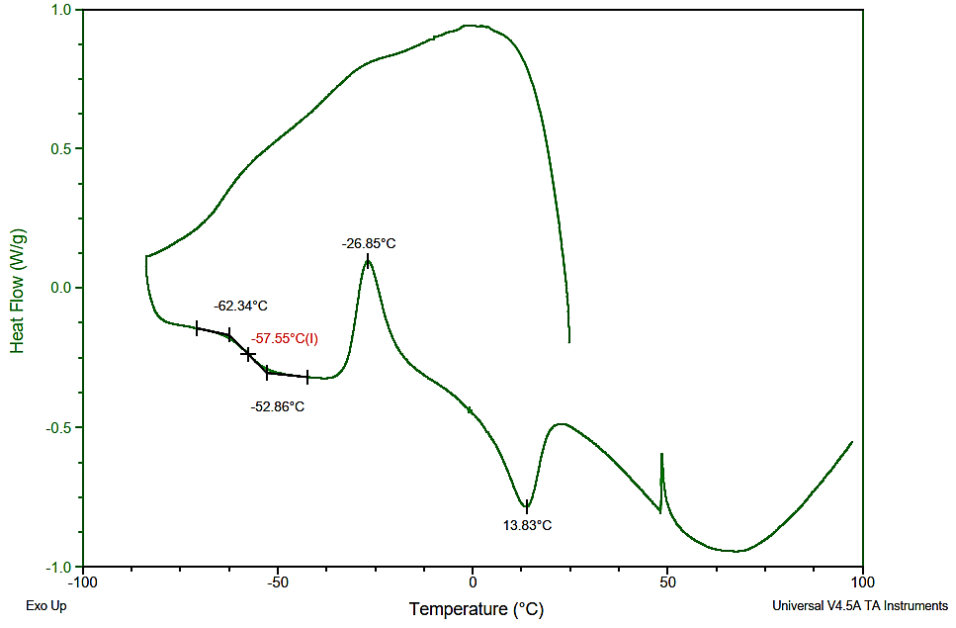


**Şekil 4.11** PECH25 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri

Sample: 2  
Size: 10.0000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: C:\Users\Lenovo\Desktop\dsc\2.001  
Operator: Nalan T. K  
Run Date: 01-Jun-2022 11:24  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

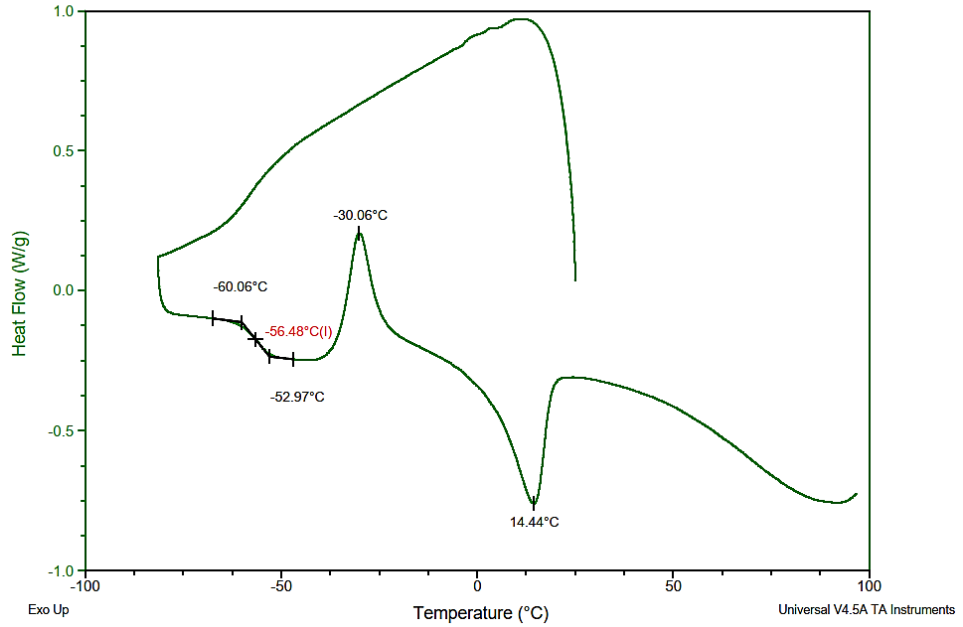


Şekil 4.12 PECH50 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri

Sample: 3  
Size: 6.8000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: C:\Users\Lenovo\Desktop\dsc\3.001  
Operator: Nalan T. K  
Run Date: 01-Jun-2022 16:28  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

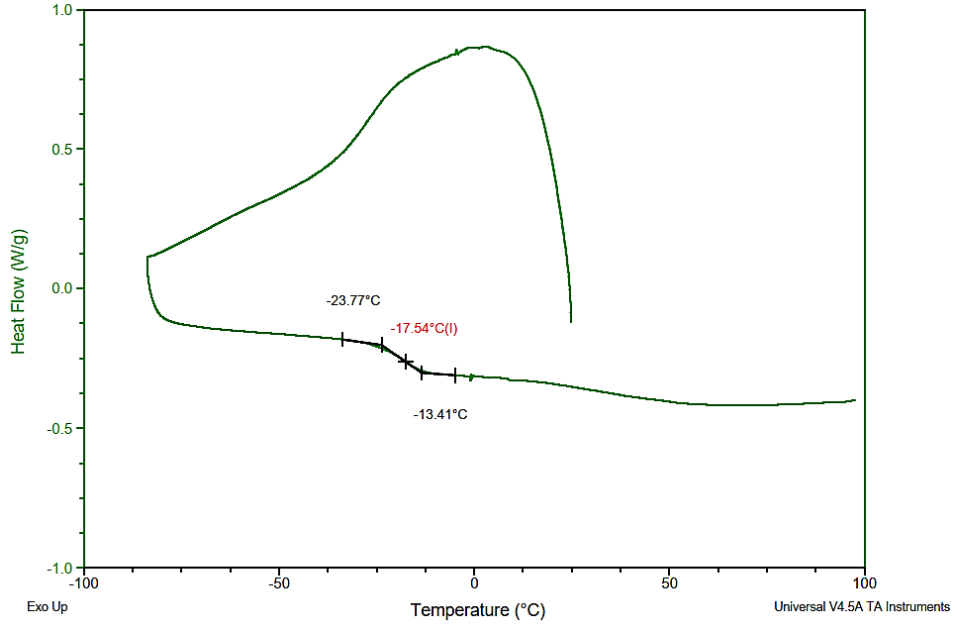


Şekil 4.13 PECH100 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri

Sample: 4  
Size: 11.2000 mg  
Method: Ramp

DSC

File: C:\Users\Lenovo\Desktop\dsc4.001  
Operator: Nalan T. K  
Run Date: 02-Jun-2022 11:22  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

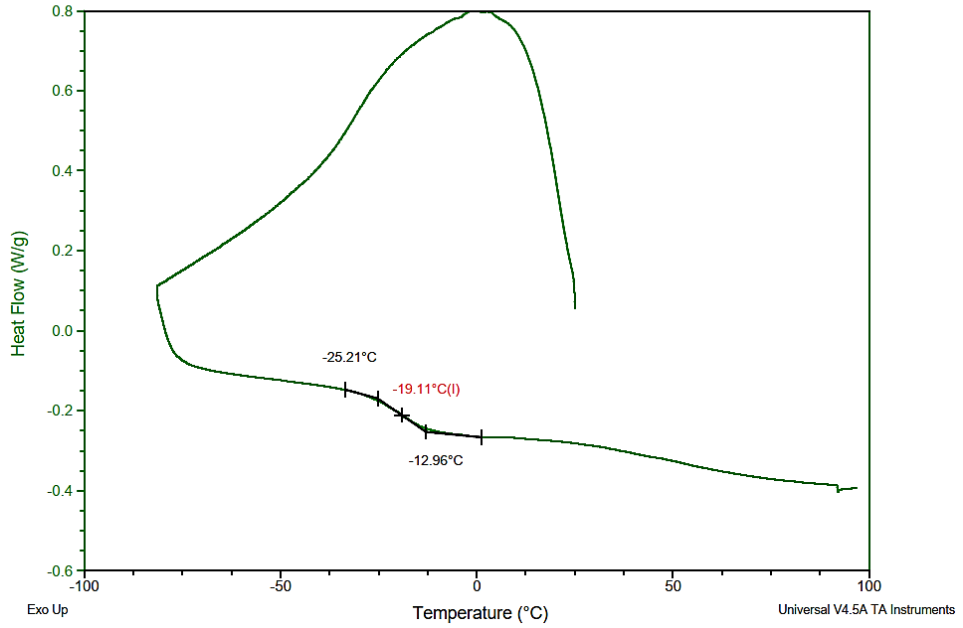


Şekil 4.14 PECH25 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri

Sample: 5  
Size: 10.2000 mg  
Method: Ramp

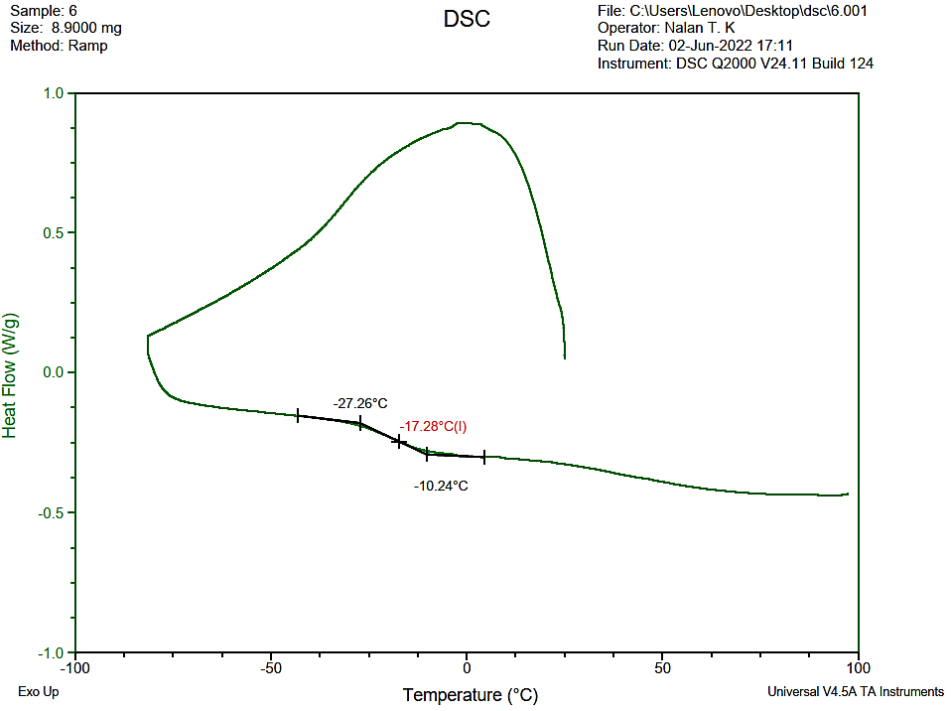
DSC

File: C:\Users\Lenovo\Desktop\dsc5.001  
Operator: Nalan T. K  
Run Date: 02-Jun-2022 14:41  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



Şekil 4.15 PECH 50 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri



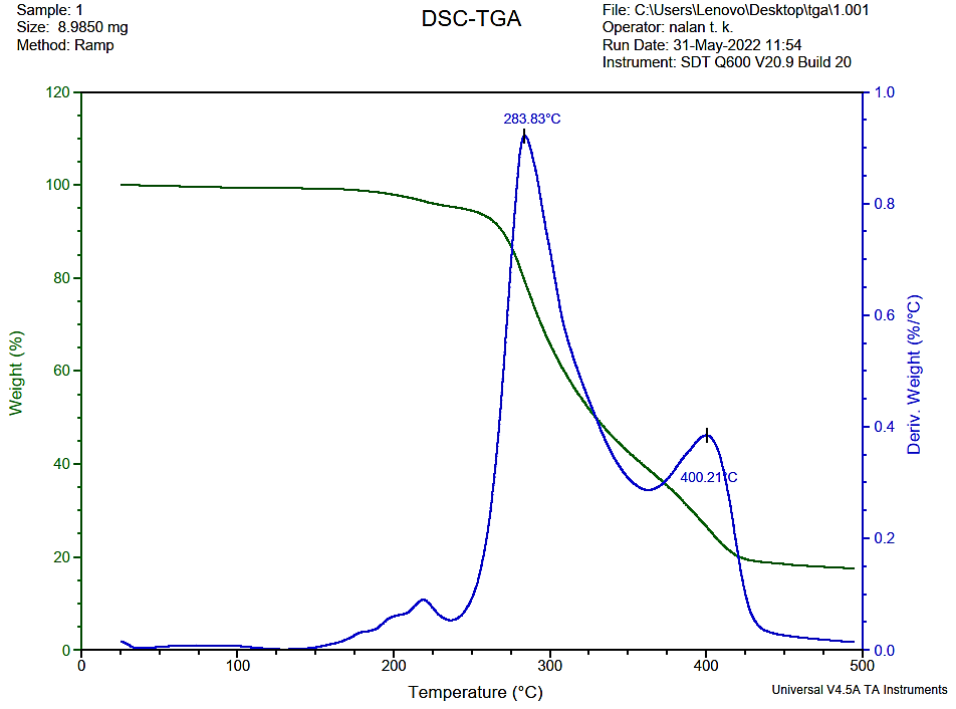


**Şekil 4.16** PECH100 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin DSC eğrileri

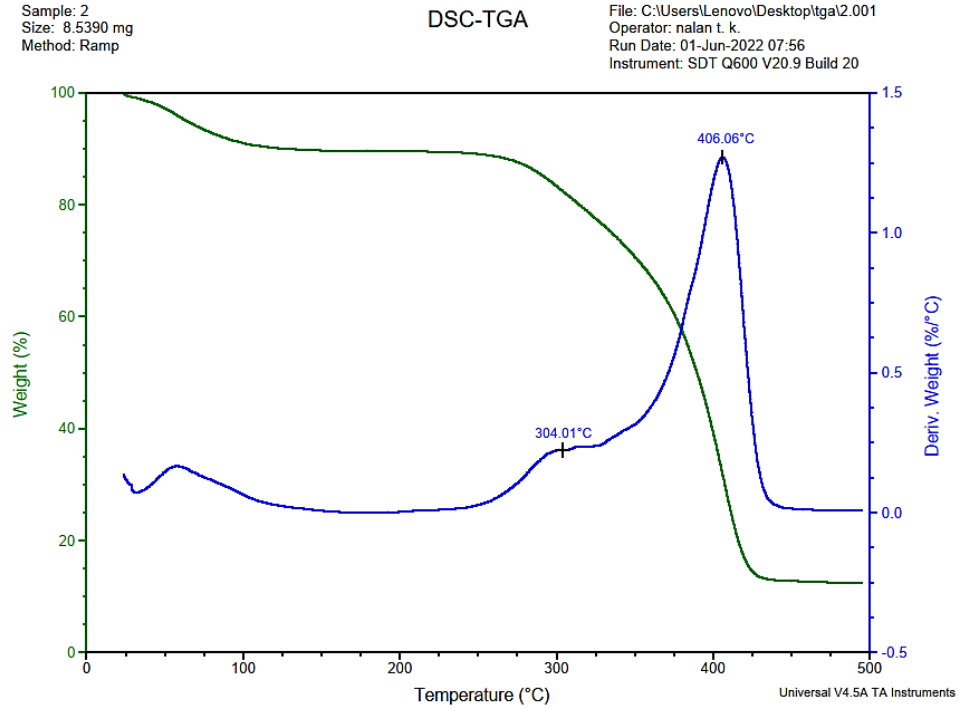
#### 4.4.2 Termogravimetrik Analiz

Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 sırasıyla PECH25-PEG1450, PECH50-PEG1450 ve PECH100-PEG1450 polimerleri için 10°C/dk ısıtma hızıyla inert atmosferde yürütülen TGA analizi sonucunda elde edilen TGA termogramlarını (yeşil) ve bu termogramların türevleri olan diferansiyel termogravimetri (DTG) eğrilerini (mavi) göstermektedir. Her üç termogramda da ilkinin 280-360 °C aralığında ikincisininin 400-410 °C aralığında olan iki basamaktan oluşan bozunmanın sergilendiği gözlenmektedir. PECH polimeri için literatürde (Nelson, 2018) TGA analizine dayalı bozunma sıcaklığı 364 °C dir. Benzer şekilde, PEG için tek basamakta 383 °C olarak (Tingting, 2017) verilmektedir. Bu bilgiler ışığında, elde edilen iki basamaklı bozunmanın ilkini PECH ikincisini PEG birimlerine yorabiliriz. Her ne kadar ard arda gelen bu bozunma aşamaları örtüşse de pik yüksekliklerine bakılarak PECH25-PEG1450 örneğinde ilk aşamada olan bozunmanın daha büyük kütle kaybına karşılık geldiği söylenebilir. Tersine PECH50-PEG1450 ve PECH100-PEG1450 örneklerine ait termogramlarda ilk aşamadaki bozunmalarda kütle kaybı daha az ikinci aşamada daha fazla olduğu açıktır. Bu değerlendirmeye göre, PECH50-PEG1450 ve PECH100-PEG1450 polimerlerinde kullanılan PEG1450 köprülerinin kütlelerinin ana zincirleri oluşturan PECH polimerinden kütleli olarak daha fazladır. Yani PECH50-PEG1450

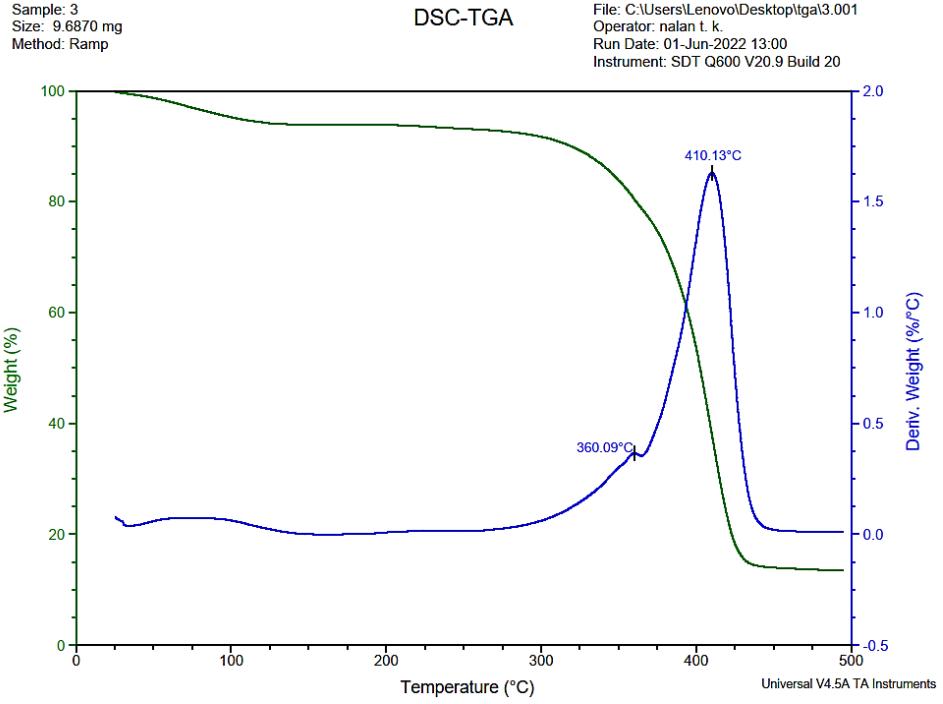
ve PECH100-PEG1450 çözücülerle muamele edildiğinde PECH'den daha çok PEG gibi davranabilecektir.



Şekil 4.17 PECH25 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri



Şekil 4.18 PECH 50 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri



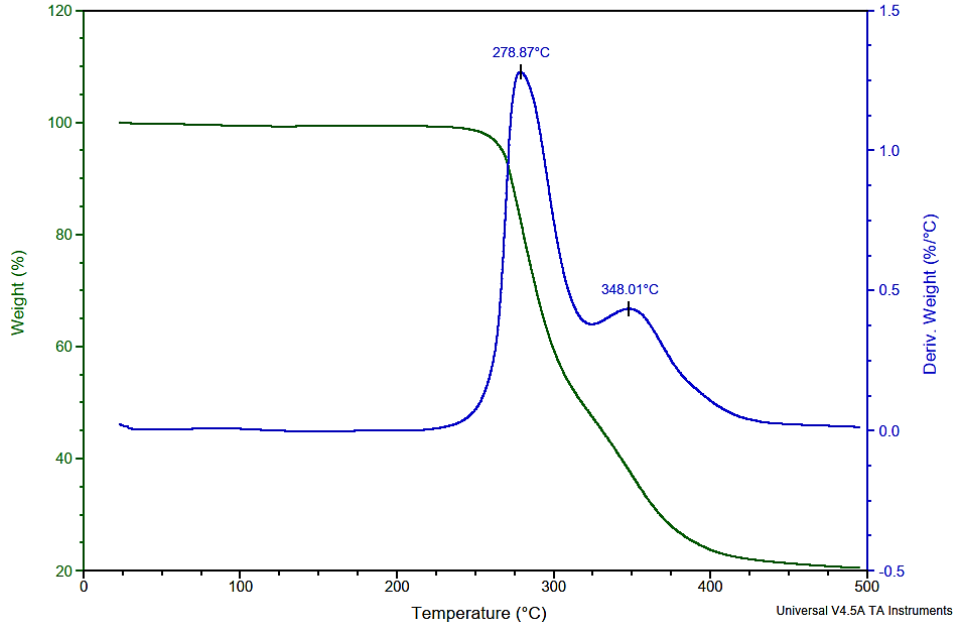
**Şekil 4.19** PECH 100 – PEG1450 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri

Her üç termogramda da ilkinin 275-320 °C aralığında ikincisinin 345-360 °C aralığında olan iki basamaktan oluşan bozunmanın sergilendiği gözlenmektedir. PECH polimeri için literatürde (Nelson, 2018), TGA analizine dayalı bozunma sıcaklığı 368 °C dir. Benzer şekilde PEG için tek basamakta 383 °C olarak verilmektedir (Tingting, 2017). Bu bilgiler ışığında, elde edilen iki basamaklı bozunmanın ilkinin PECH ikincisini PEG birimlerine yorabiliriz. Pik yüksekliklerine bakılarak çapraz bağ yoğunluğu ile elde edilen çapraz bağlı polimerin PEG içeriği arasında doğrusal ilişki olduğu söylenebilir. Başka bir deyişle, PECH25-PEG400 de PEG biriminin en az PECH100-PEG400 de ise en fazla olduğu görülmektedir. Ancak, PEG400 köprüleriyle elde edilen çapraz bağlı ürünlerin üçünde de PECH ana zincirleri kütleli olarak baskın kalmıştır.

Sample: 4  
Size: 7.9850 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\Users\Lenovo\Desktop\tga\4.001  
Operator: nalan t. k.  
Run Date: 02-Jun-2022 07:53  
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

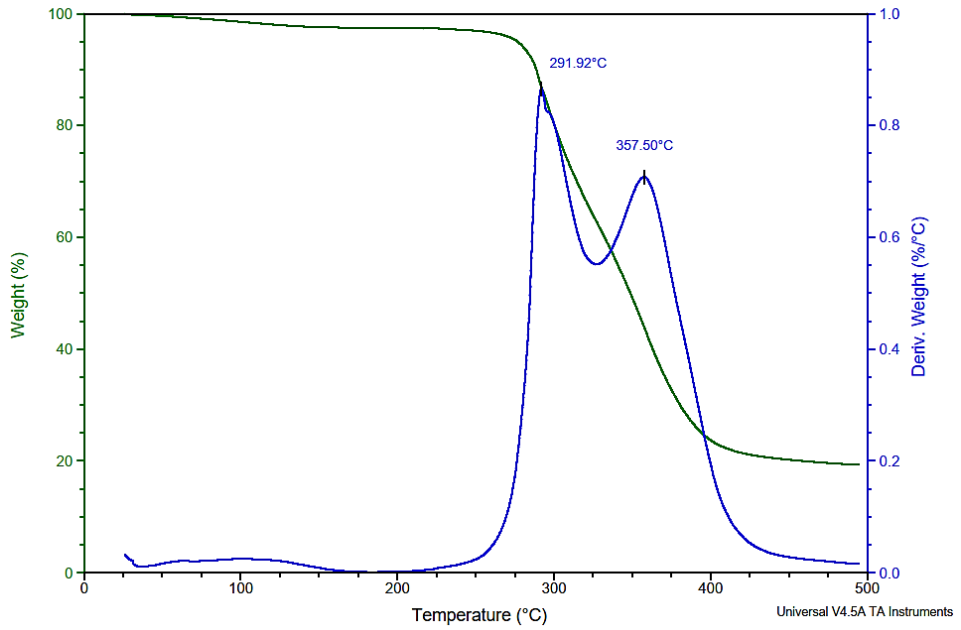


Şekil 4.20 PECH25 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri

Sample: 5  
Size: 10.6780 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\Users\Lenovo\Desktop\tga\5.001  
Operator: nalan t. k.  
Run Date: 02-Jun-2022 11:16  
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

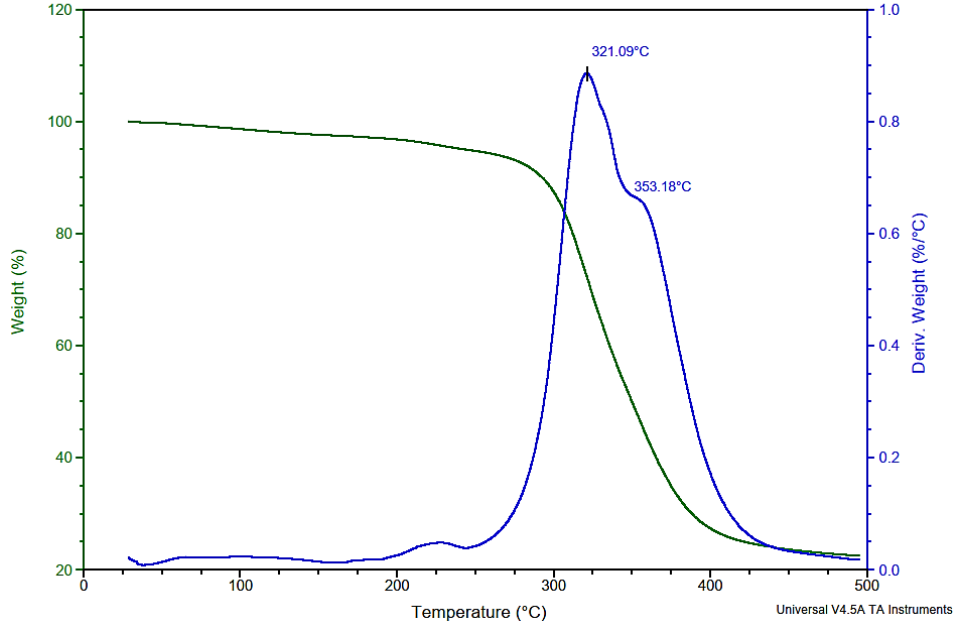


Şekil 4.21 PECH50 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri

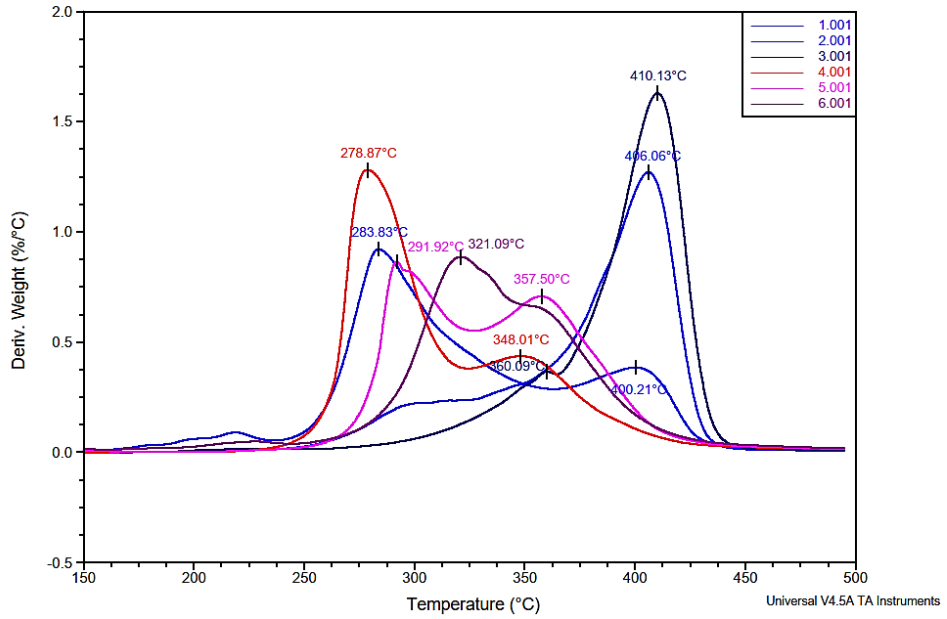
Sample: 6  
Size: 10.4400 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\Users\Lenovo\Desktop\lga\6.001  
Operator: nalan t. k.  
Run Date: 02-Jun-2022 13:43  
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Şekil 4.22 PECH100 – PEG400 dip çapraz bağlı polimerin TGA eğrileri



Şekil 4.23 Çapraz bağlı tüm örnekler (1. PECH25-PEG1450, 2. PECH50-PEG1450, 3. PECH100-PEG1450, 4. PECH25-PEG400, 5. PECH50-PEG400, 6. PECH100-PEG400) için elde edilen DTG eğrileri

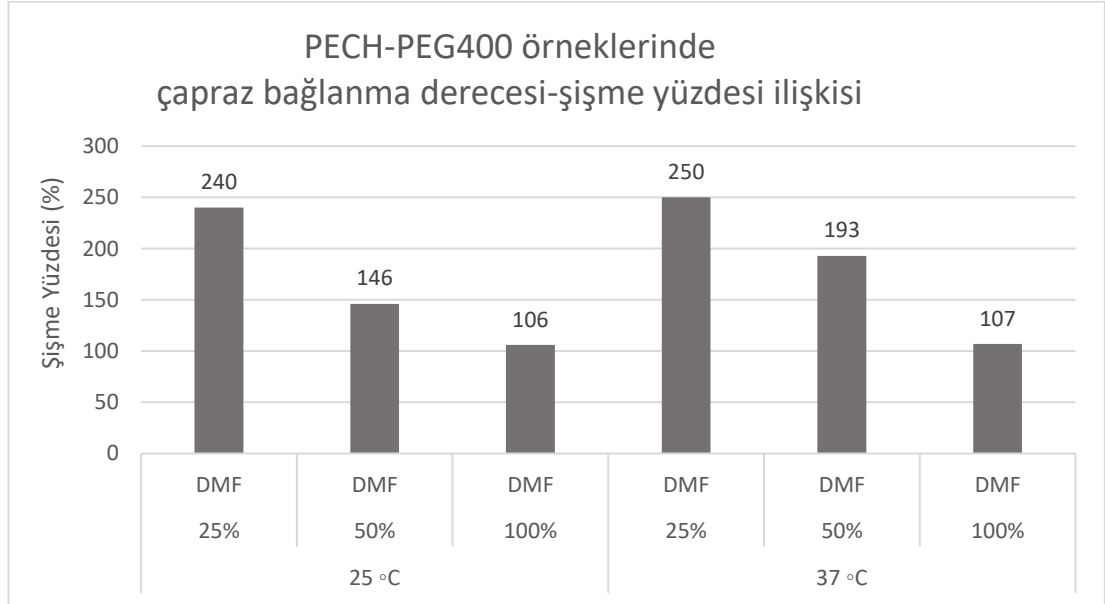
#### 4.5 Şişme Deneyleri

PECH numunesinin PEG400 ve PEG1450 ile farklı çapraz bağlanma yüzdeli (%25, %50 ve %100) ve farklı sıcaklıklarda (25 ve 37°C) DMF, THF, metanol ve aseton içerisinde bekleterek belirli saat aralıklarında (1, 2, 4, 8, 12, 24 ve 48) çıkarılıp tartılarak şişme yüzdeleri hesaplandı.

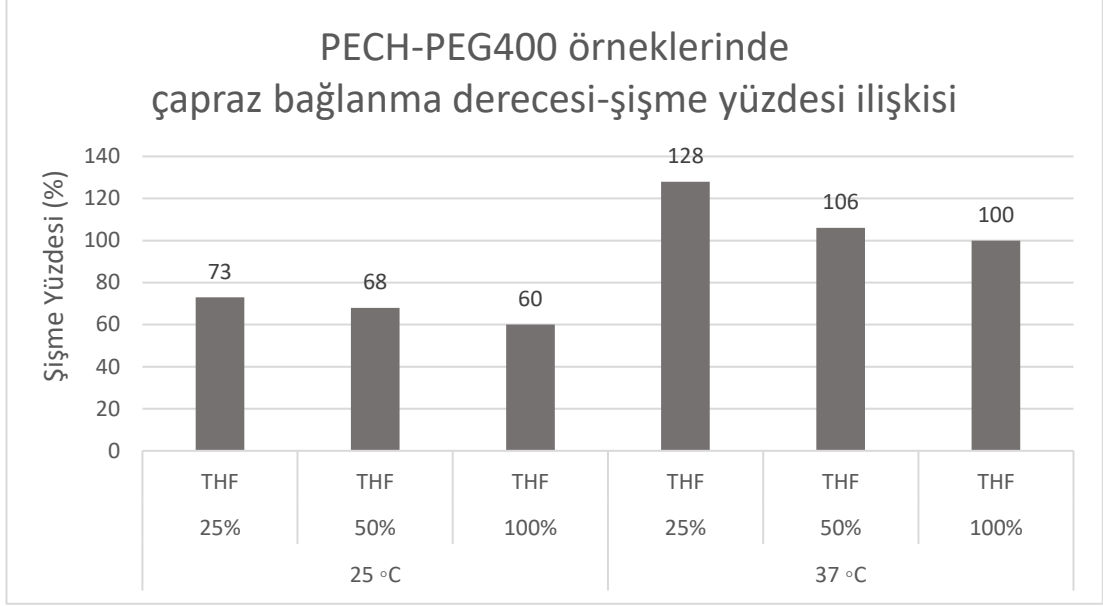
##### 4.5.1 Çapraz Bağ Yoğunluğunun Şişme Yüzdesine Etkisi

Yapılan hesaplamalar sonucu PECH-PEG400 örneklerinde çapraz bağlanma oranı (25'ten 100'e) arttıkça her iki sıcaklıkta da DMF (Şekil 4.24), THF (Şekil 4.25), metanol (Şekil 4.26) ve aseton (Şekil 4.27) içindeki şişme yüzdesi genel olarak azaldığı görüldü. Bu durum çapraz bağlanma oranının şişme yüzdesi üzerindeki etkisini göstermiştir.

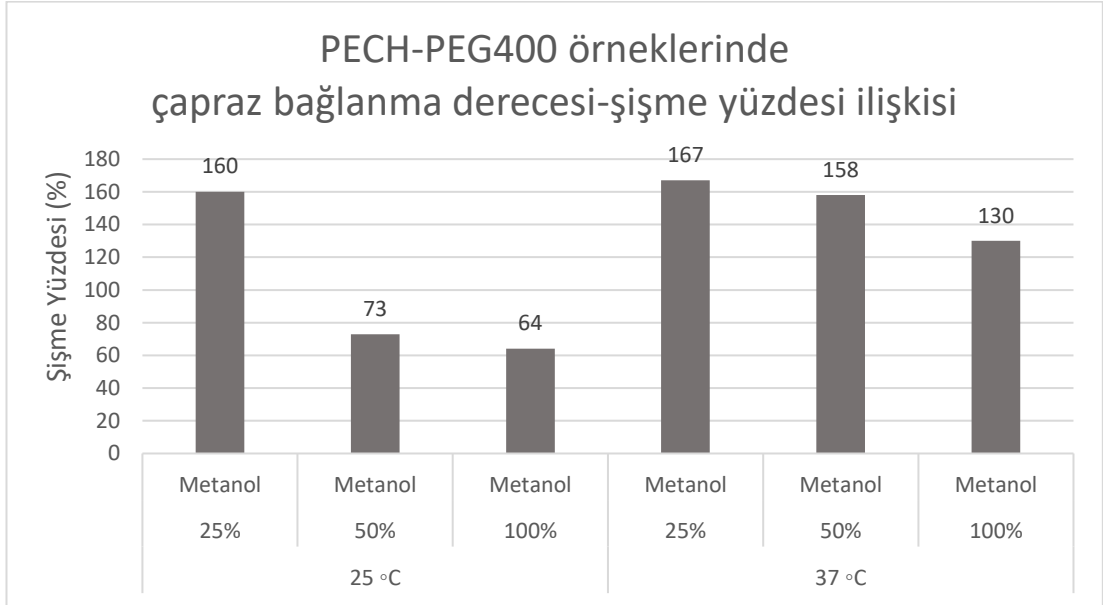
Ancak PECH-PEG1450 çapraz bağlı polimer örneğinde çapraz bağlanma yüzdesi arttıkça PEG1450 miktarı PECH miktarına yakın olduğundan dolayı ve PEG1450 nin metanol ve aseton içindeki çözünürlüğü dikkate alındığında şişme üzerine etkileri farklı sıcaklıklarda (25 ve 37°C) DMF (Şekil 4.28), THF (Şekil 4.29), metanol (Şekil 4.30) ve aseton (Şekil 4.31) için değişkenlik gösterdiği görüldü.



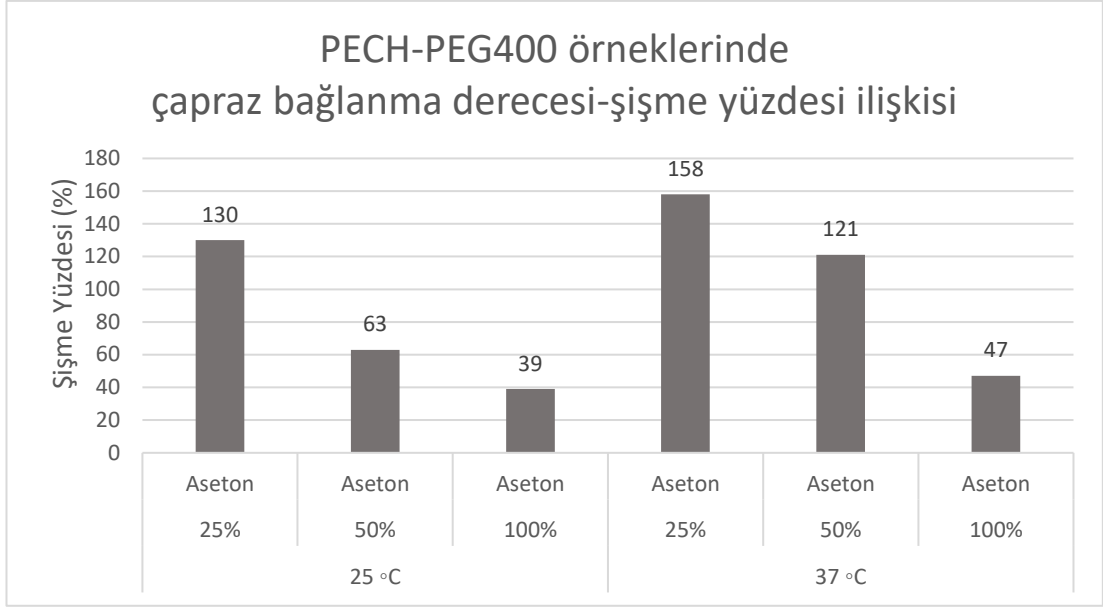
**Şekil 4.24** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisindeki şişme yüzdeleri



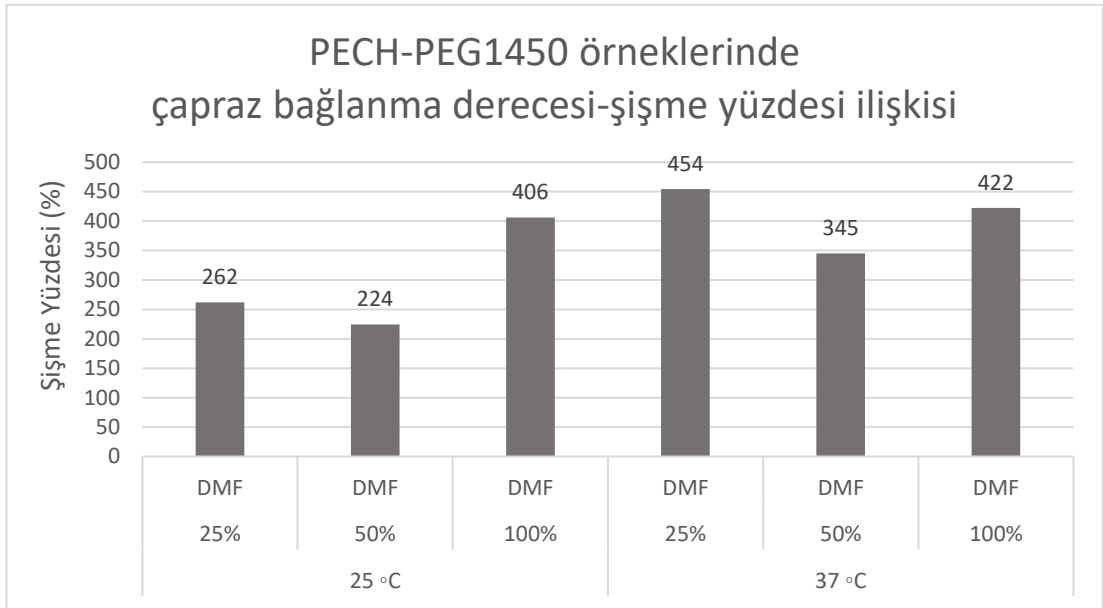
**Şekil 4.25** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisindeki şişme yüzdeleri



**Şekil 4.26** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisindeki şişme yüzdeleri

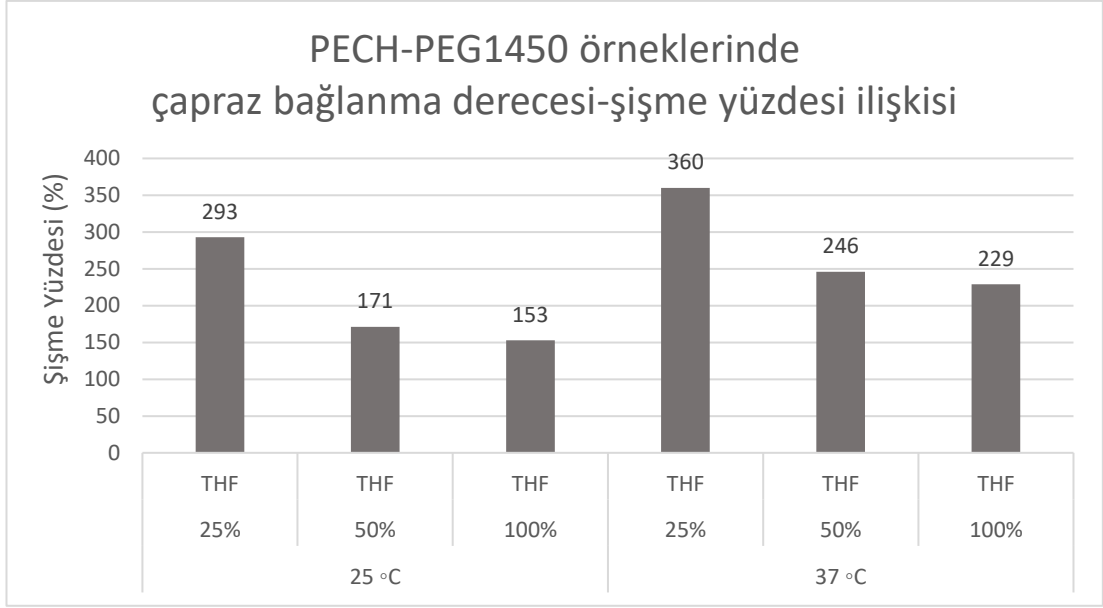


**Şekil 4.27** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisindeki şişme yüzdeleri

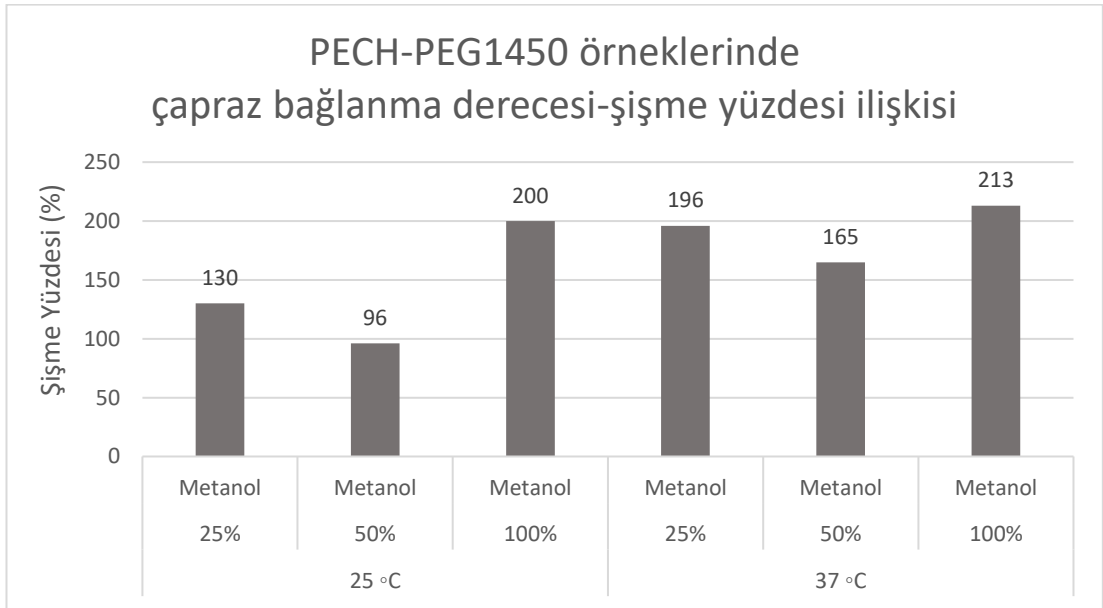


**Şekil 4.28** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisindeki şişme yüzdeleri

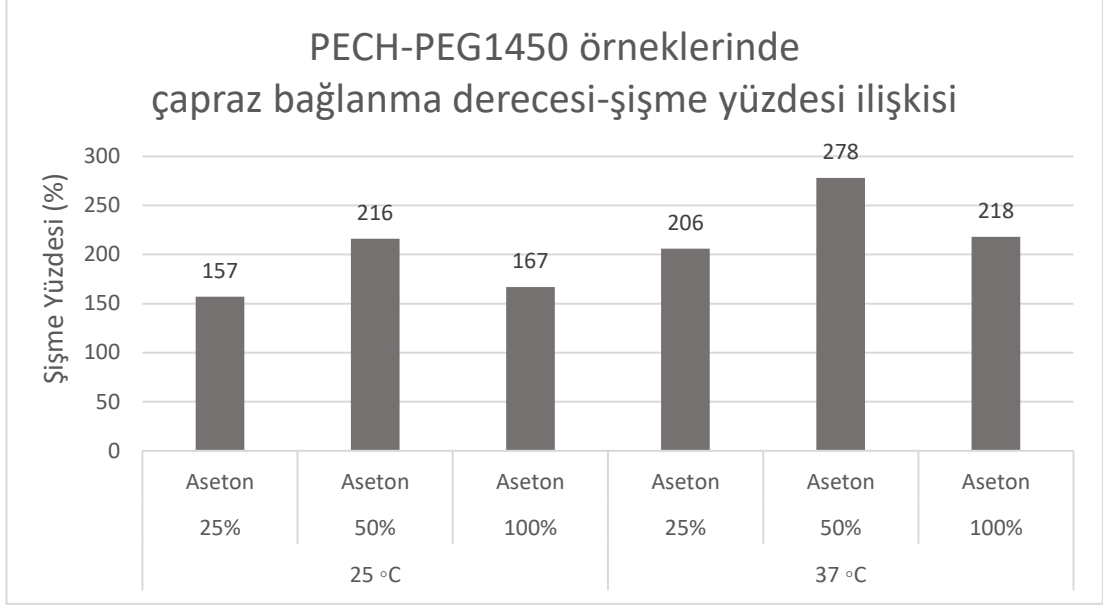




**Şekil 4.29** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisindeki şişme yüzdeleri



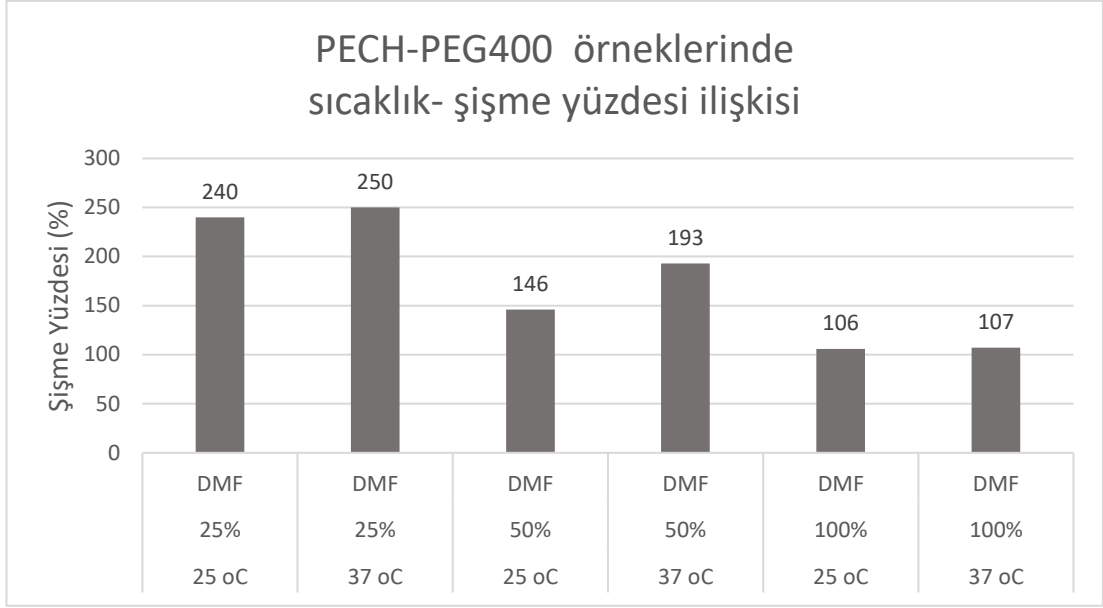
**Şekil 4.30** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisindeki şişme yüzdeleri



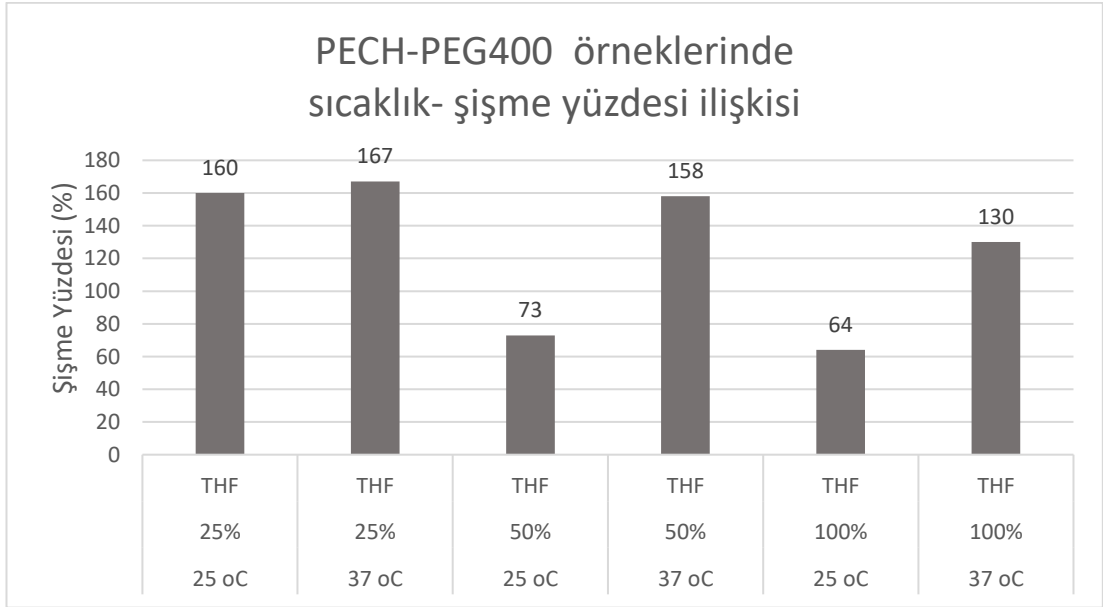
**Şekil 4.31** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisindeki şişme yüzdeleri

#### 4.5.2 Şişme Yüzdesine Sıcaklık Etkisi

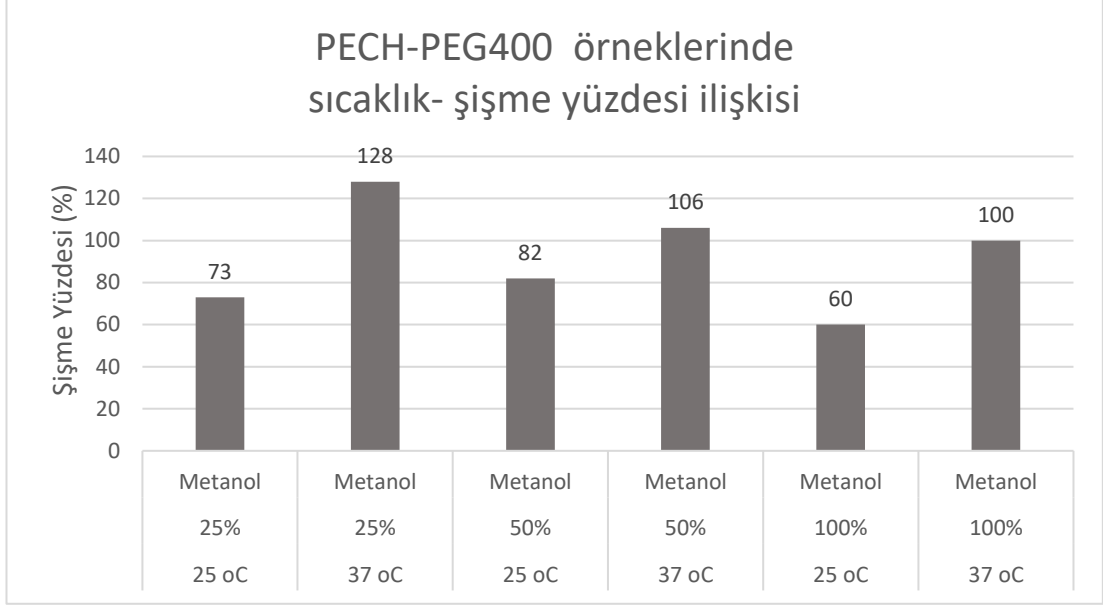
Farklı çapraz bağ oranına sahip PECH-PEG400'lerin çapraz bağlanma oranına bakılmaksızın DMF (Şekil 4.32), THF (Şekil 4.33), metanol (Şekil 4.34) ve aseton (Şekil 4.35) içindeki şişme yüzdesinin sıcaklıkla arttığı görüldü. Bu durum sıcaklığın şişme üzerindeki doğru orantılı olduğunu göstermiştir. Bu durum PECH-PEG1450 örnekleri DMF (Şekil 4.36), THF (Şekil 4.37), metanol (Şekil 4.38) ve aseton (Şekil 4.39) için de tamamen geçerlidir. Yani bakıldığında farklı çapraz bağlanma oranına ve farklı köprü uzunluklarına sahip PECH-PEG polimer örneklerinin fark göstermeksizin sıcaklık arttıkça şişme yüzdesinin de arttığı görülmüştür.



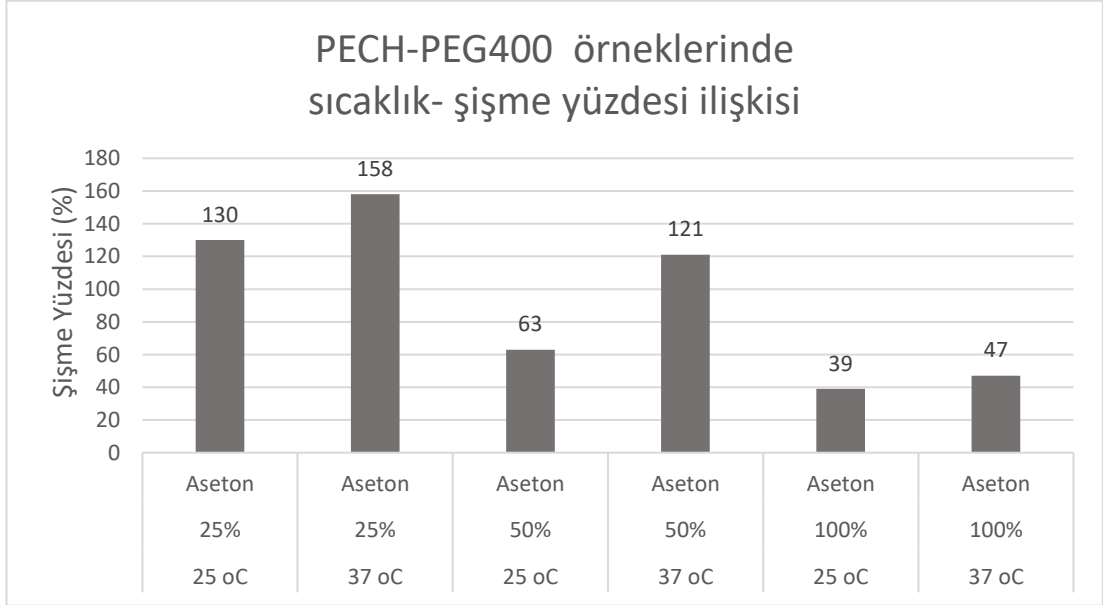
**Şekil 4.32** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin DMF içerisindeki şişme yüzdelere sıcaklık etkisi



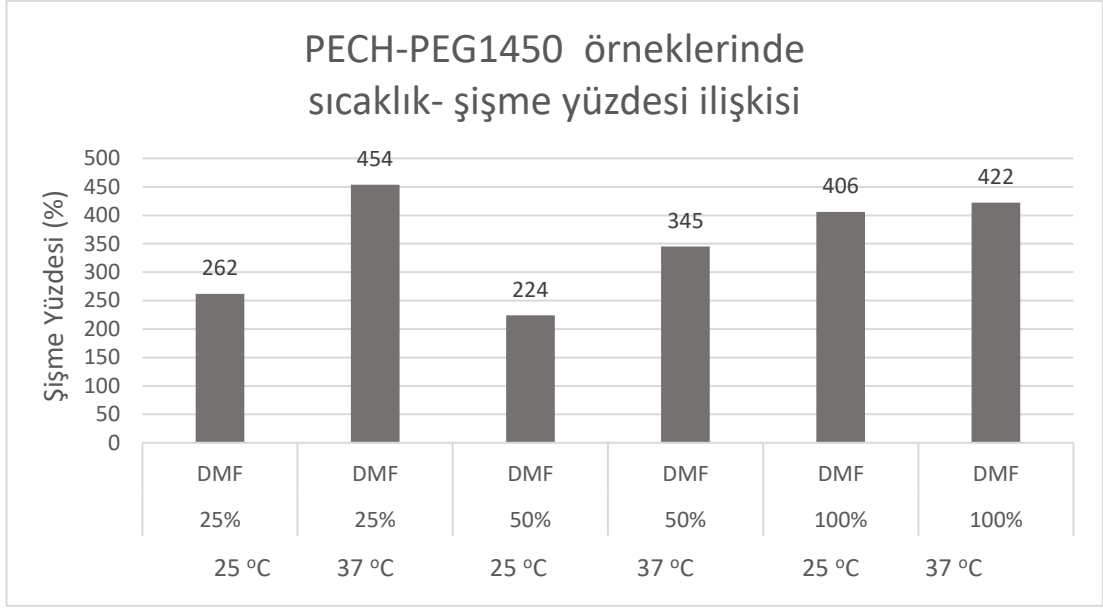
**Şekil 4.33** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin THF içerisindeki şişme yüzdelere sıcaklık etkisi



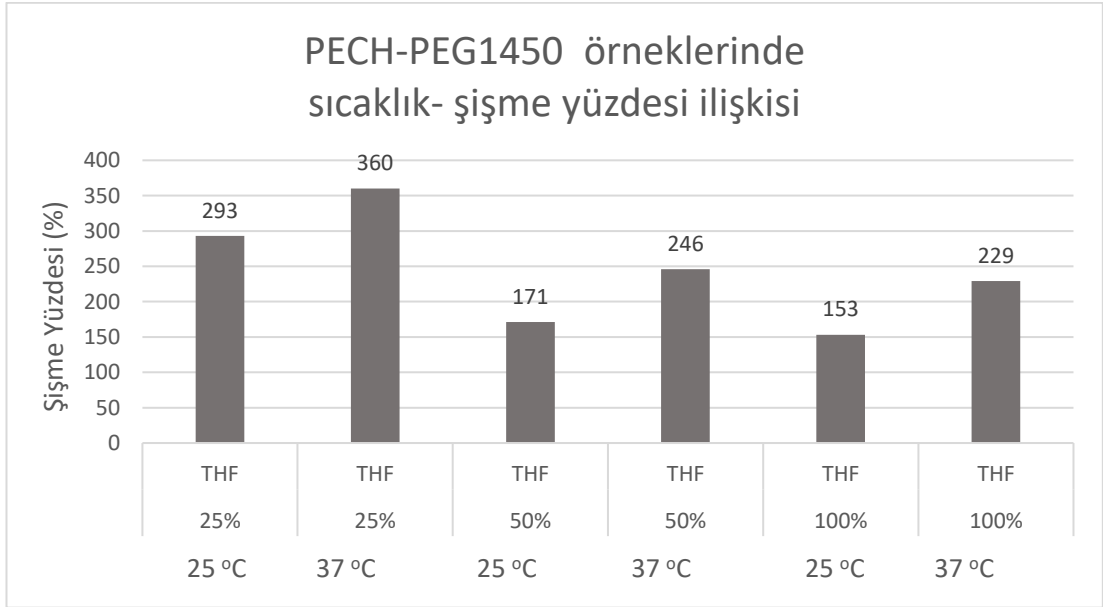
**Şekil 4.34** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin metanol içerisindeki şişme yüzdelere sıcaklık etkisi



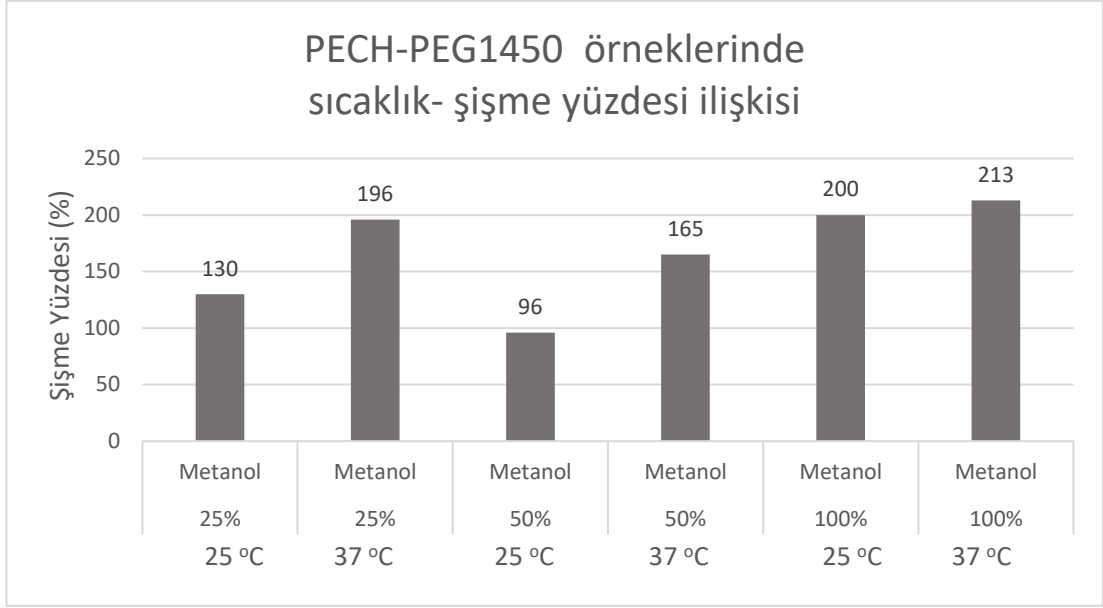
**Şekil 4.35** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG400 örneklerinin aseton içerisindeki şişme yüzdelere sıcaklık etkisi



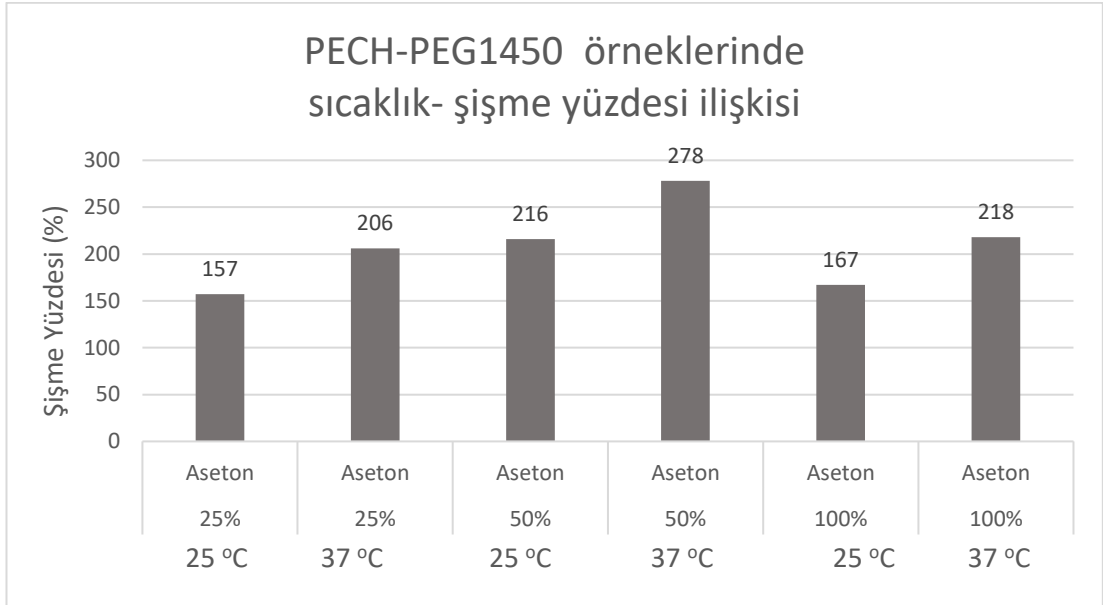
**Şekil 4.36** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin DMF içerisindeki şişme yüzdelere sıcaklık etkisi



**Şekil 4.37** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin THF içerisindeki şişme yüzdelere sıcaklık etkisi



**Şekil 4.38** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin metanol içerisindeki şişme yüzdelere sıcaklık etkisi

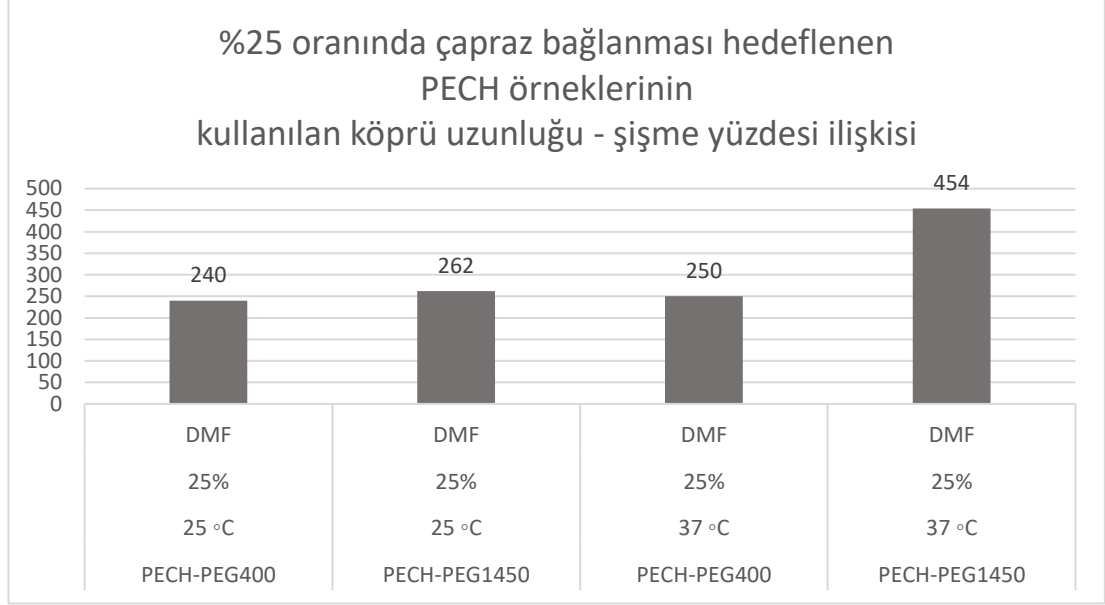


**Şekil 4.39** Farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip PECH25/50/100-PEG1450 örneklerinin aseton içerisindeki şişme yüzdelere sıcaklık etkisi

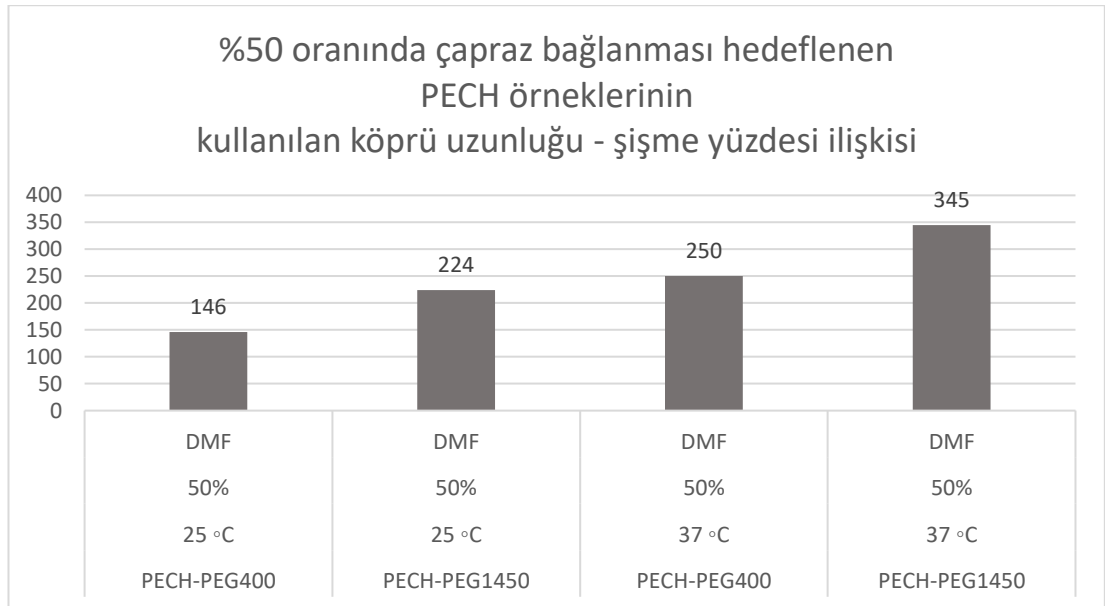
#### 4.5.3 Köprü Uzunluğunun Şişme Yüzdesine Etkisi

PECH polimerinin aynı yüzde oranına sahip farklı köprü uzunluklarında bulunan örneklerinde görüldüğü üzere her iki sıcaklıkta da (25 ve 37°C), DMF (Şekil 4.40, 4.41, 4.44), THF (Şekil 4.43, 4.44, 4.45), Aseton (Şekil 4.46, 4.47, 4.48) ve Metanol (Şekil 4.49, 4.50, 4.51) içindeki şişme yüzdesinin arttığı görüldü. Bu durum köprü uzunluğunun şişme yüzdesi ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir.

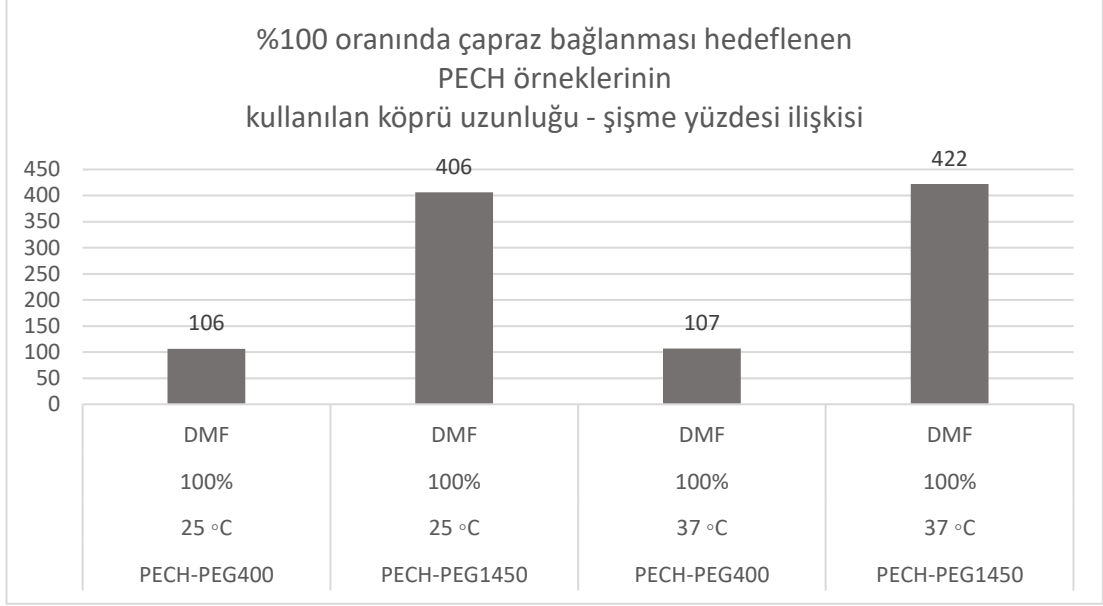
Genel olarak bakıldığında farklı yüzdeler oranına ve farklı zincir uzunluklarına sahip PECH-PEG polimer örneklerinin fark göstermeksizin köprü uzunluğu arttıkça şişme yüzdesinin de arttığı görülmüştür.



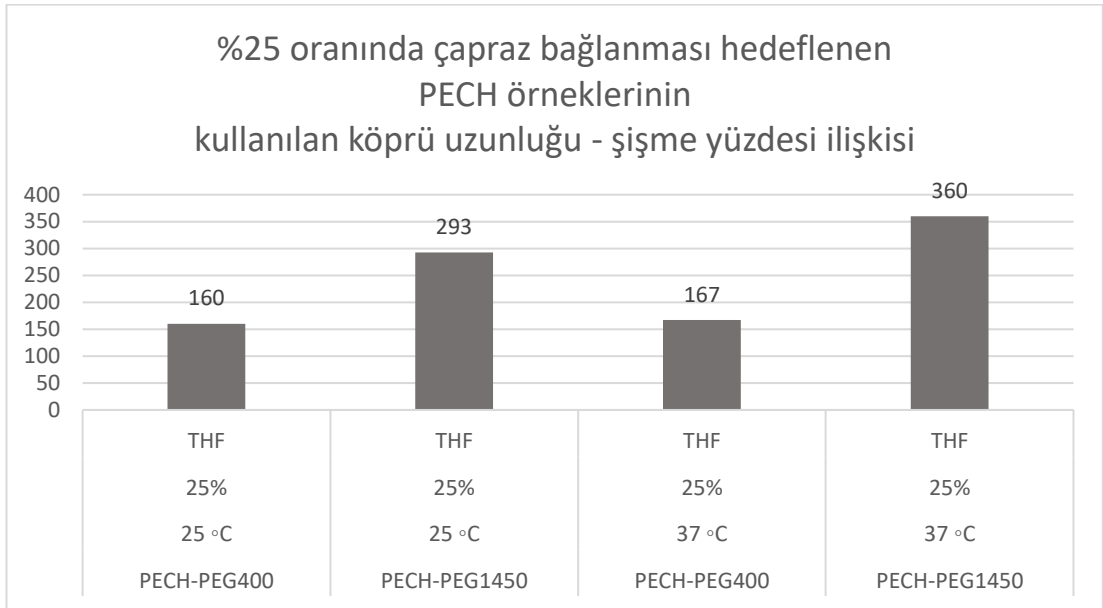
**Şekil 4.40** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisinde şişme yüzdeleri



**Şekil 4.41** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisinde şişme yüzdeleri

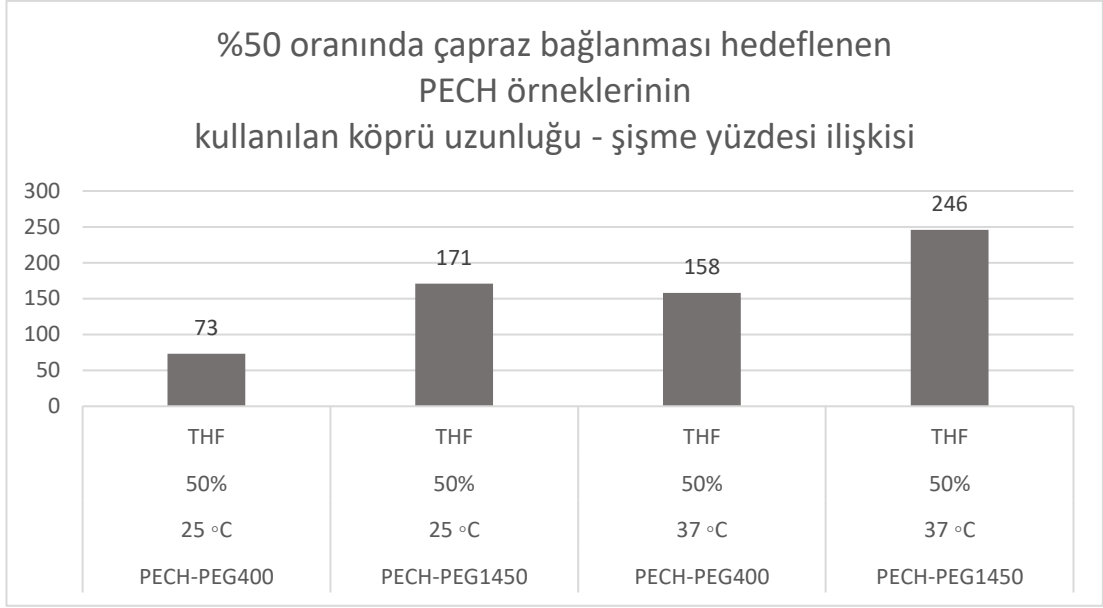


**Şekil 4.42** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) DMF içerisinde şişme yüzdeleri

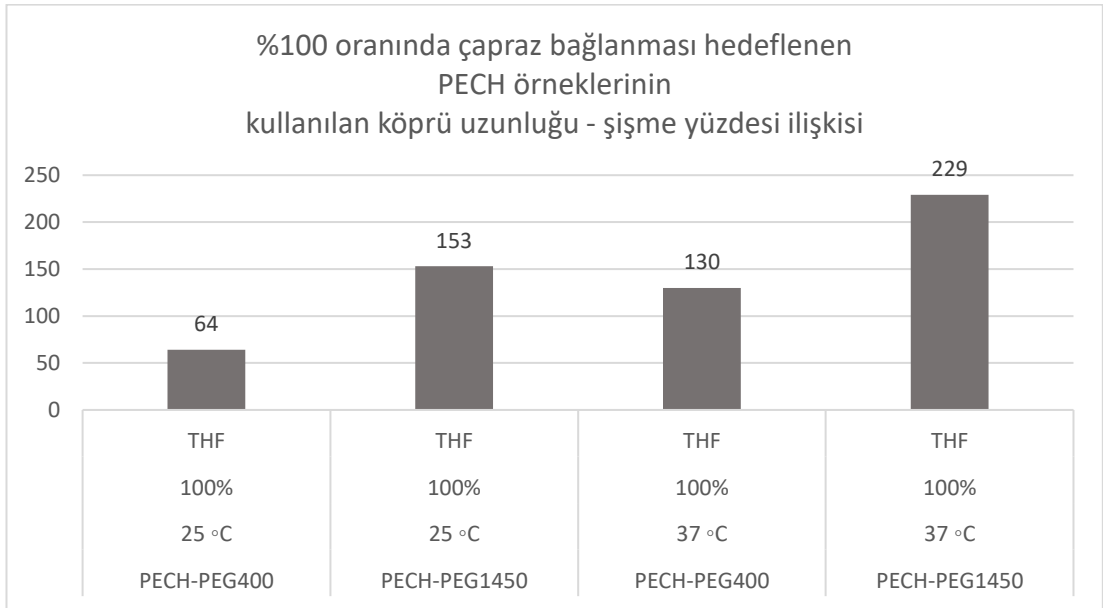


**Şekil 4.43** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisinde şişme yüzdeleri

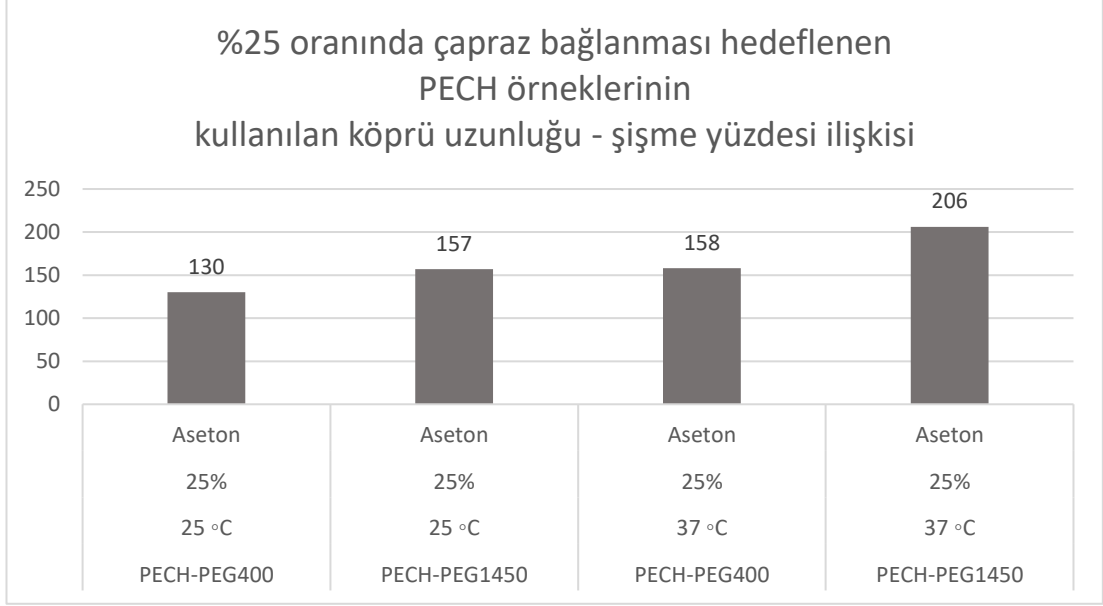




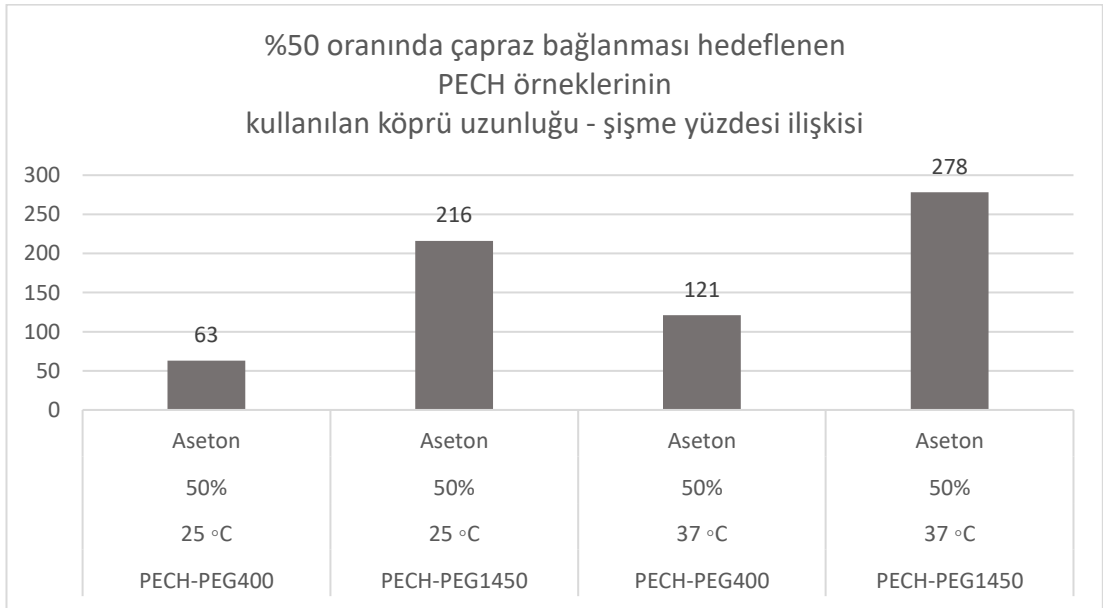
**Şekil 4.44** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisinde şişme yüzdeleri



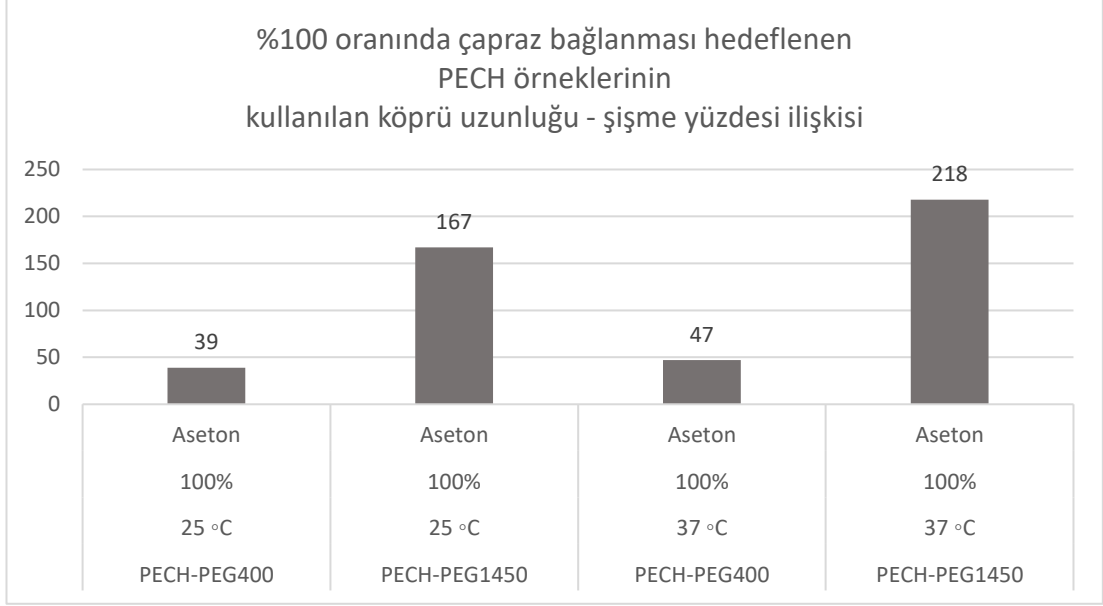
**Şekil 4.45** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) THF içerisinde şişme yüzdeleri



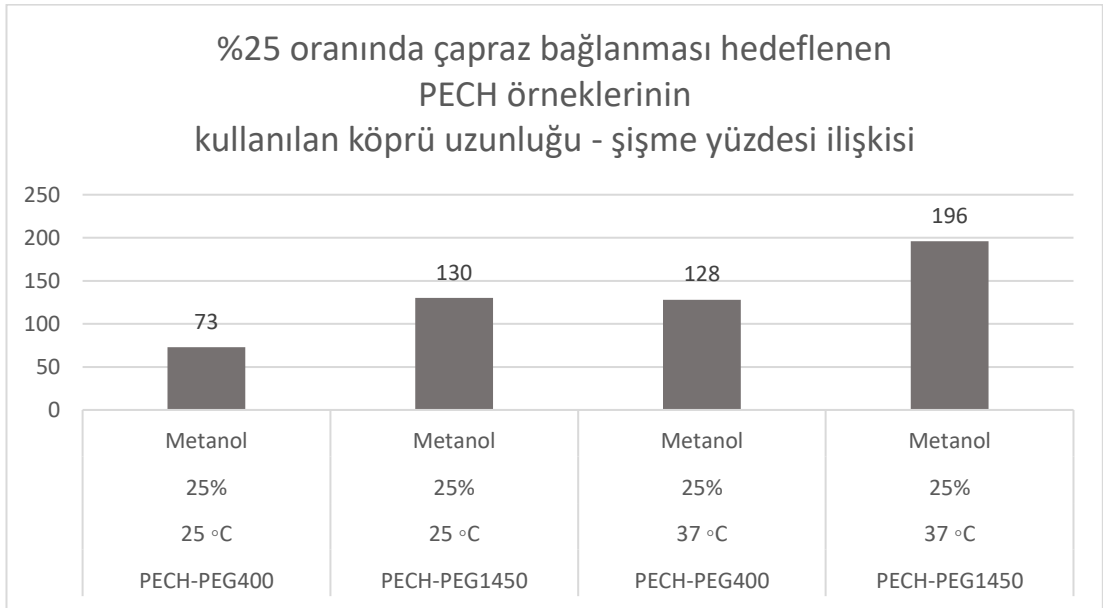
**Şekil 4.46:** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisinde şişme yüzdeleri



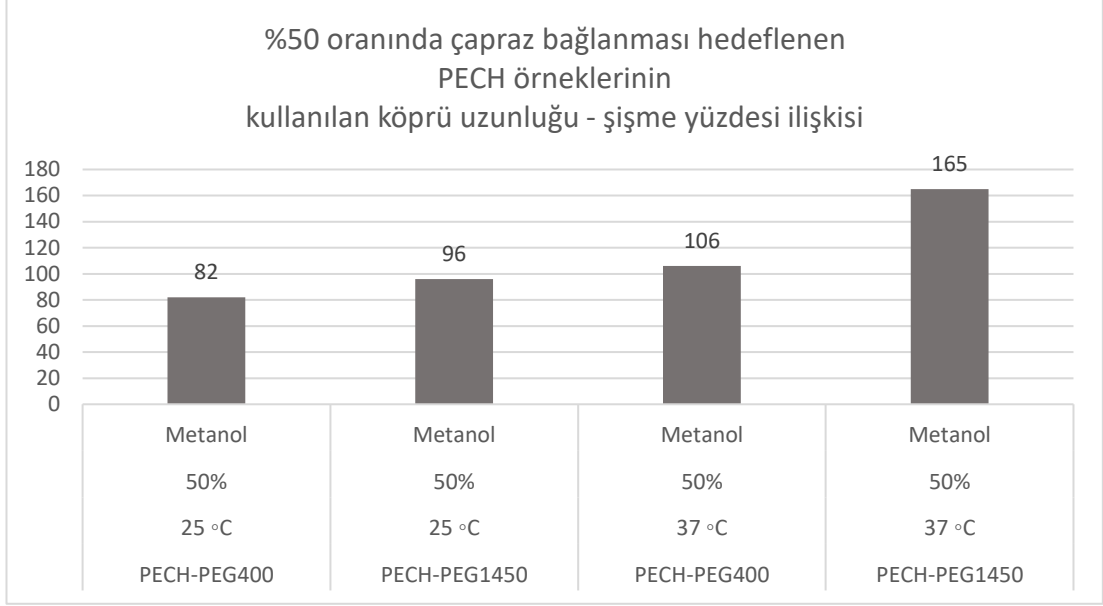
**Şekil 4.47** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisinde şişme yüzdeleri



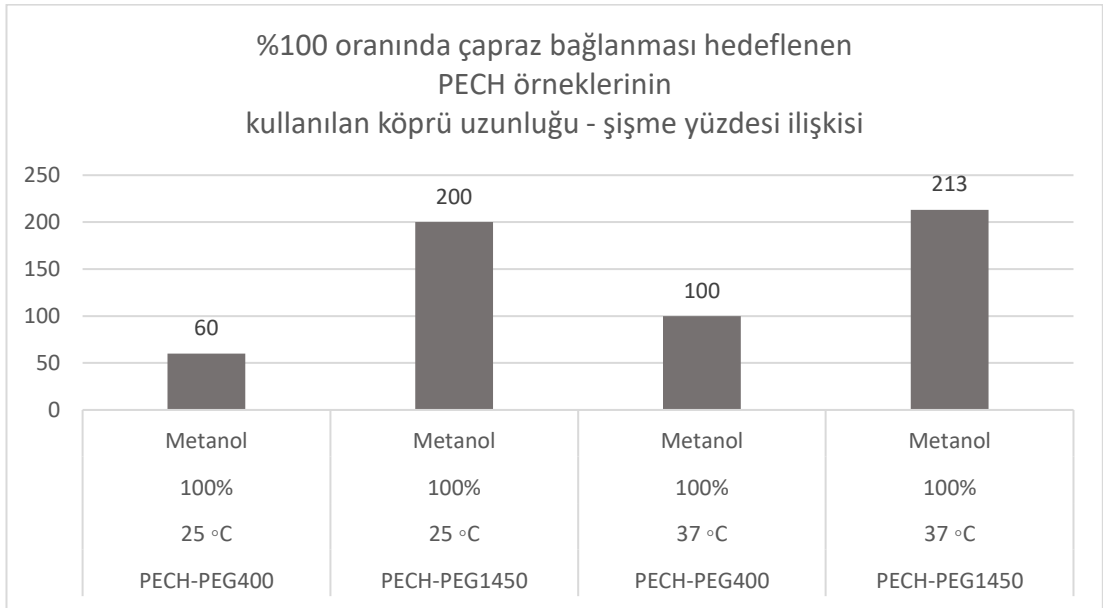
**Şekil 4.48** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) aseton içerisinde şişme yüzdeleri



**Şekil 4.49** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisinde şişme yüzdeleri



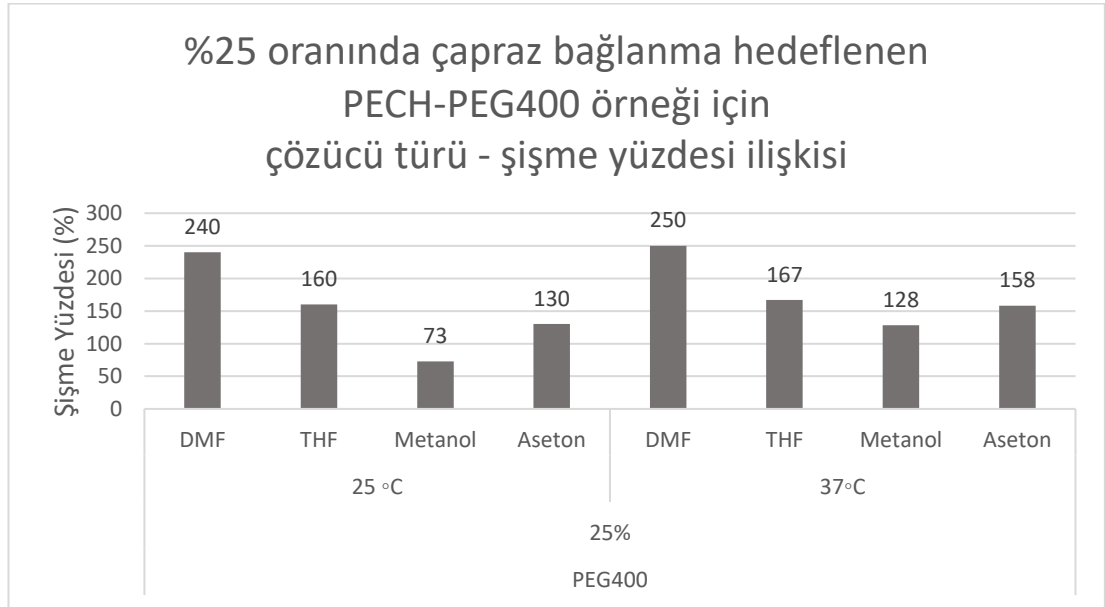
**Şekil 4.50** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisinde şişme yüzdeleri



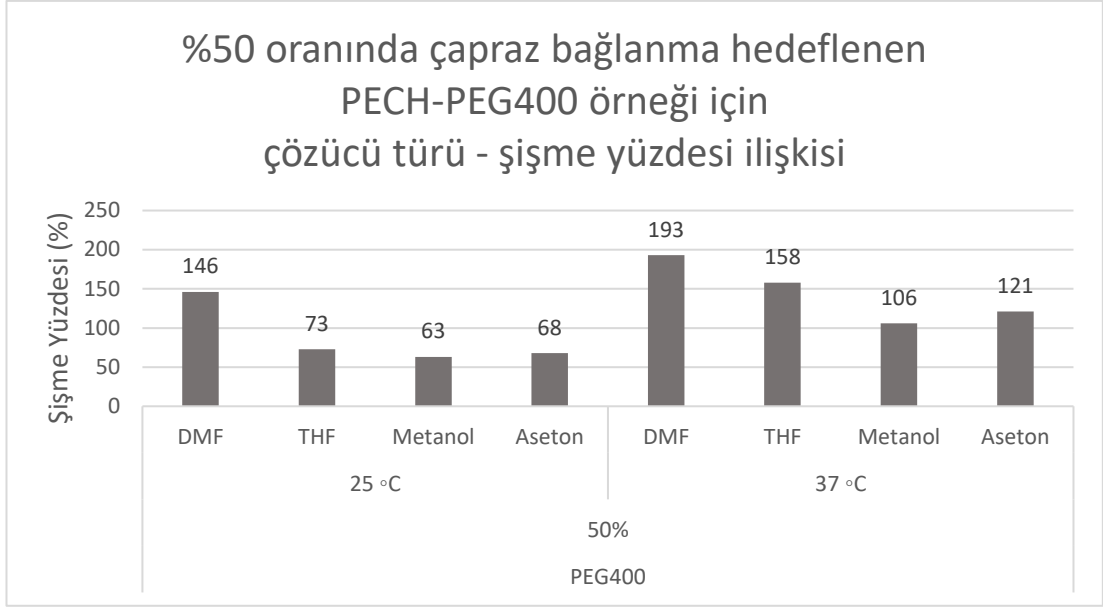
**Şekil 4.51** İki farklı uzunluktaki (PEG400 ve PEG1450) PEG köprüleriyle %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) metanol içerisinde şişme yüzdeleri

#### 4.5.4 Şişme Yüzdesine Çözücü Türünün Etkisi

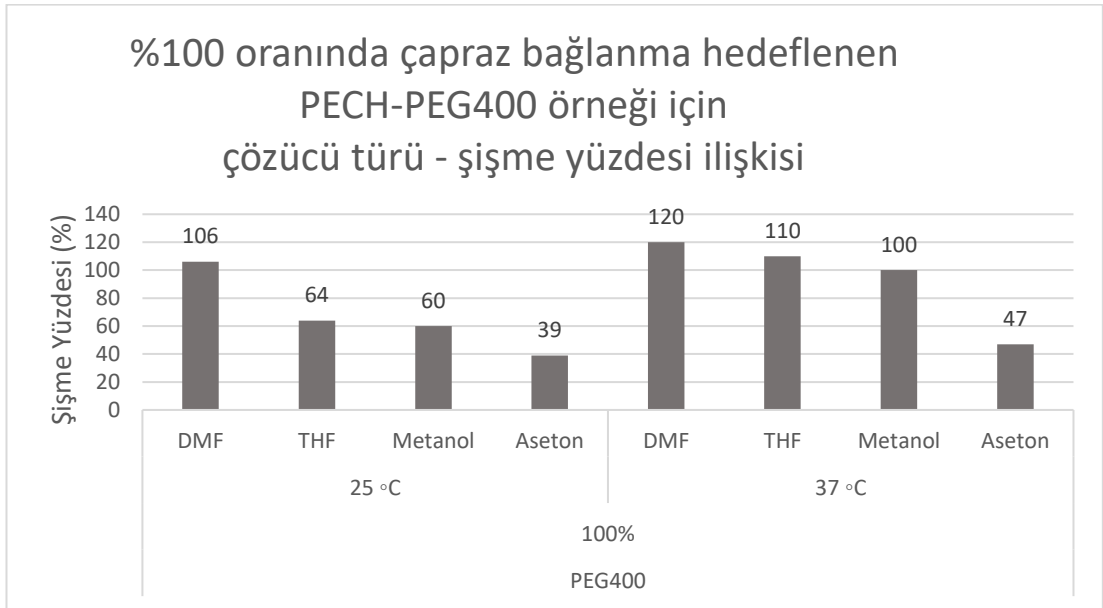
Çapraz bağlı 6 farklı polimerin tüm çözücüler içindeki şişme yüzdelerinin karşılaştırması her iki sıcaklık (25 ve 37°C) için de yapılmıştır. PECH25-PEG400 (Şekil 4.52), PECH50-PEG400 (Şekil 4.53), PECH100-PEG400 (Şekil 4.54), PECH25-PEG1450 (Şekil 4.55), PECH50-PEG1450 (Şekil 4.56) ve PECH100-PEG1450 (Şekil 4.57) örneklerinin DMF içerisinde şişme yüzdelerinin diğer çözücülerden her durumda daha yüksek olduğu en belirgin sonuçtur. Ancak, diğer üç çözücüdeki şişme yüzdeleri PEG oranına ve sıcaklığa bağlı olarak dalgalanma sergilemekte ve net bir değerlendirme yapılamamaktadır. Bu davranışın iki nedeni olabilir. Birincisi, PEG oranının kütlece çok yüksek olduğu örneklerde (PECH50-PEG1450 ve PECH100-PEG1450) polimer karakterinin PEG yönünde değişmesi ve dolayısıyla çözücü-PEG etkileşiminin rol almasıdır. İkincisi, sıcaklıkla değişen bağ dinamikleridir. Bilindiği gibi hidrojen bağı kuvveti sıcaklıkla değişim gösterir. Bu da şişme davranışını değiştirebilir.



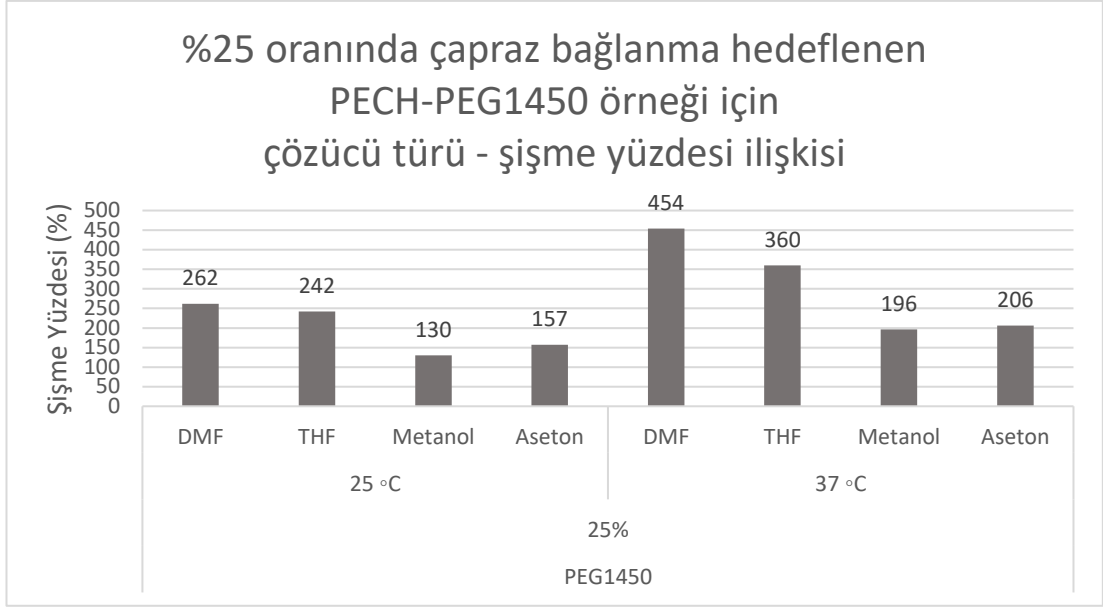
**Şekil 4.52** %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH25-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelerinin karşılaştırılması



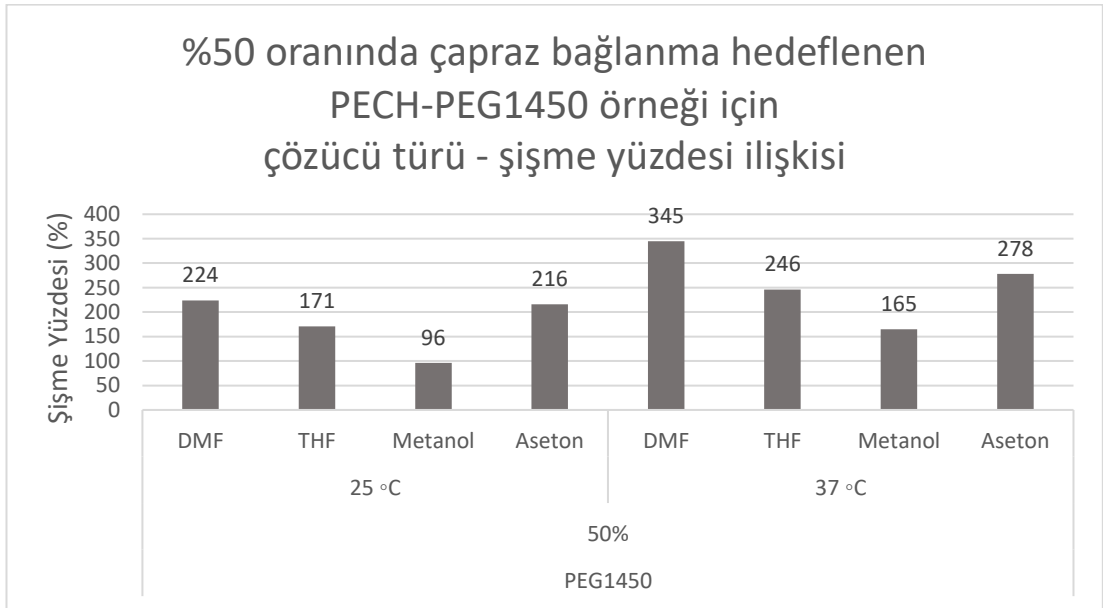
**Şekil 4.53** %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH50-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelерinin karşılaştırılması



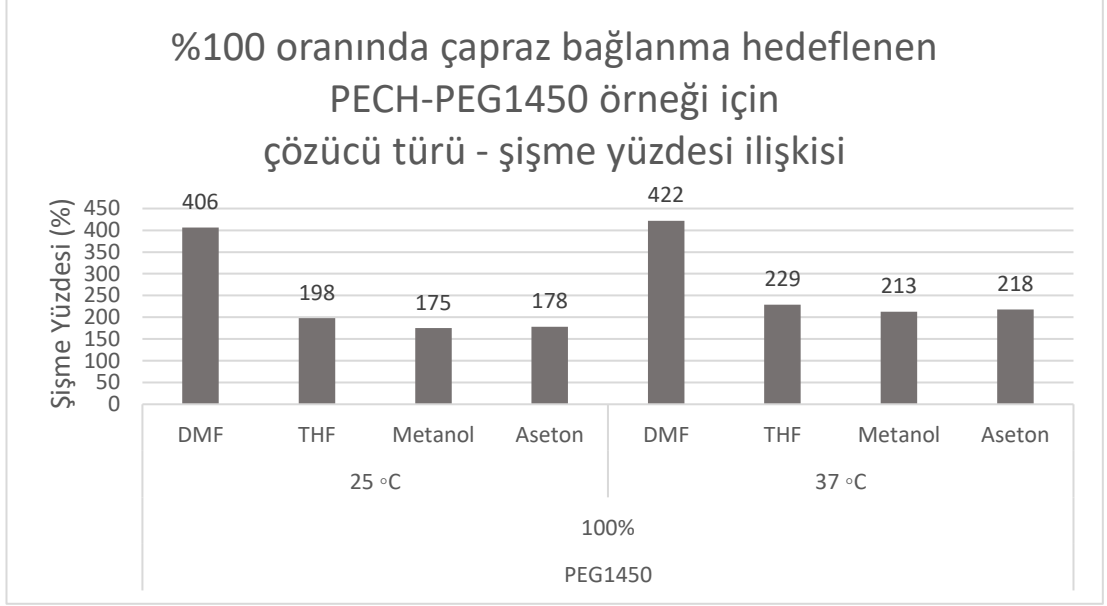
**Şekil 4.54** %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH100-PEG400 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelерinin karşılaştırılması



**Şekil 4.55** %25 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH25-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelерinin karşılaştırılması



**Şekil 4.56** %50 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH50-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelерinin karşılaştırılması



**Şekil 4.57** %100 oranında çapraz bağlanması hedeflenen PECH100-PEG1450 örneklerinin iki farklı sıcaklıkta (25 ve 37 °C) dört farklı çözücüde (DMF, THF, metanol ve aseton) şişme yüzdelerinin karşılaştırılması



## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sonuç olarak;

1. PECH polimeri iki farklı uzunluktaki PEG oligomerleriyle (PEG400 ve PEG 1450) click reaksiyonu sonucunda %25, %50 ve %100 oranda çapraz bağlanması hedefiyle oluşturulan 6 örnek (PECH25-PEG400, PECH50-PEG400, PECH100-PEG400, PECH25-PEG1450, PECH50-PEG1450, PECH100-PEG1450) gerçekleştirildi.

2. Oluşun 6 farklı örnekte yapılan inceleme ve ölçümler sonucunda, çapraz bağ yüzdesi arttıkça şişme oranının ters orantılı olarak tüm örneklerde düştüğü,

3. Sıcaklık arttıkça her durumda da şişme yüzdelерinin tüm örneklerde arttığı,

4. Köprü uzunluğu arttıkça şişme yüzdesinin tüm örneklerde arttığı,

5. Tüm çözücüler içerisinde genel olarak DMF içerisindeki şişme yüzdesinin PECH ile arasında oluşan dipol-dipol etkileşiminden kaynaklı olarak ön planda olduğu görüldü.

Ancak PECH100-PEG1450 çapraz bağlı polimer örneklerinde PEG polimerinin yoğunluğunun fazla olmasından kaynaklı olarak polimerin PECH değil de PEG'in molekül ağırlığının fazla olmasından dolayı polimerin PEG olarak davranabileceği ve aseton ile arasında ki kimyasal etkileşim sonucunda şişme davranışının diğerlerinden farklı olduğu gözlenmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Anonim, (2022). Poly(epichlorohidrin) Macromolecule. <https://polymerdatabase.com/polymers/polyepichlorohydrin.html> - (Eriřim tarihi: 14.12.2022).
- Amiya, T. & Tanaka, T. (1987). Coil-globula transition in polymers. *Macromolecules*, 20, 1162-1164.
- Bailey, FE. & Koleske, JV. (1976). Poly(Ethylene Oxide). *Academic Press*, 173 pp.
- Bailey, FE. & Koleske, JV. (Eds.) (1991). Alkylene oxides and their polymers. *CRC Press*, 272 pp.
- Balasubramanian, R., Fathima Rigana, M., Balaji, S., Selvamani A. & Sarojadevi M. (2017). New polytriazoleimides containing green synthesized titanium dioxide using *Artemisia pallens* plant extract: optical, dielectric, thermal and mechanical properties. *New Journal of Chemistry*, 41, 2815.
- Balcı, M., Allı, A., Hazer, B., Guven, O., Cavicchi, K. & Cakmak, M. (2010) Synthesis and characterization of novel comb-type amphiphilic graft copolymers containing polypropylene and polyethylene glycol. *Polymer Bulletin*, 64 (7), 691-705.
- Bardakçı, B. (2004). Delikli Ortamlarda Absorbe Edilmiş Maddelerin Fourier Dönüşümlü Kırmızı Altı Spektroskopisi ile İncelenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.
- Brown, HC. & Heim, P. (1973). Selective reductions. XVIII. Fast reaction of primary, secondary, and tertiary amides with diborane. Simple, convenient procedure for the conversion of amides to the corresponding amines. *The Journal of Organic Chemistry*, 38, 912
- Bogdanov, B., Vidts, A., Van Der Buicke, A., Verbeeck, R. & Schacht, E. (1998). Synthesis and thermal properties of poly(ethylene glycol)-poly( $\epsilon$ -caprolactone) copolymers. *Polymer*, 39 (8-9), 1631-1636.
- Ceresa, RJ. (1978). The chemical modification of polymers: Science and Technology of Rubber, Editor: Eirich FR., Academic Press, New York, 455-488.
- Çavuşoğlu, Y. (2003). Çapraz Bağlı Poli (Dimetil Siloksan) Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çelik, MS. (2007). Bazı Gerilmeli Halkalı Allenlerin Titreşim Frekanslarının Hesapsal Yöntemler ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Christopher, DH., Xin-Ming, L. & Dong, W. (2008). Click chemistry, A powerful tool for pharmaceutical sciences. *Pharmaceutical Research*, 25, 2216-2230.
- Durukan, HB. (2007). Kimyasal Çapraz Bağlı Akrilamid/sitrokoni asit/sodyum akrilat termopolimerlerinin hazırlanışı, karakterizasyonu ve soğurum özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Aydın.

- Dust, MJ., Fang, ZH. & Harris, JM. (1990). Proton NMR characterization of poly(ethylene glycols) and derivatives. *Macromolecules*, 23(16), 3742-3746.
- Fettes, EM. (1964). *Chemical Reaction of Polymers*, Wiley Interscience: New York.
- Goethals, EJ. (1989). *Telechelic polymers: Synthesis and application*, CRC press, 121 pp.
- Erdik, E. (1998). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi kitabevi, 530 s., Ankara.
- Francis, AU., Venkatachalam, S., Kanakavel, M., Ravindran, PV. & Ninan, KN. (2003). Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators. *European Polymer Journal*, 39(4), 831-841.
- Francis, AU. & Venkatachalam, S. (1998). Propellants explosives rockets and guns. *Proceedings of the Second International High Energy Materials Conference and Exhibit*, 8-10, 253-257.
- Frechet, JMJ. & Farrall, MJ. (1977). *Chemistry and properties of crosslinked polymers* (editor. S. S. Labana), Academic press: New York, 59 pp.
- Frankel, MB. & Flanagan, JE. (1981). US Patent 4 268 450.
- Förster, S. & Antonietti, M. (1998). Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Advanced Materials*, 10(3), 195-217.
- Gheysari, D., Behjat, A. & Haji-Saeid, M. (2001). The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE, *European Polymer Journal*, 37, 295-302.
- Hammond, JM., Hooper, JF. & Reobertson, W. (1971). Influence of Monomer Concentration on the Structure of Poly(methyl Méthacrylate) Polym erized by Butyllilium. *Journal of Applied Polymer Science, Part A I*, 9, 265.
- Han B., Pan, J., Yang, S., Zhou, M., Li, J., Sotto Díaz, A. & Vander Bruggen, B. (2016). Novel Composite Anion Exchange Membranes Based on Quaternized Polyepichlorohydrin for Electromembrane Application. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 7171.
- Harris, JM. (1992). Introduction to Biotechnical and Biomedical Applications of Poly(ethylene glycol). *Poly(ethylene glycol) chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*, 1st Edition, New York, e-book, 1-14.
- Hazer, B., Lenz, RW., Çakmaklı, B., Borcaklı, M. & Koçer, H. (1999). Preparation of poly(ethylene glycol) grafted poly(3-hydroxyalkanoate)s. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(8), 1903-1907.
- Hennđk, WE. & Nostrum, CF. (2002). Novel crosslinking methods to desing hydrogels advenced drug delivery, *Rewies*, 54,13-36.
- Hirokawa, Y. & Tanaka, T. (1984). Volume phase-transition in a nonionic gel. *Journal Chemistyr Physics*, 81, 6379.

- Hu, H., Yuan, W., Jia, Z. & Baker, GL. (2015). Ionic liquid-based random copolymers: a new type of polymer electrolyte with low glass transition temperature. *RSC Advances*, 5(5), 3135-3140.
- Huang, H., Lu, HH. & Liu, NC. (2000). Influence of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane-grafted polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1233-38.
- Hutanu, D., Frishberg, MD., Guo, L. & Darie, CC. (2014). Recent applications of polyethylene glycols (PEGs) and PEG derivatives. *Modern Chemistry & Applications*, 2(2), 132.
- Ikeda, H., Masui, Y. & Matoba, J. (2005). Ionic conductivity of polymer solid electrolyte prepared from poly[epichlorohydrin-co-(ethylene oxide)] of high ethylene oxide content. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 178.
- Inoue, S. & Aida, T. (1984). Cyclic Ethers. Int: Ring Opening Polymerization. Editors, Ivin KJ., Saegusa T., Elsevier Applied Science, London, 1, 185.
- Józefczak, A., Hornowski, T., Skumiel, A., Závřšová, V., Koneracká, M., Tomašovičová, N., Timko, M., Kopčanský, P. & Kelani, HN. (2012). Effect of the molecular weight of poly(ethylene glycol) on the properties of biocompatible magnetic fluids. *International Journal of Thermophysics*, 33 (4), 640-652.
- Kabalka, GW., Wadgoankar, PP. & Chatla, N. (1990). The Transformation of Nitriles into Amides Using Sodium Percarbonate. *Synthetic Communications*, 20, 293.
- Karadağ, E., Saraydın, D. & Güven, O. (2004). Cationic dye adsorption by acrylamide/itanconic acid hydrogels in aqueous solutions. *Polymer Bulletin*, 8, 574-578.
- Karadağ, E. & Saraydın D. (2002). Swelling studies of super water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylolpropane triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate. *Polymer Bulletin*, 48, 299-307.
- Kavzak, B. (2005). Carrageenan Jellerin UV-Görünür Bölge Spektrometreyle incelenmesi. Trakya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Edirne.
- Kawko, K. (2004). A Study an Silane Grafting and Water Crosslinking of Polypropylene and its Filled Composites. Master Thesis, Mahidol University, *Polymer Science and Technology*.
- Khonakdar, HA., Morshedian, J., Wagenknecht, U. & Jafar, SH. (2003a). An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene, *Polymer*, 44, 4301-4309,
- Khonakdar, HA., Jafari, SH., Wagenknecht, U. & Jehnichen D. (2006). Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene, *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 78-86.
- Klingender, RC. (2008). Handbook of Specialty Elastomers. CRC Press, Boca Raton, 576 pp.

- Koltuksuz, B. (2015). Çapraz Bağlanabilir Yüksek Yoğunluklu Polietilen ve Polipropilen Karışımlarının Hazırlanışı, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilim ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Kositchaiyong, S. (2008). Influence of Various Ethylene Copolymers on The Silane-Water Crosslinking of High-Density Polyethylene, Mahidol University, *Polymer Science and Technology*.
- Kundakçı, S., Üzüm, ÖB. & Karadağ, E. (2009). A new composite sorbent for water and dye uptake: Highly swollen acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/clay hydrogels crosslinked by 1, 4-butanediol dimethacrylate. *Polymer Composites*, 30(1), 29-37.
- Kukula, H., Schlaad, H., Antonietti, M. & Förster, S. (2002). The formation of polymer vesicles or "Peptosomes" by polybutadiene-block-poly(L-glutamate)s in dilute aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (8), 1658.
- Loan, LD. & Winslow, FH. (1979). Reactions of Macromolecules: Macromolecules: An Introduction to Polymer Science, Editors: Bovey FA., Winslow, FH., Academic Press, New York, 409-422.
- Manser GE. (1983). US Patent 4, 393, 199.
- March J. (1992). Advanced Organic Chemistry, 4th Ed., Wiley, New York, 428-1212 pp.
- Merrifield, RB. (1963). Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide. *Journal American Chemistry Science*, 85, 2149.
- Meyer, RA. (2000). Encyclopedia of Analytical Chemistry, Infrared of Interpretation Spectra, A Practical Approach, *John Wiley & Sons Limited, Chichester*, 10815.
- Miller, JA. (1975). Zinc chloride induced cycloaddition of allyl chlorides to alkynes: A new cyclopentene synthesis. *Tetrahedron Letters*, 2959.
- Mirabella, FM. (1993). Practical Spectroscopy Series; Internal reflection spectroscopy Theory and applications, Marcel Dekker, 17-52, New York.
- Moradi, O., Modarres, H. & Noroozi, M. (2004). Experimental study of albumin and lysozyme adsorption onto acrylic acid (AA). *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 16-19.
- Moad, G. (1999). The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, *Prog. Polym. Sci.*, 24, 81-142.
- Moses, EJ. & Moorhouse, AD. (2007), The growing application of click chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 36, 1249-1262.
- Moslem, ML., Hasantabar, V. & Bagheri, N. (2013). Synthesis of polyethers containing triazole units in the backbone by click chemistry in a tricomponent reaction, *Journal of Polymers*, 2013, 167106.
- Nachtigall, SMB., Stedile, FC., Felix, AHO. & Mouler, RS. (1999). Polypropylene functionalisation with vinyltriethoxysilane, *J Appl Polym Sci.*, 72, 1313-19.

- Nakajima Y., Oda, J. & Inouye, Y. (1978). Stereochemical studies on azidation of  $\beta$ -bromohydrins under phase transfer condition. *Tetrahedron Letters*, 34, 3107.
- Nelson, L., Souza, GD., Munk, M., Humberto M. & Luiz Fernando, C. (2018). Synthesis and Properties of (Alkylthio)methyl-Substituted Poly(oxyalkylene)s and (Alkylsulfonyl)methyl-Substituted Poly(oxyalkylene)s. *Polymer Bulletin*, 75, 4627–4639.
- Nursevin, HÖ., Saraydın, D., Karadağ, E., Çaldıran, Y. & Güven, O. (2003). Influence of some aromatic amino acid on the swelling behavior of acrylamide/maleic acid hydrogel, *Polymer Bulletin*, 40, 575-581.
- Okay, O. (2011). DNA hydrogels: New functional soft materials. *Journal Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 49, 551.
- Oliveira, GL. & Costa, MF. (2010). Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene, *Materials Science and Engineering A*, 527, 4593–4599.
- Öztürk, D. (1999). Anaerobik biyoteknoloji ve atık su arıtımındaki uygulamalar, *Su Vakfı Yayınları*.
- Parent, JS., Geramita, K., Ranganathan, S. & Whitney, RA. (2000). Silane-modified poly(ethylene-co-vinyl acetate): influence of comonomers on peroxide-initiated vinylsilane grafting. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 1308-14.
- Penzeck, S., Kubisa, P. & Matyjaszewski, K. (1985). Oxirane. Int: Cationic ring opening polymerization Part II: Synthetic applications. *Advance polymer Science*. Vol. 68/69, Chapter 4, Springer, Berlin, Heidelberg, 52.
- Peppas, NA. & Franson, NM. (1983). The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21(6), 983-997.
- Saraydın, D. & Karadag, E. (1996). A comparasion of adsorption isotherms of crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone)-basic brown 1 binding system. *Turkish Journal of Chemistry*, 20(3), 234-243.
- Satoh, T., Suzuki, Z. Suzuki, Y., Miyaji, Y. & Imai, Z. (1969). Catalyzed reduction of organofunctional groups with sodium borohydride. *Tetrahedron Letters*, 4555.
- Scriven, EFV. & Turnbull, K. (1988). Azides: their preparation and synthetic uses. *Chemical Reviews*, 88(2), 297-368.
- Sanchez, J., Charmette, C. & Gramain, P. (2002). Poly (ethylene oxide-co-epichlorohydrin) membranes for carbon dioxide separation. *Journal of Membrane Science*, 205(1-2), 259-263.
- Sheftel, VO. (2000). *Polymers. Indirect Food Additives and Polymers: Migration and Toxicology*. CRC Press, 1114.
- Shieh, YT. & Liu, CM. (1998a). Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 255-261.

- Shibayama, M. & Tanaka, T. (1993). Volume Phase Transition and Phenomena of Polymer Gels Adv. *Polymer Science*, 109, 1-62.
- Sıbeko, MA. (2012). Preparation and Characterization of Vinylsilane Crosslinked Thermoplastic Composites Filled with Nanoclays. MS Thesis, University of The Free State, Phuthaditjhaba, South Africa.
- Smedberg, A., Hjertberg, T., & Gustafsson, B. (1997). Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene. *Polymer*, 38(16), 4127-4138.
- Solmaz, G. (2016). Çapraz Bağlı Polimerik Sistemler İçin Alternatif Yaklaşımlar, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Sirisinha, K., Boonkongkaew, M. & Kositchaiyong, S. (2010). The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of crosslinked products, *Polymer Testing*, 29, 958–965.
- Spencer, M., Parent, JS. & Whitney, RA. (2003). Composition distribution in poly(ethylene-graft-vinyltrimethoxysilane), *Polymer*, 44, 2015–2023.
- Tadeusz B., Przemyslaw, K. & Stanislaw, P. (1991). Polyepichlorohydrin diols free of cyclics: Synthesis and characterization. *Journal Polymer Science, Part A: Polym Chem*, 29, 619.
- Tanaka, T. (1981). Volume phase transition in a non-ionic gel. *Gels - Scientific American*, 244-110.
- Tingting, Q., Li, J. Feng, W. & Nian, H. (2017). Hybrid magnetic nanovectors promote selective glioblastoma cell death through a combined effect of lysosomal membrane permeabilization and chemotherapy. *Scientific Reports*, 7, 44710.
- Topuz, F. & Okay, O. (2009). Formation of Hydrogels by Simultaneous Denaturation and Cross-Linking of DNA, *Biomacromolecules*, 10, 2652–2661.
- Yu-Han C., Guohua C. & Duu-Jong L. (2020). Synthesis of low surface energy thin film of polyepichlorohydrin-triazole-ols, *Journal of Colloid and Interface Science*, 575, 1, 452-463.
- Yılmaz, Y. (1999). Fluoresence Technique for Studying Polymeric Gels, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

## ÖZGEÇMİŞ

<b>Kişisel Bilgiler</b>	
Adı Soyadı	Mesut YILMAZ
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
<b>Eğitim Bilgileri</b>	
<b>Lisans</b>	
Üniversite	Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fakülte	Fen Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	16.06.2016
<b>Yüksek Lisans</b>	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Mezuniyet Tarihi	
<b>Sertifikalar</b>	
<ul style="list-style-type: none"><li>- ISO 9001:2015 (Kalite Yönetim Sistemi ve İç Tetkikçi)</li><li>- ISO 14001:2015 (Çevre Yönetim Sistemi)</li><li>- ISO 19011:2011 (İç Denetçi)</li><li>- ISO 18001:2007 (İş Sağlığı ve Güvenliği)</li><li>- ISO 17025 (Laboratuvar Akreditasyonu)</li><li>- GLP (İyi Laboratuvar Uygulamaları)</li><li>- GMP (İyi Üretim Teknikleri)</li><li>- GHP (İyi Hijyen Uygulamaları)</li><li>- CE Markalama</li><li>- Pedagojik Formasyon Eğitimi</li><li>- TEOL Pre-İntermediate</li></ul>	