

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(ÜRETAN-b-AKRİLAT) YAPISINDA  
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE MEMBRAN  
OLARAK KULLANILABİLME OLANAKLARININ  
İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. Sennur DENİZ

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi** : 12 Aralık 2002  
**Tez Danışman** : Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)  
**Jüri Üyeleri** : Prof. Dr. Murat ORBAY (İÜ)  
: Prof. Dr. Tuncer ERCİYES (İTÜ)

İSTANBUL, 2002



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTIMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ .....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. POLİMERLER .....	4
2.1 Tarihsel Gelişim ve Genel Bilgi .....	4
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması .....	4
2.3 Polimerizasyon Reaksiyonları .....	6
2.3.1 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu .....	6
2.3.2 Kondenzasyon (Adım) Polimerizasyonu .....	8
3. MAKROBAŞLATICILAR .....	10
3.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu İçin Makrobaşlatıcılar .....	12
3.2 MakroAzo Başlatıcılar .....	14
3.2.1 Tarihsel İnceleme .....	14
3.2.2 Makroazobaşlatıcıların Sınıflandırılması ve Çeşitleri .....	15
3.2.3 Makroazobaşlatıcıların Sentezi .....	18
3.2.4 MakroAzo Başlatıcıların Çözünürlükleri ve Isıl Davranışları .....	21
3.3 Makroazobaşlatıcılar ile Blok Kopolimer Sentezi.....	24
3.3.1 Blok Kopolimerler ve Tipleri .....	26
3.3.2 Başlama ve Blok Etkinliği .....	28
3.3.3 Blok Kopolimer Bileşiminin ve Segment Uzunluğunun Kontrolü .....	29
3.4 Blok Kopolimerlerin Uygulamaları .....	29
3.4.1 Termoplastik Elastomerler .....	29
3.4.2 Büzülme Önleyici Ajanlar .....	30
3.4.3 Örtücüler (Kaplama Materyalleri) .....	30
3.4.4 Film Modifikasyonu .....	30
3.4.5 Bağlayıcılar (Kompatibilizerler) .....	31
3.4.6 Graft Kopolimerler .....	32
4. POLİÜRETAN ESASLI BLOK KOPOLİMERLERDEN HAZIRLANAN MEMBRANLAR VE KULLANIM ALANLARI .....	33

4.1	Membranlar ve Kullanımları Hakkında Genel Bilgi .....	33
4.1.1	Poliüretan Esaslı Membranlar .....	34
4.2	Poliüretan Elastomerlerin (PUE) Sentezi ve Uygulamaları .....	36
4.3	Poliüretan Esaslı Makroazobaşlatıcılar (PUMAI) ile Poli(üretan-b-akrilat) Blok Kopolimerlerinin Sentezi .....	39
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	42
5.1	DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar .....	42
5.2	Poliüretan Esaslı Makroazo Başlatıcı (PUMAI) Sentezi .....	43
5.3	Poli(üretan-akrilat) (PUA) Membranlarının Sentezi .....	46
5.4	PUA Membranlarının Sorbsiyon Deneyleri .....	47
5.5	Sorbsiyonda Çözelti Bileşimlerinin Belirlenmesi .....	48
5.6	PUMAI ve PUA Membranlarının Karakterizasyonu .....	49
5.7	% 30 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Su İçindeki Sorbsiyon Davranışları .....	54
5.8	% 15 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Su İçindeki Sorbsiyon Davranışları .....	64
5.9	% 30 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Etil Alkol İçinde Sorbsiyon Davranışları .....	72
5.10	% 15 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Etil Alkol İçinde Sorbsiyon Davranışları .....	78
5.11	PUA Membranlarının Etil Alkol Su Çözelti Sisteminde Sorbsiyon Davranışları.	84
5.11.1	% 30 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Etil Alkol-Su Çözeltisinde Seçimlilik Davranışları .....	84
5.11.2	% 15 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Etil Alkol-Su Çözeltisinde Seçimlilik Davranışları .....	86
5.12	PUA Membranlarının Etil Alkol- Su Çözeltisinde Seçimlilik Davranışı .....	88
5.12.1	PUA Membranlarının Üretan İçeriğinin Sorbsiyon Davranışına Etkisi .....	91
6.	SONUÇLAR .....	93
	KAYNAKLAR .....	95
	ÖZGEÇMİŞ .....	99



**KISALTMA LİSTESİ**

ACPA	4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit
ACPC	4,4'-azobis-4-siyanopentanoyil klorür
BMA	Bütilmetakrilat
DMSO	Dimetilsülfoksit
EGDM	Etilenglikol dimetakrilat
GC	Gaz Kromatograf
GPC	Gel Permeation Chromatography
HMDI	Hekzametilen diizosiyanat
IPDI	İzoforon diizosiyanat
MAI	Makroazobaşlatıcı
MDI	4,4'-difenilmetan diizosiyanat
MMA	Metil metakrilat
PEG	Poli(etilen glikol)
PPG	Poli(propilen glikol)
PTMG	Poli(tetrametilen glikol)
PUA	Poli(üretan-b-akrilat)
PUMAI	Poliüretan esaslı makrobaşlatıcı
PUMAIM	MDI içerikli poliüretan esaslı makrobaşlatıcı
PUMAIT	TDI içerikli poliüretan esaslı makrobaşlatıcı
SnDBDL	Kalaydibütil dilaurat
S	Stiren
T <sub>g</sub>	Camsı geçiş sıcaklığı
TDI	2,4-toluen diizosiyanat
TMP	Trimetilol propan

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kopolimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması.....	5
Şekil 2.2	Polimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması (Rabek, 1989).....	5
Şekil 3.1	Makrobaşlatıcıların genel reaksiyon adımları.....	11
Şekil 3.2	Makrobaşlatıcıların sınıflandırılması ve türleri. ....	12
Şekil 3.3	Serbest radikal makrobaşlatıcılardan hazırlanan blok ve aşırı kopolimer tipleri. ....	13
Şekil 3.4	Radikal polimerizasyonu için makrobaşlatıcıların sınıflandırılması (Mishra,1994).....	14
Şekil 3.5	Azo bağının yerine ve sayısına göre B Tipi makroazo başlatıcı tipleri. ....	17
Şekil 3.6	a: Poliamid 6,6, b: Makroazo başlatıcı, c: ACPA'in ısı bozunma davranışları (Mishra, 1994).....	22
Şekil 3.7	Bir makroazo başlatıcının, DMF ve 50, 60, 70°C'de ısı bozunması (Mishra, 1994).....	23
Şekil 3.8	Makroazo başlatıcılar ile hazırlanan polistiren'in dönüşüm-ortalama molekül ağırlığı grafiği (Mishra, 1994). ....	25
Şekil 3.9	Makrobaşlatıcılar ile blok kopolimerizasyon prensipleri (Mishra, 1994).....	25
Şekil 3.10	A ve B Tipi makrobaşlatıcılar ile sonlanma mekanizmasına bağlı olarak oluşan blok kopolimer tipleri. ....	27
Şekil 3.11	I.Tip makroazo başlatıcılar ile sonlanma mekanizmasına göre blok kopolimer tipleri. ....	28
Şekil 4.1	Poliüretan elastomerlerin zincir yapısı (Martin, 1996). ....	37
Şekil 4.2	Termoplastik poliüretanların(MDI/BD/PPG,PTMG) moleküler yapısı (Kim, 1999c).....	38
Şekil 5.1	Hidroksil-sonlu poliazooesterlerin(APEG) sentezi.....	43
Şekil 5.2	PUMAI sentezi.....	45
Şekil 5.3	PUA membranlarının sentez yöntemi. ....	47
Şekil 5.4	(a) APEG poliazooesterlerinin, (b) TDI ile sentezlenen PUMAIT'lerin, (c) MDI ile sentezlenen PUMAIM'lerin FTIR spektrumları. ....	49
Şekil 5.5	(a) APEG2000 ve (b) PUMAI10T'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları. ....	50
Şekil 5.6	APEG ve PUMAI'lerin TGA eğrileri (1- APEG400, 2- APEG1000, 3- APEG2000, 4- PUMAI4T, 5- PUMAI10T, 6- PUMAI20T, 7- PUMAI4M). ....	51
Şekil 5.7	APEG ve PUMAI'lerin DSC eğrileri.....	51
Şekil 5.8	PUA membranlarının SEM fotoğrafları : (a) 30-20T-2; (b)15-4T-2; (c) 15-20T-2;(d) 30-6M-3 ; (e) 30-10M-3 ; (f) 15-20M-3.....	53
Şekil 5.9	30-4T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	54
Şekil 5.10	30-6T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	55
Şekil 5.11	30-10T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	56
Şekil 5.12	30-15T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	57
Şekil 5.13	30-20T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	58
Şekil 5.14	30-4M membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	59
Şekil 5.15	30-6M membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	60
Şekil 5.16	30-10M membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	61
Şekil 5.17	30-15M membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	62
Şekil 5.18	30-20M membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	63
Şekil 5.19	15-4T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	64
Şekil 5.20	15-6T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	65
Şekil 5.21	15-10T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	66
Şekil 5.22	15-15T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	67
Şekil 5.23	15-20T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.....	67

Şekil 5.24	15-4M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.....	68
Şekil 5.25	15-6M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.....	69
Şekil 5.26	15-10M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.....	69
Şekil 5.27	15-15M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.....	70
Şekil 5.28	15-20M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.....	70
Şekil 5.29	30-4T membranlarının 30, 40, 50°C’de etil alkol sorbsiyon davranışı.....	72
Şekil 5.30	30-6T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	73
Şekil 5.31	30-10T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	73
Şekil 5.32	30-15T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	74
Şekil 5.33	30-20T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	74
Şekil 5.34	30-4M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	75
Şekil 5.35	30-6M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	76
Şekil 5.36	30-10M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	76
Şekil 5.37	30-15M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyon.....	77
Şekil 5.38	30-20M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	77
Şekil 5.39	15-4T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	78
Şekil 5.40	15-6T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	79
Şekil 5.41	15-10T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	79
Şekil 5.42	15-15T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	80
Şekil 5.43	15-20T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	80
Şekil 5.44	15-4M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	81
Şekil 5.45	15-6M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	82
Şekil 5.46	15-10M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	82
Şekil 5.47	15-15M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	83
Şekil 5.48	15-20M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.....	83
Şekil 5.49	30-T-PUA membranlarının etil alkol-su çözelti sorbsiyon davranışı.....	84
Şekil 5.50	30-M-PUA membranlarının etil alkol-su çözelti sorbsiyon davranışı.....	85
Şekil 5.51	15-T-PUA membranlarının etil alkol-su çözelti sorbsiyon davranışı.....	86
Şekil 5.52	15-M-PUA membranlarının etil alkol-su çözelti sorbsiyon davranışı.....	87
Şekil 5.53	30-20T membranı ile etil alkol-su çözeltisinin bileşiminin değişimi.....	88
Şekil 5.54	Üretan içeriğinin değişimi ile 30-T membranlarının denge su ve etil alkol sorbsiyonları.....	92

**ÇİZELGE LİSTESİ**

Çizelge 3.1	A ve B materyallerinden sentezlenen A Tipi makroazobaşlatıcılar.....	15
Çizelge 3.2	B ve C materyalleri ile A azo materyalinden sentezlenen blok segmentleri içeren B Tipi makroazo başlatıcılar. ....	16
Çizelge 3.3	Azo grubu bağlı prepolimer içeren B Tipi makroazo başlatıcılar (Mishra,1994).....	17
Çizelge 3.4	Makroazo başlatıcı sentezinde kullanılan azo bileşikleri (Mishra,1994). ....	18
Çizelge 3.5	Monomerik başlatıcılar ile bazı makroazo başlatıcıların başlama etkinliği ve bozunma hızı (Mishra, 1994). ....	23
Çizelge 3.6	Makroazo başlatıcılar ile hazırlanan blok kopolimerler (Mishra, 1994). ....	26
Çizelge 4.1	Pervaporasyon ile membran ayırma proseslerinin uygulandığı karışımlar, ayrılan bileşenler ve kullanılan membranlar (Rautenbach, 1989). ....	34
Çizelge 5.1	APEG'lerin hazırlama şartları ve karakterizasyonu.....	44
Çizelge 5.2	PUMAI'lerin sentez şartları ve karakterizasyonu. ....	46
Çizelge 5.3	PUA membranlarının sentez şartları. ....	47
Çizelge 5.4	APEG ve PUMAI'ların T <sub>g</sub> sıcaklıkları.....	51
Çizelge 5.5	30-T-PUA ve 30-M-PUA membranlarının GC ile belirlenen etil alkol-su çözelti bileşimleri. ....	89
Çizelge 5.6	15-T-PUA ve 15-M-PUA membranlarının GC ile belirlenen etil alkol-su çözelti bileşimleri. ....	90
Çizelge 5.7	PUA membranlarının üretan içeriği ile 30°C'de denge sorbsiyon değerleri. ...	91

*Sayın Hocam Prof. Dr. Abdülkadir KUYULU'nun anısına....*

## ÖNSÖZ

Günümüzde büyük enerji tüketim ihtiyacı olan klasik ayırma yöntemlerine alternatif olarak gelişmekte olan membran ayırma prosesleri endüstriyel uygulamalarda önemli ölçüde yerini almaktadır. Özellikle üretim aşamasında oluşan endüstriyel atık sıvı karışımlarının ayrılması ve geri kazanımında yararlanılan membran ayırma proseslerinin temel unsuru olan membran materyallerinin araştırılması için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu tez ile sunulan çalışmada etilalkol-su sisteminde incelenmek üzere poli(üretan-b-akrilat) yapısında membranları sentezlemek amacıyla farklı bileşimlerde poliüretan esaslı makroazo başlatıcılar hazırlanmıştır. Bu makroazo başlatıcılar kullanılarak n-bütül metakrilatın radikal çözelti polimerizasyonlarından elde edilen poli(üretan-b-akrilat) membranların etilalkol-su sisteminde sorbsiyon ve seçicilik davranışları sıcaklık ve zamana bağlı olarak incelenmiştir.

Doktora tezimin konusunu öneren, her aşamada beni sürekli destekleyerek yardımlarını önerilerini ve deneyimlerini esirgemediğim çalışmalarımlı yönlendiren değerli rahmetli Hocam Prof. Dr. Abdülkadir Kuyulu'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında bölüm olanaklarını kullanmam için destekleyen, değerli tavsiye ve deneyimlerini esirgemeyen ve tezimin sonlanma aşamalarında tez danışmanım olarak bana katkılarından dolayı değerli Hocam Prof. Dr. Salih Dinçer'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımlı süresince her yönde desteğini ve büyük katkılarını esirgemediğim yanımda olan eşim Tanju Deniz'e teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana yol gösteren ve emek harcayan aileme teşekkür ederim.

## ÖZET

Endüstriyel boyutlu üretim proseslerinde ayırma işlemlerinin büyük önem taşıması nedeniyle, enerji tüketimi fazla olan klasik ayırma yöntemleri ve proseslerine alternatif olarak geliştirilen membran ayırma prosesleri, endüstriyel uygulamalarda büyük önem kazanmaktadır. Büyük enerji tasarrufu sağlayan ve klasik yöntemler ile ayırmada zorluk çekilen bazı azeotropik karışımlarda başarılı sonuçlar veren membran ayırma proseslerinde kullanılan membranlar, prosesin en önemli unsurudur. Membran materyalleri olarak sentezlenen blok kopolimerlerin, kimyasal bileşimi, moleküler yapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri ve morfolojisi membranın ayırma performansını ve seçiciliğini etkilemektedir. Bundan dolayı, membran hazırlamak amacıyla blok kopolimer sentezi ve modifikasyonu, önemli ve hızla devam etmekte olan bir araştırma konusu olmaktadır.

Bu çalışmada, hidrofobik özelliğe sahip yeni bir membran materyali elde etmek amacıyla poli(üretan-b-akrilat)(PUA) yapısında blok kopolimerlerin iki aşamalı sentezi sonucunda farklı bileşime sahip PUA membranları hazırlanmıştır. Sentezlenen PUA membranlarının iki bileşenli organik-su karışımı olarak seçilen etil alkol-su sisteminin ayrılmasında kullanılabilmesi araştırılmıştır. Poli(üretan-b-akrilat) yapısında hazırlanan hidrofobik membranların sentezinde kullanılmak amacıyla sentezin ilk aşamasında, radikal polimerizasyonlarını başlatma kabiliyetine sahip, ısıl parçalanabilen azo(-N=N-) bağı içeren poliüretan esaslı makroazo başlatıcılar (PUMAI) hazırlanmıştır. Bunun için öncelikle, 4,4'-azobis-4-siyanopentanoyil klorür(ACPC) ve farklı molekül ağırlıklarında poli(etilen glikol)'lerin(PEG,  $M_n=400, 600, 1000, 1500, 2000$  g/mol) polikondenzasyonu sonucunda PEG içerikleri farklı azo fonksiyonlitesine sahip poliazoesterler(APEG) elde edilmiştir. APEG'ler ile toluen-2,4-diizosiyanat(TDI) ve 4,4'-difenilmetan diizosiyanatın (MDI), 25°C'de, kalaydibütil dilaurat(SnDBDL) katalizörü kullanılarak ( $[SnDBDL]/[NCO]=0,05$ ; %mol) gerçekleştirilen reaksiyonlarından, üretan üniteleri bulunduran PUMAI'ler sentezlenmiştir. İkinci aşamada, farklı PEG/TDI ve PEG/MDI bileşimlerinde hazırlanan PUMAI'ler, akrilik esaslı vinil monomeri n-bütümetakrilatın radikal çözültü polimerizasyonunda başlatıcı olarak iki farklı oranda(% 15-30, ağı.) kullanılarak poli(üretan-b-akrilat) yapısında membranların sentezi gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonlar, çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilatın(EGDMA) farklı oranlarda(% 2; 2,5; 3; 4; 5) kullanılmasıyla, 80°C'de ve 40 saatte tamamlanmıştır.

Sentezlenen farklı bileşimlerdeki PUA membranları, iki bileşenli sıvı karışımı olarak seçilen etil alkol-su çözültü sisteminde ve saf çözültü bileşenlerinde sorbsiyon davranışları 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarında zamana karşı incelenmiştir ve çözültü bileşenlerine seçicilikleri belirlenmiştir. PUA membranlarının bileşiminde farklı oranda kullanılan PUMAI'lerin üretan ve PEG içeriklerinin, çapraz bağlayıcı miktarının ve sorbsiyon sıcaklığının membranların sorbsiyon davranışlarına etkileri araştırılmıştır. Sorbsiyon çalışmalarından PUA membranlarının sıcaklık ve çapraz bağlayıcı miktarının değişimi ile sorbsiyon davranışlarının etkilendiği görülmüştür. PUMAI bileşiminden membran yapısına giren PEG ve üretan içeriği ile diizosiyanat yapısının, membranların sorbsiyon davranışını etkilediği saptanmıştır. Hidrofobik yapıya sahip PUA membranlarının etil alkol-su çözültü sisteminde, etil alkole seçimli davrandıkları tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Poliüretan esaslı makroazo başlatıcı(PUMAI), pol(üretan-b-akrilat) membranlar, etil alkol-su ayrılması, sorbsiyon davranışı, membran seçiciliği.

## ABSTRACT

Due to the importance of separation in chemical process industries, membrane separation processes are developed as alternative to classical separation methods that have high-energy consumption. Membranes are the most important components of membrane separation processes which require less energy compared to classical processes, and are especially useful in the separation of azeotropic mixtures that are difficult to separate by classical methods. The chemical nature, molecular structure, physical and mechanical properties and morphology of polymers synthesized as membrane material affect the performance and selectivity of resulting membrane. Synthesis and modification of block copolymers is a rising trend in various applications. Hence, in this work poly(urethane-b-acrylate) block copolymers are synthesized for membrane preparation to separate organic-water mixtures.

In this study, poly(urethane-b-acrylate) (PUA) block copolymers with different compositions are synthesized to prepare a new membrane with hydrophobic properties. PUA block copolymers are prepared by using polyurethane based macroazo initiators (PUMAI) containing thermally degradable azo (-N=N-) linkage, and n-butyl methacrylate (BMA) as an acrylic based monomer. PUMAI used with different chemical compositions have been synthesized in a two-stage reaction procedure. In the first stage, the polyazoesters (APEGs) having azo functionality with different PEG contents are obtained by the polycondensation of 4,4'-azobis-4-cyanopentanoil chloride (ACPC) with poly(ethylene glycol) (PEG) having different molecular weights ( $M_n=400, 600, 1500, 2000$  g/mol). In the second stage, PUMAI containing urethane units are synthesized as a result of reactions taking place between APEG's and toluene-2,4-diisocyanate (TDI) or 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) using dibutyltin dilaurate (SnDBDL) as catalyst at 25°C. PUMAI with different PEG/TDI or PEG/MDI contents are used as initiators in the radical solution polymerization of n-butyl methacrylate (BMA) using two different ratios of PUMAI/monomer (15-30 % (wt.)) to obtain membranes made of poly(urethane-b-acrylate). Polymerizations are carried out using different ratios (2; 2,5; 3; 4; 5 % (wt.)) of the crosslinking agent ethyleneglycol dimethylmethacrylate (EGDMA) at 80°C. Reactions are completed within 40 hours in dimethyl sulfoxide (DMSO) as the solvent. The block copolymers thus synthesized are used in the preparation of hydrophobic membranes for possible use in the separation of ethylalcohol-water binary chosen as a representative organic-water mixture.

The sorption behavior of membranes sheds light to the separation characteristics of membranes. Therefore, the sorption behavior of PUA membranes synthesized with different compositions is evaluated at different temperatures (30, 40, 50°C) in alcohol-water mixture with azeotropic composition. The effects of urethane and PEG contents of PUMAI used, the ratios of PUMAI/n-butyl methacrylate, the amount of crosslinking agent (EGDMA) and the sorption temperature on the sorption behavior of the membranes are studied extensively. Sorption studies show that the sorption characteristics of PUA membranes are primarily affected by the variations in sorption temperature and the amount of crosslinking agent. In addition, it is determined that the PEG and urethane amounts (and its diisocyanate structure) in PUMAI affect the sorption behavior of the membranes quite considerably. It is concluded that the hydrophobic PUA membranes are highly selective to ethyl alcohol in the ethyl alcohol-water binary mixture.

**Key Words:** Polyurethane based macroazo initiator, poly(urethane-b-acrylate) membrane, ethanol-water separation, sorption behavior, membrane selectivity.



## 1. GİRİŞ

Ayrırma prosesleri, Kimya Mühendisliği alanında çok büyük önem taşımaktadır ve ayırma işlemleri endüstriyel boyutta yaygın olarak kullanılan distilasyon, evaporasyon, ekstraksiyon gibi bilinen klasik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Enerji tüketimi çok fazla olan ve azeotropik karışımların ayrılmasında zorluklar çekilen bu klasik metodlara alternatif olarak yeni ve farklı yöntemler geliştirilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Bu amaçla, bilim ve teknolojinin diğer bazı alanlarında olduğu gibi, membranlar ve membran ayırma prosesleri son yıllarda giderek önem kazanmaktadır ve düşük enerji tüketim ihtiyaçlarından dolayı endüstriyel uygulamalarda da oldukça ilgi çekici olmaktadır. Özellikle, birçok endüstriyel üretim prosesinde önemli miktarlarda oluşan organik karışımların ve proses atık sularındaki organik bileşenin ayrılmasında büyük enerji tasarrufu sağlayan membran prosesleri kullanılmaktadır. Bu alternatif prosesin verimli olarak uygulanmasında kullanılan membranların materyalleri olarak yeni blok kopolimerlerin hazırlanması, bu proseslerin anahtar bileşenini oluşturmaktadır. Membranların ayırma işlemlerinde kullanılmasında karakteristik özelliklerini ve performanslarını belirleyen faktörler, çözücü seçiciliği ve geçirgenliğidir. Membran materyali olarak sentezlenen blok kopolimerlerin kimyasal yapısı, bileşimi, morfolojisi, fiziksel ve mekanik özelliklerine bağlı olarak membranın seçiciliği ve geçirgenliği belirlenmektedir.

Yeni ve hızla gelişmekte olan pervaporasyon yoluyla membran ayırma prosesleri ile aromatik ve alifatik hidrokarbon karışımlarının ve organik bileşenin sudan ayrılmasında başarılı uygulamalar yapılmıştır (Hoshi, 1997; Hoshi, 1999a; Cao, 1999; Muszynski, 1999). Membran materyallerinin geliştirilmesi amacıyla, poli(eter-imid) polimerler (Tanihara, 1995), segmentli poliüretanlar ve akrilatlar (Hoshi, 1999a; Hoshi, 1999b; Kim, 1999a; Kim, 1999b) üzerinde çalışılmıştır. Ancak, poliüretanların moleküler yapısına bağlı olarak pervaporasyon yoluyla membran ayırma prosesleri ile ilgili literatürde çok fazla bilgi bulunmamaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, çeşitli blok ve graft kopolimerlerin radikal polimerizasyonu ile hazırlanması makroazo başlatıcılar (MAI) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Walz, 1978; Hazer, 1992; Hazer, 1994; Hazer, 1995; Hamurcu, 1996; Yıldız, 1995; Yıldız, 2000; Ueda, 1986). Bunun yanında, farklı özelliklerde poliüretan esaslı makroazo başlatıcılarda (PUMAI) sentezlenmiştir (Cheikhald, 1998; Kinoshita, 1993a; Kinoshita, 1993b; Kinoshita, 1994; Deniz, 2000). Bazı araştırmacılar ise, PUMAI'ların kinetik mekanizması ve ısı bozunma özellikleri üzerine çalışmışlardır (Cheikhald, 1996). Bu sentez yolu, son derece

rahat gerçekleştirilebilmektedir ve hard-soft segment veya hidrofilik-hidrofobik segmentlerin birleştirilmesi kolaylıkla yapılabilmektedir (Shimura, 1993). Ayrıca, bu yeni başlatıcı tipi farklı polimerizasyon tekniklerinin birlikte kullanılmasında da araştırmacılara imkan tanımaktadır.

MAI'ler, hem polikondenzasyon fonksiyonları (Matsukawa, 1990) veya iyonik başlatma kabiliyetine (Nagamune, 1996) sahip hem de radikal polimerizasyonu için parçalanabilen bir azo grubuna sahip materyallerin kullanılmasıyla sentezlenebilmektedir. Bu başlatıcılar, radikal polimerizasyonu için bir veya iki adımlı proseslerde kullanılabilirler. Bir adımlı proseslerde yapıları  $(RA_mX)_n$  formundadır ve  $A_m$ : polimer zinciri, R: bir alkil grubu veya alkol, izosiyanat vb. gibi bir fonksiyonel gruba sahip alkil grubu, X: parçalanma için bir aktif uçtur. İki adımlı proseslerde ise yapıları  $(RX)_n$  şeklindedir. İki-adımlı radikal polimerizasyonu için son çalışmalar, iki tür azo grubu olması nedeniyle çift bozunma sıcaklığı olan MAI'lerin sentezlenebildiğini göstermektedir (Takahashi, 1997).

Blok kopolimerlerin moleküler dizaynı için, ana zincirde azo bağları (-N=N-) bulduran makroazo başlatıcıların sentezi temel oluşturmaktadır ve MAI yapısındaki azo bağı konsantrasyonu, hem blok kopolimerdeki segment uzunlukları, hem de blok kopolimerizasyon basamağı için önemli bir faktördür.

İki aşamadan oluşan bu çalışmanın ilk aşamasında farklı soft / hard segment yapısında ve üretilen esaslı makroazobaşlatıcıların (PUMAI) sentezi ve hazırlanan PUMAI'lar iki farklı oranda (%15 ve %30) kullanılarak n-bütül metakrilat ile poli(üretan-b-akrilat) (PUA) yapısında membranların sentezlenmesi gerçekleştirildi. İkinci aşamada ise hidrofobik özellikte hazırlanan bu PUA membranların organik-su karışımlarının ayrılmasında kullanabilmek amacıyla etanol-su ikili karışımında sorbsiyon özellikleri incelendi. Çalışmanın ilk bölümünü oluşturan PUMAI'ların sentezi için öncelikle azo bağı içeren 4,4'-azobis-4-siyanopentanoyil klorür (ACPC) ile farklı molekül ağırlıklı poli(etilen glikol)'lerin (PEG,  $M_n=400, 600, 1000, 1500, 2000$  g/mol) polikondenzasyonundan farklı makrodiol içerikli poliazoesterler (APEG-400, 600, 1000, 1500, 2000) hazırlanmıştır. PEG soft segmenti içeren poliazoesterlerin, hard segment olarak toluen-2,4-diizosiyonat (TDI) ve 4,4'-difenilmetan diizosiyonat (MDI) ile reaksiyonları sonucunda farklı tür hard segment ve farklı soft segment içeriğinde poliüretan esaslı makroazo başlatıcılar (PUMAI) elde edilmiştir. PUMAI'ların moleküler yapısı tanımlanarak, sentezlenen azo bağı polimer ile başlatıcıların üretilen üniteleri bulduklarını tespit edilmiştir.

PUMAI'lar n-bütülmetakrilatın polimerizasyonunda kullanılarak hidrofobik özelliğe sahip poliüretan-b-akrilat (PUA) blok kopolimerleri ve membranları hazırlanmıştır. Radikal çözeltili polimerizasyonlarında PUMAI konsantrasyonu n-bütülmetakrilatın ağırlıkça % 15 ve 30'u oranında kullanılmıştır ve çapraz bağlayıcı olarak etilenglikol dimetakrilatın değişik oranlarında (% 2; 2,5; 3; 4; 5) çalışılmıştır. Polimerizasyonlar 80°C'de dimetilsülfoksit (DMSO) ortamında ve 40 saatte gerçekleştirilmiştir. PUMAI'ların hard / soft segment içeriklerinin, kullanılan PUMAI konsantrasyonunun ve farklı çapraz bağlayıcı oranlarının hazırlanan PUA membranlarının sorbsiyon davranışlarına etkisi incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında farklı tür hard segment ve soft segment içeren PUMAI'lar ile iki farklı PUMAI oranında hazırlanan PUA membranlarının, iki bileşenli karışımların ayrılmasında kullanılabilmesini incelemek amacıyla etanol-su sistemi seçilmiştir. Bu amaçla membranların saf bileşenler etilalkol ve suda, % 96 etilalkol içeren etilalkol-su sisteminde 30, 40, 50°C'de sorbsiyon davranışları zamana bağlı membranların çözeltili bileşenlerine seçiciliği belirlenmiştir. PUMAI'ların hard-soft segment içeriklerinin, kullanılan PUMAI ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarının ve sıcaklığın hidrofobik özelliğe sahip PUA membranlarının sorbsiyon davranışlarına etkileri araştırılmıştır. Hazırlanan PUA membranlarının etilalkole seçimli davrandığı ve membran bileşiminin sorbsiyon davranışlarını etkilediği görülmüştür. TDI içerikli PUMAI'lar ile hazırlanan membranların sıcaklığın yükselmesi ile hazırlanan membranların sorbsiyon değerlerinin arttığı saptanmıştır.

## 2. POLİMERLER

### 2.1 Tarihsel Gelişim ve Genel Bilgi

Büyük molekül yapısına sahip doğal polimerik maddeler, günlük yaşam gereksinimleri için insan yaşamında ve uygarlık düzeninde yararlanılan önemli materyaller olmuştur. Kağıt, pamuk, kauçuk, ipek vb. gibi birçok maddenin temel ögesi olan doğal organik polimerler selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler vb. bileşikler doğanın ürünleri olup son derece karışık ve büyük molekül yapısına sahiptirler. Doğal polimerik maddelerin endüstriyel kullanımında, karşılaşılan işleme zorlukları ve ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersizliği gibi problemler nedeniyle zamanla yerlerini yarı sentetik polimerlere, başka bir ifade ile modifiye doğal polimerlere bırakmışlardır.

Bu gelişim sürecini kısaca açıkladıktan sonra polimerleri, 'mer' veya 'monomer' denilen küçük moleküllerin birbirleri ile kimyasal bağlar oluşturarak meydana getirdiği uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı maddeler olarak tanımlayabiliriz. En basit sentetik polimer olan polietilen, " $(-CH_2-CH_2-)_n$ ", etilen monomerinin, " $CH_2=CH_2$ ", polimerizasyonu sonucunda elde edilmektedir. Burada, 'n' polimerizasyon derecesidir ve polimer zincirindeki monomer sayısını belirtir (Baysal, 1981).

### 2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Doğal veya sentetik olan polimerler kimyasal bileşimlerine göre;

- Organik polimerler
- İnorganik polimerler

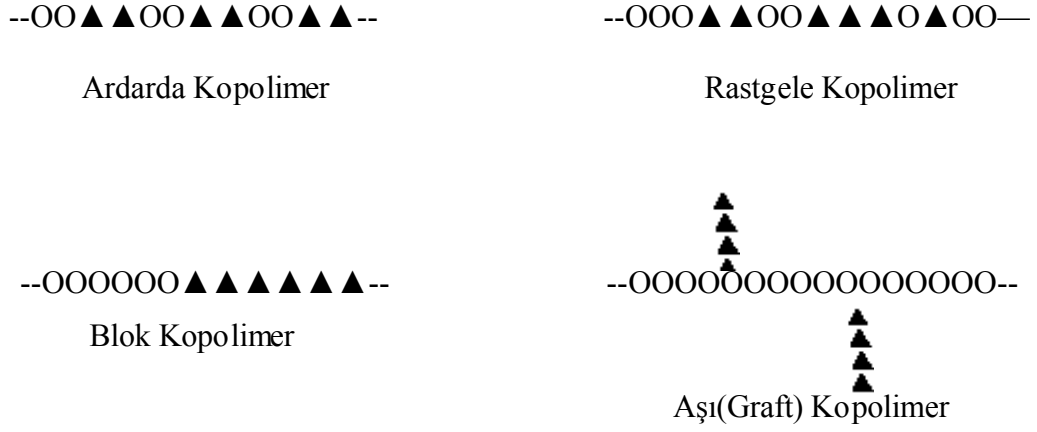
olarak sınıflandırılabilir.

Organik polimerlerin yapısı öncelikle karbon olmak üzere, oksijen, hidrojen, kükürt, azot ve halojen atomlarından meydana gelir. Ayrıca polimer ana zinciri tek cins atomdan oluşuyorsa "homozincir" polimer, farklı atomlar yer alıyorsa "heterozincir" polimer olarak adlandırılırlar. Organik polimerler alifatik veya aromatik olabilir ve tekrarlanan organik maddenin kimyasal adına 'poli' sözcüğü eklenerek polieter, poliester, poliamid vb gibi isimler alırlar.

İnorganik polimerler çok yaygın olarak kullanılmazlar ve ana zincirleri Si, Ge, B, P gibi periyodik cetvelin IV-VI. Grup elementlerinden meydana gelmektedir. Doğal ve sentetik zeolitler inorganik polimerlerin en belirgin örnekleridir (Pişkin, 1987).

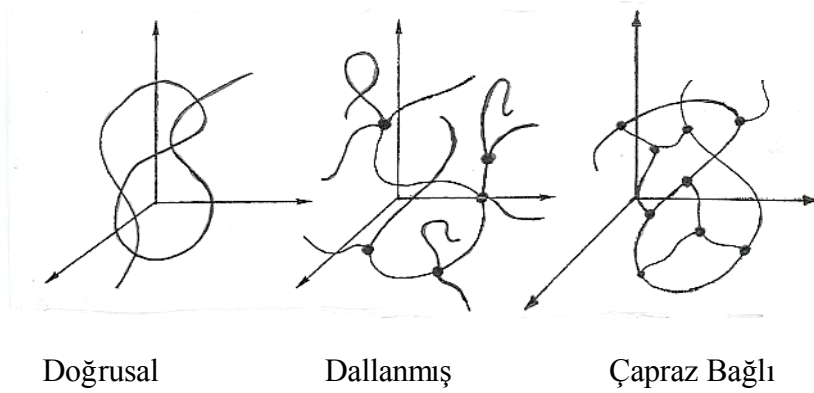
Polimerleri yapılarına göre de sınıflandırmak mümkündür. Sadece bir monomer ünitesinin tekrarlanmasıyla oluşan polimerler "homopolimer", iki farklı monomerin birleşmesinden

oluşuyor ise "kopolimer" adını alırlar. Kopolimerlerin yapıları monomerlerin dizilişine göre "ardarda", "blok", "rastgele" ve "aşı" kopolimerler şeklinde olabilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Kopolimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması.

Polimerler, homopolimer veya kopolimer olmasına bakılmaksızın "Doğrusal", "Dallanmış" ve "Çapraz Bağlı" olarak sınıflandırılabilirler.



Şekil 2.2 Polimerlerin yapılarına göre sınıflandırılması (Rabek, 1989).

Isı, basınç ve çözücü etkilerine karşı davranışlarına göre polimerleri, "termoplastikler" ve "termosetler" olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Termoplastikler doğrusal yapıda olmaları nedeniyle ısı ve basınç etkisiyle yumuşar ve böylece şekillendirilebilirler. Ayrıca, çözücülerde çözünebilir ve çözelti-döküm tekniği ile istenilen şekle girebilirler. Termosetler çapraz bağlı yapıya sahip oldukları için ısı ve basınç karşısında yumuşamaz, çözücülerde çözünmezler ve bu nedenle üretim esnasında verilen şekilleri ısı, basınç ve çözücü ile değişmez ve yeniden şekillendirilemezler.

Polimerleri fiziksel durumlarına göre, "amorf", "kristalin" ve "yarı kristalin" olarak sınıflandırabiliriz. Amorf polimerlerde zincirler gelişigüzel birbirine dolanmıştır ve sürekli dönme ve bükülme hareketi yaparlar. Kristalin polimerlerde ise zincirler tamamen belli bir düzendedirler. Yarı kristalin polimerlerde, yumak şeklindeki amorf yapının bazı kısımları düzenli halde yani kristal yapıdadır. Polimerin yapısında, yerel yapısını belirleyen kimyasal formülünün yanı sıra, makro yapısını belirleyen morfolojiside, yani katı haldeki yapısında kristalin veya amorf bölgelerin varlığı, büyüklüğü, biçimi, düzeni ve dağılımında çok önemlidir.

Son olarak polimerleri sentezlendiği yöntemine bağlı olarak sınıflandıracak olursak, kondenzasyon (adım) polimerleri ve zincir (katılma) polimerleri sayılabilir. Polimerlerin bu iki sentez yöntemi hakkında Bölüm 2.3' de bilgi verilecektir.

### **2.3 Polimerizasyon Reaksiyonları**

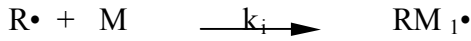
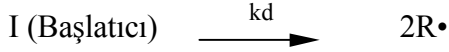
Polimer sentezinde reaksiyonlar Carothers'e göre; zincir (katılma) polimerizasyonu ve kondenzasyon (adım) polimerizasyonu olmak üzere başlıca iki grup altında incelenebilir.

#### **2.3.1 Zincir (Katılma) Polimerizasyonu**

Bu sentez yönteminde polimerler, monomerlerin doğrudan doğruya birbirlerine katılarak makromolekül zincirini oluşturmaları sonucunda oluşur. Genellikle doymamış bağlar içeren stiren, vinil klorür vb. gibi vinil monomerlerinin polimerizasyonu bu şekilde ilerler. Zincir polimerizasyonu zincir taşıyıcı bir iyon (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan serbest radikaller üzerinden de yürütülebilir. Serbest radikaller, başlatıcı denilen ve genellikle ısı olarak kolaylıkla parçalanarak radikaller oluşturan kararsız maddelerden meydana gelirler. Başlatıcı olarak peroksitler, diazo bileşikleri veya redoks başlatıcıları kullanılır. Oluşan serbest radikaller bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeni bir radikal verir. Bu şekilde, çok sayıda monomer molekülü çok kısa bir sürede (0.1 saniye) büyümekte olan zincire katılarak polimer molekülünü oluştururlar. Zincir polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlığına ( $10^5-10^7$ ) çok kısa sürede ulaşılır ve reaksiyon boyunca pek fazla değişmez. Monomer reaksiyon süresince giderek azalır ve reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar fakat molekül ağırlığında önemli bir değişme olmaz (Pişkin, 1987).

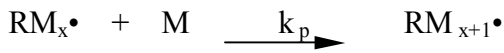
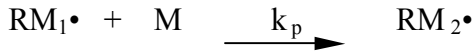
Serbest radikaller üzerinden yürüyen zincir polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma şeklinde üç basamakta gerçekleşir.

a) **Başlama basamağı** : Bu basamakta başlatıcının türüne bağlı olarak genellikle ısı etkiyle bozulması (I) sağlanarak primer radikaller ( $R\bullet$ ) meydana getirilir ve ilk monomer (M) birimi bu radikal ile reaksiyona girerek aktive edilmiş monomer radikali ( $M_1\bullet$ ) oluşur.



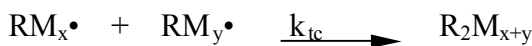
Burada,  $k_d$  ; başlatıcının bozunma reaksiyonu hız sabiti ve  $k_i$  ; başlama basamağının hız sabitidir.

a) **Büyüme basamağı** : Aktive edilmiş monomer radikaline monomer moleküllerinin katılması bu basamakta olur ve zincir çok kısa sürede büyüyerek yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur.  $k_p$  ; büyüme basamağı reaksiyonu hız sabitidir ve birçok monomerde  $10^2 - 10^4$  l/mol-sn olup kimyasal reaksiyonlara kıyasla büyük reaksiyon hızlarını belirtir.

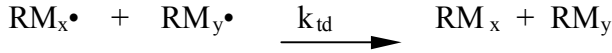


b) **Sonlanma basamağı** : Büyümekte olan aktif uçlu polimer zincirlerinin birbirleriyle reaksiyonu sonucunda radikal aktifliğini kaybederek sonlanmanın gerçekleştiği bu basamak iki şekilde olabilir;  $RM_x\bullet$  ve  $RM_y\bullet$  büyüyen iki zincir radikali olsun;

Birleşme (combination) ile sonlanma:



Orantısız (disproportionation) sonlanma :



Radikal polimerizasyonunda sonlanma basamağı her iki şekilde olabildiği gibi tamamen birleşme veya orantısız da olabilir. Polimerizasyon hızı aşağıdaki gibi yazılabilir:

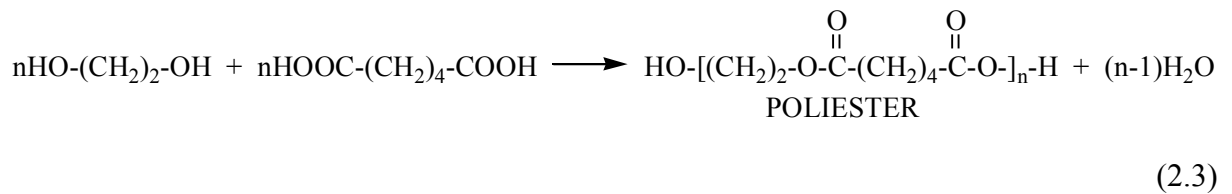
$$R_p = -d[M] / dt = k_p(f.k_i/k_t)^{0.5} [M][I]^{0.5} \quad (2.1)$$

$R_p$  : Polimer oluşum hızı,  $[M]$  ve  $[I]$  : Monomer ve başlatıcı konsantrasyonları,  $f$  : Başlatıcı etkinlik faktörü,  $k_i$ ,  $k_p$  ve  $k_t$  ; Başlama, büyüme ve sonlanma hız sabitleri  $t$  : zaman.

### 2.3.2 Kondenzasyon (Adım) Polimerizasyonu

Polifonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle kondenzasyon polimerleri elde edilirler. OH, COOH, NH<sub>2</sub> vb fonksiyonel grupları bulduran monomerlerin ester ve amid oluşum reaksiyonları ile genellikle H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> veya N<sub>2</sub> gibi küçük moleküller çıkararak polimerler adım adım oluşurlar.

Herhangi bir yan ürün vermeksizin ilerleyen, poliüretan oluşumu ve kaprolaktam'dan halka açılması reaksiyonu ile naylon-6'nın oluşumu, gerçek anlamda bir kondenzasyon polimerizasyonu olmadıkları halde bu gruba girerler. Etilen glikol (diol) ile adipik asit (diasit) arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile bir poliester oluşumunu inceleyecek olursak, her iki molekülünde iki fonksiyonel grubu vardır ve karboksil-hidroksil gruplarının reaksiyonu ile yüksek molekül ağırlıklı lineer poliester molekülü meydana gelir (2.3). Poliester oluşumunda diol yerine, gliserin gibi üç, pentaeritritol gibi dört fonksiyonel grup içeren monomerler kullanılırsa üç boyutlu yani dallanmış veya çapraz bağlı polimerler elde edilir.





Poliester oluşum reaksiyonunun hız ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$-d[\text{COOH}]/dt = k [\text{COOH}]^2 [\text{OH}] \quad (2.4)$$

Basamaklı polimerizasyon da denilen kondenzasyon polimerizasyonlarında önce monomerler birleşerek dimerleri ve sonra monomer dimer ile birleşerek trimerleri oluşturur ve bu şekilde devam ederek adım adım ilerleyen reaksiyonlar ile zincir boyu uzar. Bu özellik, kondenzasyon ile zincir polimerizasyonu arasındaki en büyük ve çok önemli farklılıktır. Kondenzasyon polimerizasyonlarının diğer bir özelliğide bir denge ve tersinir reaksiyon olmalarıdır. Ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer yönüne kaydırılarak ürünün molekül ağırlığı artırılır. Bu tür polimerizasyonda reaksiyonun daha başlangıç aşamasında yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşmadan önce monomer hemen kaybolur. Oluşan trimer ve tetramer birbirleri ile veya bir başka monomer ya da dimer ile reaksiyona girebilirler. Böylece polimerizasyon adım adım ilerlerken, polimerin molekül ağırlığı da sürekli artar. Anlaşıldığı gibi, reaksiyon ortamında bulunan herhangi bir büyüklükteki her molekül birbiri ile reaksiyona girebilir, reaksiyon sırasında polimerin molekül ağırlığı sürekli artar ve yüksek molekül ağırlığına ulaşmak için uzun reaksiyon süresi gereklidir (Baysal, 1981).

### 3. MAKROBAŞLATICILAR

Blok ve graft kopolimerlerin istenilen özellikte tasarımı için, makromoleküler mühendislik son yıllarda önemli bir rol oynamaktadır. Heterozincirleri olan ve böylece farklı özelliklerin biraraya gelmesini sağlayan blok kopolimerler, homopolimerlerde görülemeyecek eşsiz özellikler gösterirler ve tek başlarına veya katkı maddesi olarak çeşitli alanlardaki uygulamalar için çok elverişli materyallerdir. Molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesi, molekül yapısı ve düzeni konusunda çeşitli parametrelerin çok dikkatli bir şekilde kontrolü, farklı sentez teknikleri kullanılarak yapılmaktadır. Bunlar, termoplastik elastomerler ve homopolimerler için modifiye edici veya polimer karışımları için birleştirici olarak kullanılırlar.

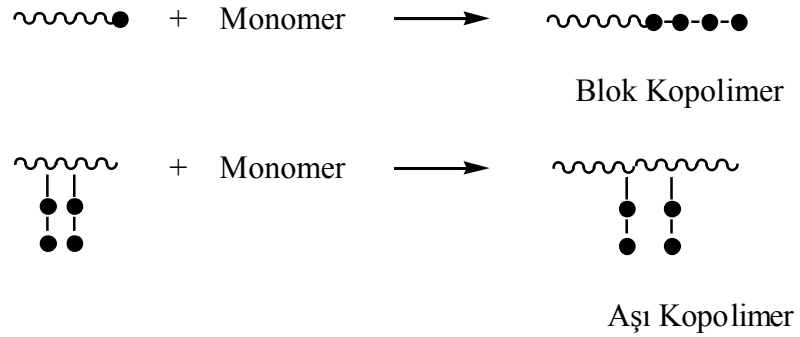
Genellikle bilinen mevcut materyallerin ihtiyaçlara cevap vermemesinden dolayı, spesifik özellikli yeni polimerik materyallere "yüksek teknoloji" uygulamaları için ihtiyaç duyulmaktadır. Gelişmiş özelliklerin kazandırıldığı makromoleküler hedeflere, bir canlı polimerizasyon sistemine monomerlerin sırayla eklenmesi, teleselik polimerler arasında reaksiyonlar, çok şekilli polimerizasyonlar ile ve makromonomerler, makroiniferterler veya makrobaşılatıcılar kullanılarak ulaşmak mümkün olabilmektedir. Bu metodların herbiri, birçok avantajlara ve kısıtlamalara sahiptir.

"Makrobaşılatıcı" terimi "**makromoleküler başlatıcı**" kelimelerinin kısaltmasıdır ve makromolekülün fonksiyonel niteliğinin temelini oluşturmaktadır. Makromolekülün fonksiyonel niteliği, sentez boyunca devam eden veya zincir polimerizasyonunu başlatma kabiliyeti olan gruplar tarafından sağlanabilir. Makrobaşılatıcı molekülünün seçilen fonksiyonel grupları, kimyasal, ısıl, mekanokimyasal olarak ve UV radyasyonu ile radikaller, katyonlar veya anyonlar gibi polimerizasyonu başlatan aktif merkezler vermek üzere aktifleşmiş olabilmektedir.

Makrobaşılatıcıların tarihi, bir yüzyıl öncesine kadar dayanmaktadır ve  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ile fitaloil klorür'ün reaksiyonundan bir polimer peroksitin istenmeyen oluşumu ile başlamıştır. Bununla beraber, ilk olarak makrobaşlama kavramı ve makrobaşılatıcıların kullanımı, bir makroperoksi başlatıcı ile AB tip, poli(stiren-b-metil metakrilat) (PS-b-PMMA) ve poli(stiren-b-vinil asetat) (PS-b-PVAc) blok kopolimerlerinin sentezi ile başlamıştır. Ayrıca, parçalanabilen azo grubu (-N=N-) bulduran bir polimerik bileşik, ilk olarak Hill tarafından tanımlanmıştır ve daha sonra, yüksek molekül ağırlıklı azo bileşiklerinin bir serisi sentezlenerek azo bağının parçalanması incelenmiştir. Yapısında azo grubu olan makroazo başlatıcılar kullanılarak ilk

blok kopolimer sentezi, bir diizosiyanat ile fonksiyonlandırılan poli(propilen glikol) ve 4,4'-azobis siyanopentanol'ün (ACP) polikondenzasyonu sonucunda elde edilen makroazo başlatıcıyı, vinil klorür, metil metakrilat, stiren ve vinil asetat gibi vinil monomerlerinden blok kopolimerler hazırlamak amacıyla kullanarak gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde, makrobaşlatıcı kavramı 1950'ler de canlı anyonik ve 1960'lar da katyonik halka açılması polimerizasyonlarında da kullanılmaya başlanmıştır (Mishra, 1994).

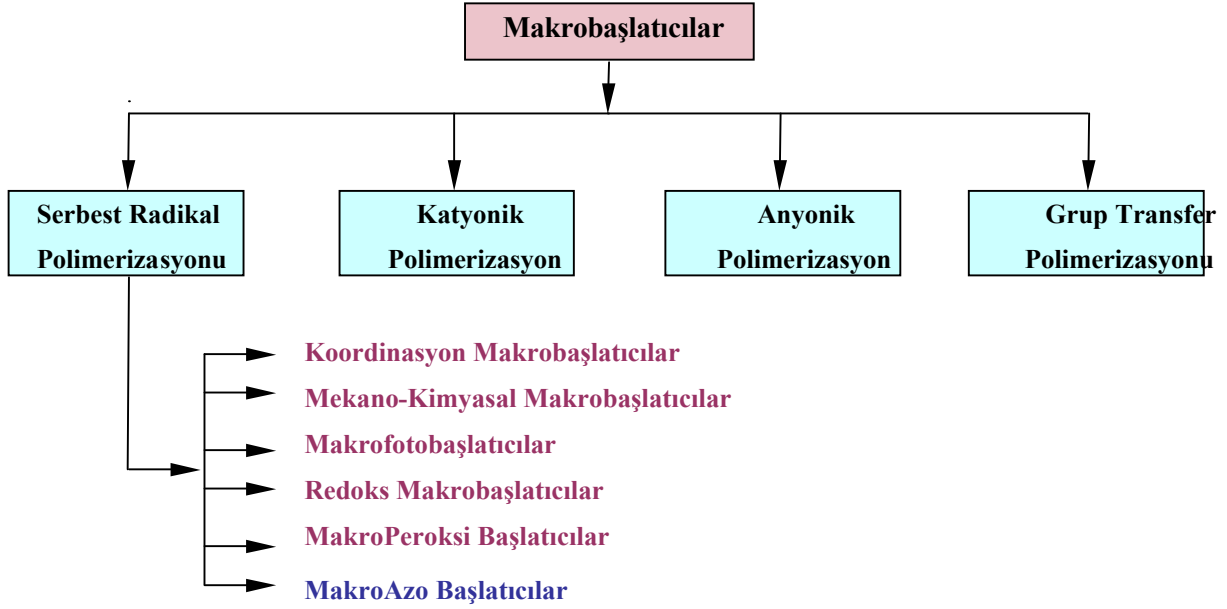
Makrobaşlatıcılar, polimerizasyonu başlatma merkezinin zincir sonunda veya yan zincirlerde olmasına bağlı olarak blok ve graft kopolimerlerin sentezinde kullanılabilirler. Genel reaksiyon adımları Şekil 3.1'de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.1 Makrobaşlatıcıların genel reaksiyon adımları.

Makrobaşlatıcı tekniğinin avantajı, blok ve graft kopolimerlerinin hazırlanmasından önce tamamen karakterize ediliyor olabilmesidir ve beklenildiği gibi blok ve graft kopolimerlerin son özellikleri, makro başlatıcılar kullanılarak birkaç faktöre bağlı olarak elde edilmektedir. Bu faktörler; başlatıcı bölgeler elde etmek için fonksiyonel grupların reaktivitesi, fonksiyonel grupların sayısı ve konumu, polimerizasyon türü, polimerizasyonun sonlanma şekli, makro başlatıcının molekül ağırlığı ve başlama yerleri oluşurken molekül ağırlığı değişim miktarı olarak sayılabilir. Blok ve graft kopolimerlerin sentezinde önceden bilgi vermesinin yanısıra, makrobaşlatıcılar çoğunlukla sıradan başlatıcılar olarakta kullanılmaktadırlar ve düşük molar kütleli başlatıcılara göre üstün avantajlara sahiptirler. Düşük molar kütleli başlatıcılar, uçuculukları nedeniyle ortamdaki ayrılabilirler ve polimerizasyon boyunca tükenmeyen başlama ürünleri polimerde istenmeyen bazı özelliklere neden olabilir. Makrobaşlatıcılar kullanıldığında bu sakıncaların önüne geçilmektedir.

Polimerizasyon türüne bağlı olarak, makrobaşlatıcıların genel sınıflandırılması ve türleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

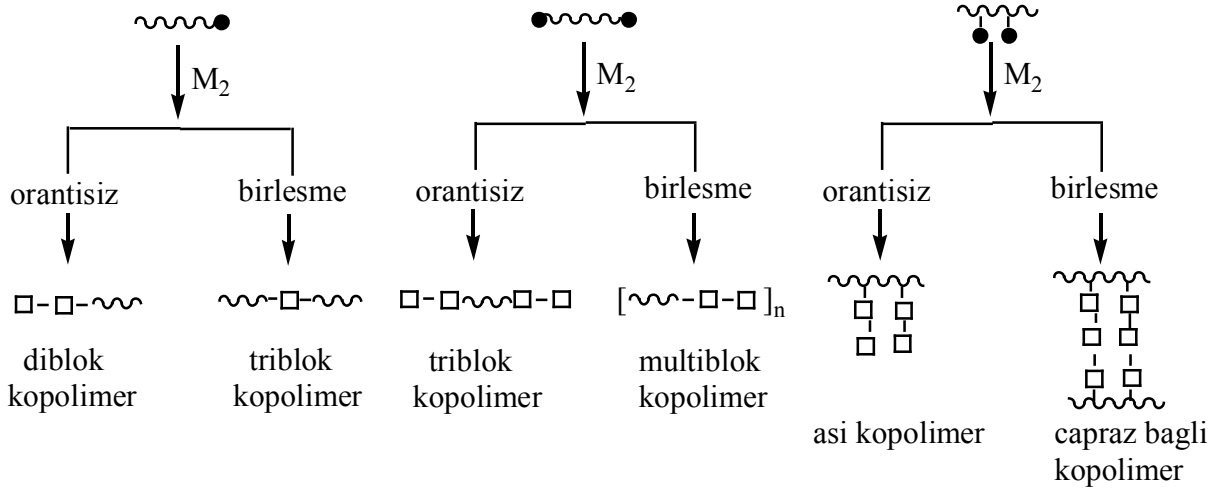


Şekil 3.2 Makrobaşlatıcıların sınıflandırılması ve türleri.

### 3.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu İçin Makrobaşlatıcılar

Blok ve graft kopolimerlerin sentezi için makro başlatıcıların pratik olarak kullanımını geciktiren çeşitli sakıncalar vardır. Polimerizasyon, serbest radikal mekanizmasına göre meydana geliyorsa, başlıca sakınca temelde kopolimerizasyon ile paralel ilerleyen homopolimerizasyondan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, ürünler dikkatlice saflaştırılmalıdır. Diğer taraftan, makrobaşlatıcılar iyonik başlatma fonksiyonuna sahip ise genellikle homopolimerizasyon meydana gelmez. Pratikte iyonik başlatıcılar, radikal başlatıcılardan daha düşük önemdedir, çünkü radikal polimerizasyonları geniş spektrumlu monomer kombinasyonlarında seçim imkanı sağlar.

Serbest radikal başlatıcılardan elde edilen blok ve graft kopolimerler, Şekil 3.3’de gösterilen, ikinci monomerin hem orantısız, hem de birleşme ile sonlanma şekline bağlı olan kapsamlı bir yapıya sahiptirler.



Şekil 3.3 Serbest radikal makrobaşlatıcılardan hazırlanan blok ve aşırı kopolimer tipleri.

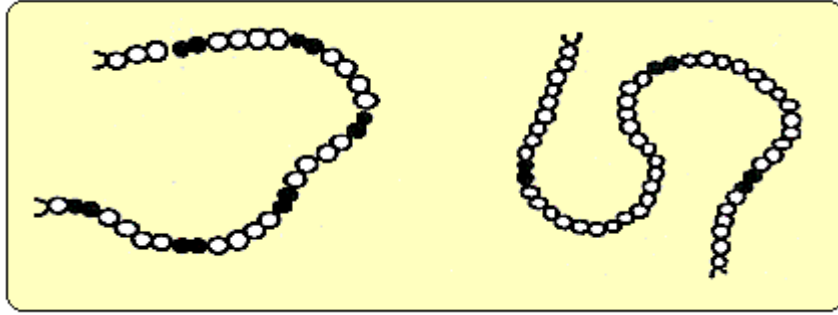
Makrobaşlatıcıların ileride daha ayrıntılı olarak açıklanacak göze çarpan özelliklerini kısaca aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

- Bir makrobaşlatıcının, bir makromolekülde veya oligomerde, parçalanabilen en az bir ya da daha fazla -N=N- veya -O-O- gibi bir bağ bulundurması karakteristik özelliğidir.
- Bu materyaller, oda sıcaklığında kararlı olmalı, fakat sıcaklığın artmasıyla bozunabilmelidir.
- -N=N- veya -O-O- bağının parçalanmasıyla makrobaşlatıcı bozduğunda, ortamdaki monomerin radikal polimerizasyonunu başlatır.
- Birinci monomer tükenir ve eğer ikinci monomer eklenirse, blok kopolimer vermek üzere daha önce oluşan polimer zincirlerinde kalan parçalanabilen bağlardan dolayı ikinci monomerin de polimerizasyonu başlar.
- Bu tür blok kopolimerizasyon, benzoil peroksit veya azobisisobütironitril gibi düşük molekül ağırlıklı başlatıcılar ile yapılamaz.

Canlı anyonik polimerizasyon yoluyla blok kopolimerizasyon, bileşimi iyi tanımlanmış ve kesin molekül ağırlığı dağılımına sahip blok kopolimerler vermesinden dolayı, radikal prosesi ile kıyaslandığında avantajlıdır. Fakat, kullanılan materyallerin ve çözücülerin yüksek saflıkta olmasını ve son derece düşük sıcaklıkta çalışmayı gerektirmesinin yanında, polimerizasyon için kullanılabilen monomerlerin sınırlı olması gibi dezavantajları vardır. Radikal prosesler ile blok kopolimerizasyon, anyonik prosesler ile kıyaslandığında daha avantajlı olmaktadır, çünkü uygulaması kolaydır ve blok zincirlerin bağlanmasında geniş seçim aralığı sağlar, fakat

herbir segment zincirinin uzunluğu ve blok kopolimerlerin toplam molekül ağırlığı tam olarak kontrol edilemez.

Radikal prosesi ile blok kopolimerizasyon için makrobaşlatıcılar, A ve B Tipi olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler (Şekil 3.4). A Tipi makrobaşlatıcılar, her üniteye parçalanabilen bir bağ bulunan kısa birimlerin tekrarlanmasından oluşurlar. B Tipi makrobaşlatıcılar ise, parçalanabilen bağlar taşıyan bir önpolimerin segmentlerinin birbirine bağlanmasıyla meydana gelirler.

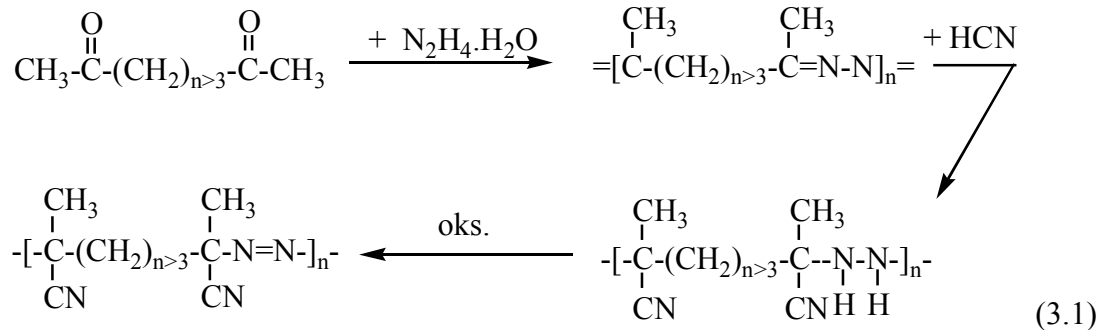


Şekil 3.4 Radikal polimerizasyonu için makrobaşlatıcıların sınıflandırılması (Mishra,1994).

## 3.2 MakroAzo Başlatıcılar

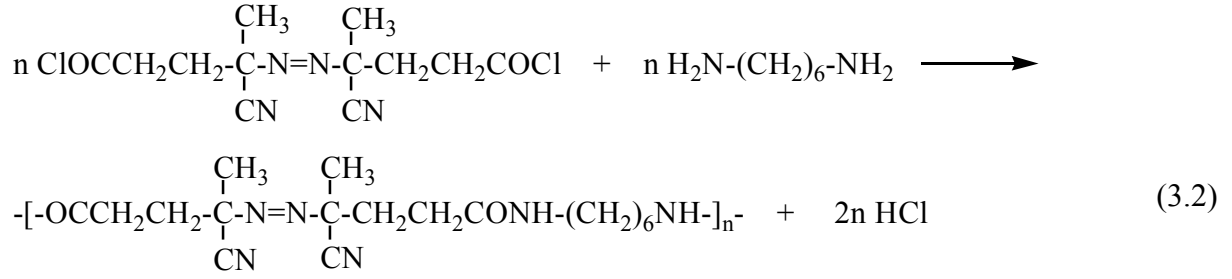
### 3.2.1 Tarihsel İnceleme

Polimerik başlatıcılar alanında azo fonksiyonunun kullanımı, belki de en iyi bilinen ve en eski yöntemdir. İlk olarak, Hill (1951) tarafından açıklanan bir polimerik azo bileşiğini elde etmek amacıyla, alifatik diketonlar ve hidrazin'in polikondenzasyonu ile poliazinlerin sentezinin yapıldığı açıklanmıştır. Polimer modifikasyon reaksiyonu olan ikinci adımda, azin'e HCN ilave edilmiş ve 1,3-bis(klorometil)hidantoin ile oksidasyon sonunda, herbir tekrar ünitesinde azo fonksiyonlitesi olan polimer elde edilmiştir (3.1).

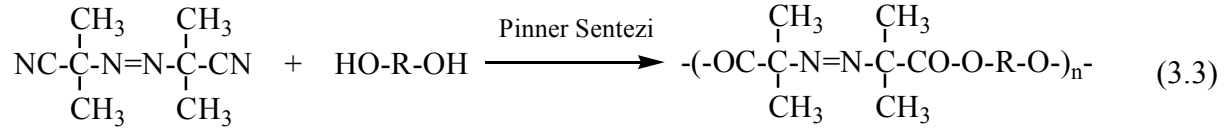


Ueda (1984) tarafından, 4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit'ten (ACPA) hazırlanan, 4,4'-azobis-4-siyanopentanoyil klorür (ACPC) ve heksametilen daimin (HMDA) arasındaki

yüzeylearası polikondenzasyon ile azo bağılı bir poliamid sentezlenmiştir (3.2).



Makroazo başlatıcı sentezinde diğer bir yaklaşımda, Walz (1978) tarafından, 2,2'-azobisisobütironitril'in dioller ile asit ortamında ve düşük sıcaklıkta direkt reaksiyonu (Pinner Sentezi) ile bir polimerik azo bileşiğinin eldesidir (3.3).



### 3.2.2 Makroazobaşlatıcıların Sınıflandırılması ve Çeşitleri

Herbir kısa tekrar ünitesinde -N=N- bağı bulunduran , A Tipi makroazo başlatıcılar sınıfında, çeşitli poliamidler, poliesterler, poliüretanlar ve poliidler üretilmiştir (Çizelge 3.1) (Mishra, 1994).

Çizelge 3.1 A ve B materyallerinden sentezlenen A Tipi makroazobaşlatıcılar.

A	B
<b>&lt;Poliester&gt;</b>	
ACPC	1,6-hekzandiol, 4,4'-izopropilidendifenol
Azodiol	sebakoyil diklorür, izoftaloyil diklorür
<b>&lt;Poliüretan&gt;</b>	
Azodiol	hekzametilen diizosiyanat, toluen-2,4-
<b>&lt;Poliamid&gt;</b>	
ACPC	1,2-etilendiamin, 1,6-hekzandiamin
Azodiamin	sebakoyil diklorür, izoftaloyil diklorür
ACPA	1,6-hekzandiamin, 4,4'-metilendianilin
<b>&lt;Poliüre&gt;</b>	
Azodiizosiyanat	1,2-etilendiamin, 1,6-hekzandiamin

Önpolimerlere bağlı -N=N- fonksiyonalitesine sahip B Tipi makroazo başlatıcılar iki yöntemle hazırlanabilir: Birincisi, prepolimerin yapısında hazırlamadır. Örneğin; ACPC ve adipoyil klorür karışımının hekzametilen diamin ile kopolikondenzasyonu bir kopoliamid vermektedir ve beslemede, ACPC'nin çok küçük miktarı kullanılırsa, ACPC ünitesine bağlı uzun zincirli poliamid 6,6 segmentleri hazırlanabilmektedir. Bu şekilde hazırlanan B Tipi makroazo başlatıcılar Çizelge 3.2'de listelenmiştir.

Çizelge 3.2 B ve C materyalleri ile A azo materyalinden sentezlenen blok segmentleri içeren B Tipi makroazo başlatıcılar.

A	B	C
<b>&lt;Poliester&gt;</b>		
<b>Azodiol</b>	adipoyil diklorür	3,3-dimetilolheptan
<b>&lt;Poliüretan&gt;</b>		
<b>Azodiol</b>	hekzametilen diizosiyanat	neopentilglükol
<b>&lt;Poliamid&gt;</b>		
<b>ACPC</b>	1,6-hekzandiamin	adipoyil diklorür
<b>Azodiol</b>	izoftaloyil diklorür	Diaminodifenileter
<b>Azodiamin</b>	izoftaloyil diklorür	İzo forondiamin
<b>&lt;Poliarilat&gt;</b>		
<b>Azodiol</b>	hekzametilen diizosiyanat	trimetilol propan
<b>Azodiamin</b>	terefitaloyil klorür	izopropilidendifenol

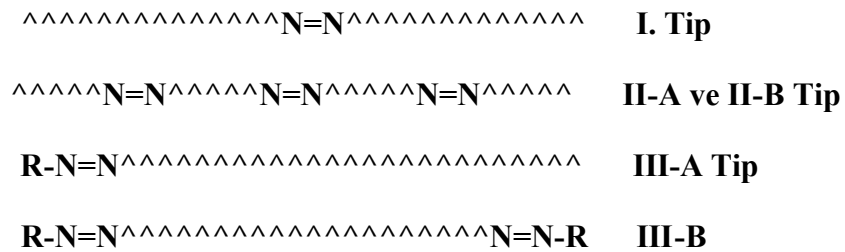
İkinci yöntemde, ACPC gibi parçalanabilen materyaller ile bağlanmak üzere teleselik fonksiyonaliteye sahip hazır-yapılmış bir oligomer veya polimer kullanmaktır. Teleselik fonksiyonlu oligomer veya polimer olarak, poliester, poliüretan, polibütadien, polidimetilsiloksan, polikarbonat, polietilen glükol, polipropilen glükol, politetrahidrofuran ve poliolefin kullanılmaktadır (Çizelge 3.3).



Çizelge 3.3 Azo grubu bağlı prepolimer içeren B Tipi makroazo başlatıcılar (Mishra,1994).

<i>Materyaller</i>	<i>Çözücü</i>	<i>Sıcaklık</i> (°C)	<i>Bozunma Hızı</i> (10 <sup>-5</sup> /sn)
Polibütadien	OH	ACPC	
Poliester	OH	ACPC	
Florlanmış-poliester	OH	ACPC	
Poliarilat	OH	ACPC	
Silikon	NH <sub>2</sub>	ACPC	
Florlanmış-silikon	NH <sub>2</sub>	ACPC	
Silikon	OH	ACPC	
	OH	Azodiol	hekzametilen diizosiyanat
Polikarbonat	Kloroformat	Azodiol	sebakoyil klorür, izofitaleyil klorür
	Klorofomat	Azodiamin	
Poliüretan	OH	ACPC	
Florlanmış poliüretan	OH	ACPC	
Polietilenglikol	OH	ACPC	
	OH	AIBN	
	OH	Azodiol	izoforondiizosiyanat
	OH	ACPA	
Polietilenglikol	OH	ACPC	
Polipropilenglikol	OH	AIBN	
	OH	Azodiol	hekzametilendiizosiyanat toluen-2,4-diizosiyanat ksilendiizosiyanat izoforondiizosiyanat difenilmetandiizosiyanat
Politetrahidrofuran	OH	AIBN	
	OH	Azodiol	difenilmetandiizosiyanat
Poliolefin	OH	Azodiol	toluen-2,4-diizosiyanat difenilmetandiizosiyanat

Ana zincirde azo fonksiyonu olan ve ikinci yöntemle hazırlanan B Tipi makroazo başlatıcılar, azo fonksiyonlitesinin polimer zincirinde bulunduğu yere, sayısına ve özelliklerine göre sınıflandırılabilir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Azo bağının yerine ve sayısına göre B Tipi makroazo başlatıcı tipleri.

I. Tip makroazo başlatıcılar, zincir ortasında tam olarak bir azo grubu bulunduran polimer zincirleridir. II-A ve II-B Tip makroazo başlatıcılar, zincirlerinde birkaç azo fonksiyonlitesi içerirler. II-A bir azo tekrar üniteli homopolimerdir ve II-B istatistiksel olarak zincir boyunca dağılmış, az veya çok kontrollü azo fonksiyonu miktarı olan kopolimerleri gösterir. III-A ve III-B Tip'lerinde, azo fonksiyonu sırasıyla birincide, polimer zincir sonuna tam olarak bir tane bağlıdır ve ikincide polimerin her iki zincir sonunda yer almıştır. Ana zincirde azo fonksiyonlu polimerik bileşikler olan makroazo başlatıcıların çok büyük çoğunluğu, II-A ve II-B Tipi'nde olanlardır.

### 3.2.3 Makroazobaşlatıcıların Sentezi

Makrobaşlatıcı sentezlemek için kullanılacak materyallerde, radikal başlama kabiliyeti olan parçalanabilen bir bağa ve polikondenzasyon için molekül sonlarının bifonksiyonliteye sahip olması gerekir. Makroazo başlatıcılarda azo fonksiyonunun polimere girmesi için, polimer modifikasyonunda en iyi alternatif ve en sık kullanılan yol olan, diasitler (ACPA), bisasitklorürler (ACPC) veya AIBN ve türevlerinin polikondenzasyonudur. Makroazo başlatıcı sentezi için kullanılan terminal OH grubuna sahip azodiol bileşikleri, terminal amino grupları bulunan azodiamin bileşikleri, ACPC'nin başlangıç materyali ve bir diasit olan ACPA ve azodiizosiyanatlar Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

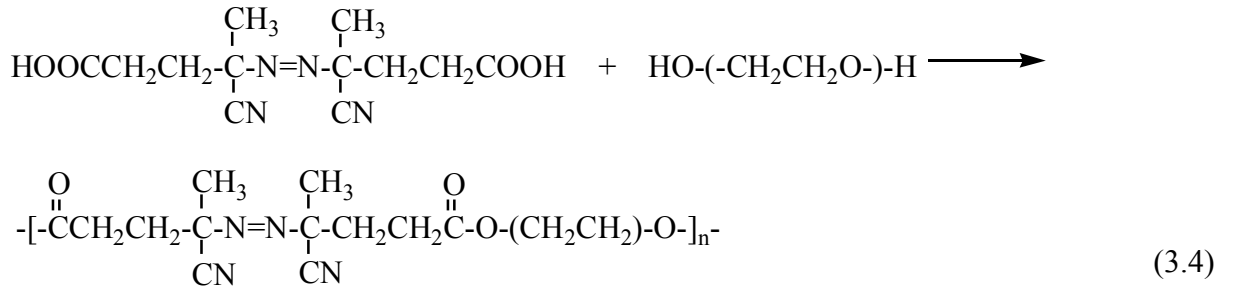
Çizelge 3.4 Makroazo başlatıcı sentezinde kullanılan azo bileşikleri (Mishra,1994).

Azo Bileşiği	Azo Bileşiği Fonksiyonlitesi	A Materyalinin Fonksiyonlitesi	Reaksiyon Şartları			
			Ortam	Sıcaklık (°C)	Katalizör	Zaman
ACPC	-COCl	-NH <sub>2</sub>	Arayüzey	oda sic.	NaOH	0
ACPC	-COCl	-NH <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	30	Et <sub>3</sub> N	2
Azodiamin	-NH <sub>2</sub>	-COCl	Arayüzey	oda sic.	NaOH	1
ACPC	-COCl	-OH	CHCl <sub>3</sub>	30	Et <sub>3</sub> N	2
AIBN	-CN	-OH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	HCl	20
AIBN	-CN	-OH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	--	1.5
Azodiol	-OH	-COCl	CHCl <sub>3</sub>	30	Et <sub>3</sub> N	2
Azodiol	-OH	-NCO	Tetrahidrofura	25	DBTDL	24
Azodiamin	-NH <sub>2</sub>	-OC-O-CO	Metilpirolidon	oda sic.	--	24
ACPA	-COOH	-OH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	oda sic.	Et <sub>3</sub> N+ (a)	5-18
ACPA	-COOH	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	oda sic.	Et <sub>3</sub> N+ (a)	18

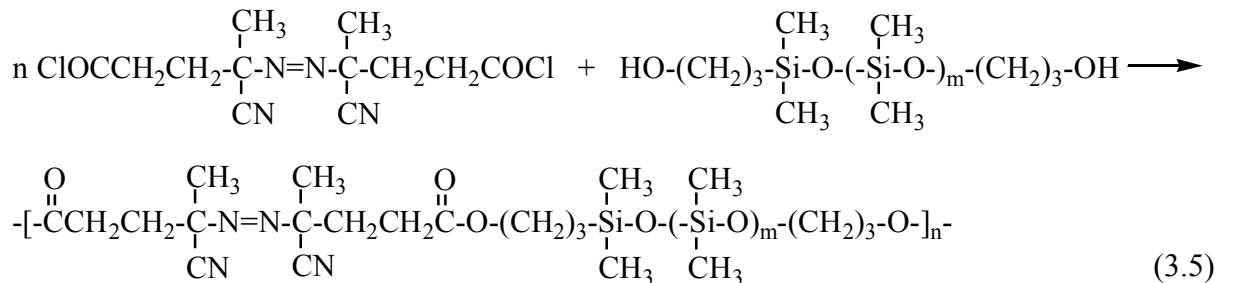
(a): 1-metil-2-kloropiridinyum iyodür

Hem radikal polimerizasyonu başlatma özelliği, hemde polikondenzasyon fonksiyonlitesi olan materyaller ile sentezlenen makro azobaşlatıcılar, radikal başlatma gruplarının ısı-ışık etkisiyle kolaylıkla bozunması nedeniyle, sentez boyunca hassas proses şartları korunmalıdır ve dekompozisyonu önlemek amacıyla dikkatli çalışılmalıdır. Makroazo başlatıcıların, Çizelge 3.4'te görüldüğü gibi, fonksiyonel grup çiftlerinin reaktiviteleri şartlara göre değiştiği için optimum reaksiyon şartları belirlenmelidir. Üretan, ester ve imid oluşumu için sırasıyla, -OH ve -NCO; -CN ve -OH; -NH<sub>2</sub> ve -OC-O-CO- gruplarının reaksiyonu çok yavaş ilerlerken, ester ve amid oluşumu için, -OH ile -COCl; ve -NH<sub>2</sub> ile -COCl grupları arasındaki reaksiyon çok hızlı meydana gelir. Bu reaksiyonlar, polimerizasyon başlatma merkezlerinin bozunması önlenerek makroazo başlatıcı sentezlemek için uygulanabilir.

Matsukawa (1990) tarafından yapılan bir çalışmada, birkaç diol ve diaminin ACPA ile reaksiyonu (3.4)'teki gibi, azo fonksiyonunun bozunmasını önlemek için çevre sıcaklığında gerçekleştirilmiştir, fakat reaksiyonda polimerizasyon derecesi 10 üzerine çıkarılamamıştır.

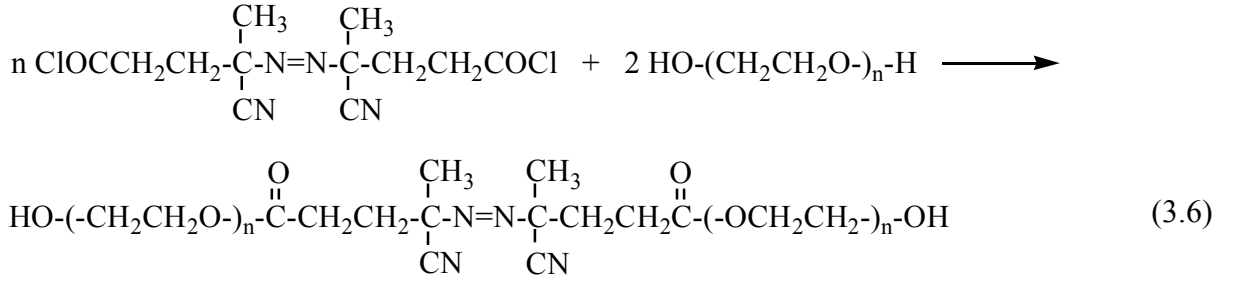


Denklem (3.2)'deki gibi, ACPA'dan hazırlanan ACPC ile dioller ve diaminlerin kondenzasyonundan poliester ve poliamid oluşumu çok daha elverişli ve başarılı olmuştur (Laverty, 1977; Ueda, 1984; Ueda, 1987; Ueda, 1986). Amino veya hidroksi fonksiyonlu oligosiloksanların, ACPC ile kloroformda reaksiyonundan ısıl olarak parçalanabilen poli(siloksan)'lar ise (3.5)'de ki gibi ve polimerizasyon derecesi 32'nin üzerinde olacak şekilde elde edilmiştir (Inoue, 1988):

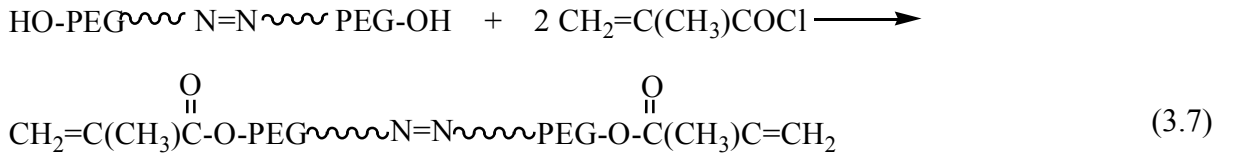


Serbest OH grupları olan sikloheksan-formaldehit reçinesinin, bifonksiyonel azo bileşiği ACPC ile reaksiyonuyla, basit bir polimer modifikasyonu adımıyla reçineye azo fonksiyonlitesi kazandırılmıştır (Akar, 1989).

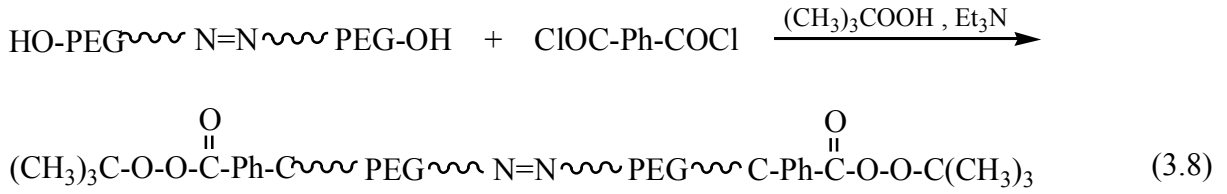
Pinner reaksiyonu (Walz, 1978) ve ACPC'nin kondenzasyon reaksiyonu (Hazer, 1992), I. Tip zincir ortasında bir azo grubu bulunan ve zincir sonlarında hidroksil grupları olan makroazo başlatıcıları verir. Bu reaksiyonda azo bileşiği/PEG oranı 1:2 olarak alınmıştır ve elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı, reaksiyona giren PEG molekül ağırlığından veya diol bileşen olarak kullanılan herhangi bir hidroksi fonksiyonlu teleselik polimerin molekül ağırlığından tam olarak tanımlanabilmektedir (3.6).



Fonksiyonel grup taşıyan bu makroazo başlatıcıların, son grupları monomer fonksiyonliteli polimerik başlatıcılar olan 'makroinimer'leri elde etmek amacıyla metakriloyil klorür ile reaksiyonu (3.7)'deki gibi gerçekleştirilmiştir (Hazer, 1992):



Bir makrobaşlatıcı polimer zincirinde, farklı stabilitede başlatma fonksiyonlarının olduğu polimer bileşiklerde elde edilmiştir (Hazer, 1994). Azo ve peroksi grupları taşıyan bu materyaller, multiblok kopolimerlerin basamaklı şekilde oluşumuna izin verir. Bunun için, Pinner reaksiyonuna göre sentezlenen azo bağlı ve dihidroksi fonksiyonlu PEG, peroksi son grupları ile (3.8)'deki gibi fonksiyonlandırılmıştır.



Yukarıda örneklerle açıklandığı gibi özellikle, ana zincirde azo grubu bulunduran makroazo başlatıcıların sentezinde çeşitli sentetik yöntemler uygulanmaktadır. Makroazo başlatıcıların karakterizasyonları, polimerler için bilinen ve yaygın olarak kullanılan tüm metodlar ile yapılabilmektedir: NMR, IR, UV, ve DSC (azo içeriği ve ısıl bozunmanın tanımlanması için), GPC(molekül ağırlığının tanımlanması için), ve viskozite ölçümleri vb. gibi. Son yıllarda, üniversite ve endüstriyel araştırma merkezlerinde bu polimerik materyallere yoğun ilgi olmasına rağmen, sentezleri çok yönlü ve henüz ticari olmayan, kıymetli ve pahalı olan bu ürünler, şimdiye kadar gösterilen araştırma çabalarının sonuçlarıdır. Makroazo başlatıcıların laboratuvar boyutunda olan esas uygulama alanları, blok kopolimerizasyon için başlatıcı materyal olarak kullanımlarıdır.

### 3.2.4 MakroAzo Başlatıcıların Çözünürlükleri ve Isıl Davranışları

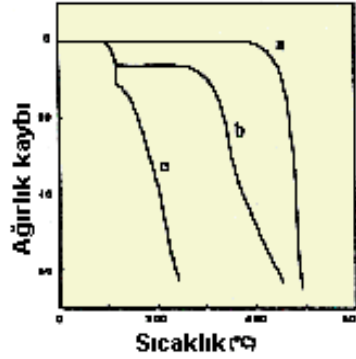
Makroazo başlatıcıların blok kopolimerizasyon için en önemli özelliklerinden biri monomerlerde çözünürlüktür. Polimerizasyonun ilerlemesi için, monomerler ve makroazo başlatıcıların homojen çözeltileri hazırlanmalıdır ve birbirlerine uygun çözeltileri oldukça sınırlıdır. Makroazo amidler, dimetilformamid (DMF), m-cresol gibi birkaç çözücüde çözünürler. Örneğin; diğer monomerler makroazo başlatıcının çökmesine ve dolayısıyla polimerizasyonun hatalı olmasına sebep olurken, poli(hekzametilen-4,4'-azobis-4-siyanopentanamid) m-cresol ortamında homojen olarak, stiren ve metil metakrilat'ın polimerizasyonunda kullanılabilmektedir (Ueda, 1984). Poliester makroazo başlatıcılar da çözünürlükleri açısından, geniş monomer ve çözücü seçimi yapılabilmesi nedeniyle avantajlıdır.

Uzun önpolimer yapısında azo bağı bulunduran II. Tip makroazo başlatıcıların çözünürlüğü, başlatıcı bileşiminde ve hacim fraksiyonunda daha baskın olmasından dolayı önpolimere bağlıdır.

Azo bağı içeren polimerik başlatıcı seçiminde kriterlerden birisi, azo fonksiyonunun parçalanabilirliği veya ısıl stabilitesidir. Ana zincirde azo fonksiyonlu polimerik başlatıcıların (I, II, III. Tip), ısıl karakteristikleri iyi tanımlanmış AIBN'e benzeyen yapıları baskındır, ve

başlatıcı etkinlikleri, düşük molekül ağırlıklı modellerine göre daha zayıftır, fakat blok kopolimer sentezine yetecek kadar yüksek olduğu tespit edilmiştir.

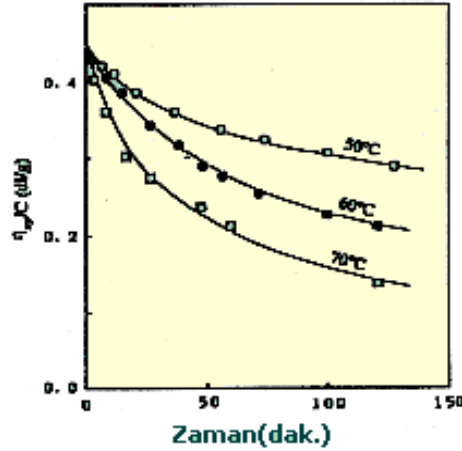
Isıl kararlılık, çözeltide UV ölçümleri ile ve katı fazda DSC ölçümleri ile tayin edilebilir. DSC ölçümünde, çözücü etkisi olmadan katı bileşik üzerinden analiz yapılabilir ve kinetik analizin tamamlanması için çok küçük miktarda numune gerekir. Ekzotermik pikin maksimumu, maksimum bozunma sıcaklığını ve DSC diyagramı altında kalan alanın kinetik analizi, reaksiyon hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi hakkında bilgi verir (Tunca, 1990). DSC, azo grubu taşıyan çapraz bağlı ürünlerin analizlerinde, azo içeriğini ve bozunma davranışının tanımlanmasında büyük ölçüde yardımcı olmaktadır. Isıl bozunma, N<sub>2</sub>-volumetri, radikal tutucu veya kalorimetri gibi diğer metodlarla da tanımlanabildiği gibi, UV-spektroskopi ve DSC çoğunlukla en etkin ve kullanışlı yöntemlerdir.



Şekil 3.6 a: Poliamid 6,6, b: Makroazo başlatıcı, c: ACPA'nın ısıl bozunma davranışları (Mishra, 1994).

ACPC ve HMDA'nın polikondenzasyonu ile sentezlenen II-A Tip'indeki bir makroazo başlatıcı ile karakteristik azo grubuna sahip monomerik azo dikarboksilik asit (ACPA), TGA sonucunda yaklaşık aynı dekompozisyon sıcaklığını gösterir (Şekil 3.6) fakat DSC analizi azo dekompozisyon sıcaklığında daha kesin sonuç vermektedir.

Çözeltide bozunmanın, katı fazdakinden daha düşük sıcaklıklarda başladığı tespit edilmiştir. Katı fazda azo bağının bozunması Şekil 3.6'da gösterilen poli(hekzametilen-4,4'-azobis-4-siyanopentanamid)'in çözelti fazında bozunması nedeniyle 50-70°C aralığında çözelti viskozitesindeki değişimi Şekil 3,7'de gösterilmiştir (Mishra, 1994).



Şekil 3.7 Bir makroazo başlatıcının, DMF ve 50, 60, 70°C’de ısıl bozunması (Mishra, 1994).

Çözeltide azo grubunun bozunma sıcaklığı azotometri, UV absorpsiyon veya çözeltinin DSC analizleri ile ölçülebilmektedir. Azo grubunun bozunması 1.dereceden reaksiyon kinetiği ile yürümektedir ve bazı monomerik başlatıcı ve makroazo başlatıcıların bozunma hızları Çizelge 3.5’de listelenmiştir. AIBN analogları ters gerilim gösterirken, ACPA analogları için, makroazo başlatıcılar monomerik olanlardan daha hızlı bozunmaktadırlar. Önpolimerlerin zincir uzunluğunun bozunmayı etkilediği görülmüştür, örneğin; PEG7000( $M_n=7000$  g/mol), PEG1000’e göre daha yavaş bozunmaktadır. ACPC/tereftaloyil klorür ile taç eterden yapılan makroazo başlatıcılar polikondenzasyon bileşiminden bağımsız olarak, hemen hemen aynı bozunma aktivasyon enerjisi gösterir, fakat tereftaloyil klorür bulunmayan bir makroazo başlatıcı 115 kJ civarında (ACPA için 108 kJ) daha yüksek enerji gösterir (Tunca, 1990).

Çizelge 3.5 Monomerik başlatıcılar ile bazı makroazo başlatıcıların başlama etkinliği ve bozunma hızı (Mishra, 1994).

Mateyaller	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Bozun. Hızı ( $10^{-5}/sn$ )	Başlama Etkinliği
ACPC+hisfenol-A	dimetilformamid	60	2.1	0.28
ACPA	dimetilformamid	60	1.3	0.61
PEG- $M_w$ 300+AIBN	o-ksilen	85	27.5	0.3-0.4
AIBN	o-ksilen	85	21.1	0.57
PEG- $M_w$ 1000+ACPC	su	70	3.8	--
PEG- $M_w$ 7000+ACPC	su	70	3.2	--
Taç eter+ACPC	dimetilsülfoksit	70	--	0.13-0.17
Hekzametilendiamin+	m-kresol	60	--	0.15
Adipoyil diklorür+ACPC				

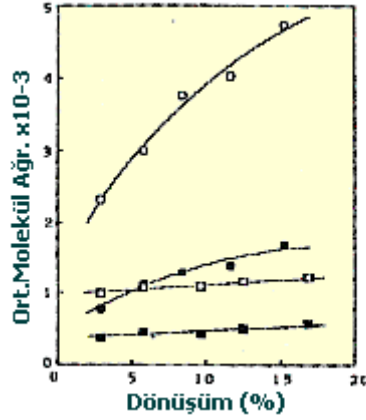
### 3.3 Makroazobaşlatıcılar ile Blok Kopolimer Sentezi

Ana zincirde azo bağı bulunan makroazo başlatıcıların en önemli uygulaması daha önce belirtildiği gibi blok kopolimer sentezidir. Elde edilen blok kopolimerlerin, segment uzunluğu ve moleküler mimarisinin kontrolü, tam potansiyeli ile kullanılmaları için kesinlikle gereklidir. Anyonik polimerizasyon tekniği, kontrollü ideal blok sentezi için çok uygun olmasının yanında bu teknik özel monomerlerle sınırlıdır ve safsızlıklara karşı büyük hassasiyet göstermesi nedeniyle uygulamaları da sınırlı olmaktadır. Anyonik teknik ile blok kopolimerizasyona alternatif olarak radikal tekniği, monomer bileşiminde geniş seçim imkanı vermesi ve safsızlıklara karşı büyük hassasiyet göstermemesi gibi avantajlara sahiptir. Bu polimerik azo başlatıcılar kullanılarak radikal blok tekniği ile kopolimerlerin sentezi basit ve kolay gerçekleştirilmektedir. Öncelikle, makroazo başlatıcı ana zincirinde bulunan azo grubu, ısı veya fotokimyasal olarak bir polimer radikali verecek şekilde parçalanır ve sonra ortamdaki bir monomer varlığında blok kopolimerizasyon başlar.

Düşük molekül ağırlıklı bir azo başlatıcı ile belli bir sıcaklıkta başlatılan radikal polimerizasyonunda, bilindiği gibi tüm polimerizasyon hızı monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarına bağlıdır ve aynı bağıntı bir makroazo başlatıcı için de geçerlidir. Bununla beraber, düşük molekül ağırlıklı başlatıcı ve makrobaşlatıcı sistemi arasındaki fark, oluşan polimerin molekül ağırlığında meydana gelir. Sıradan başlatıcı sisteminde, elde edilen polimerler dönüşümden bağımsız olarak hemen hemen aynı ortalama molekül ağırlığı gösterirken, makrobaşlatıcılarla elde edilen polimerler dönüşümün artmasıyla, ortalama molekül ağırlığında artma gösterirler (Şekil 3.8). Bunun nedeni, makroazo başlatıcı molekülündeki her parçalanabilen azo bağının, adım adım bozunması ve böylece çok fazla büyüyen polimer zincirlerinin birleşmesidir ve bu çok adımlı başlama davranışı, blok kopolimerizasyon için faydalanılabilir bir durumdur.

Bölüm 3.1’de tanımlanmış olan, A ve B Tip makrobaşlatıcılar ile blok kopolimerlerin sentezlenmesindeki prensipler Şekil 3.9’da şematik olarak gösterilmiştir. Her kısa tekrar ünitesinde bir parçalanabilen bağa sahip A Tipi makrobaşlatıcılarda, polimer A segmentleri monomer A varlığında parçalanabilen bağların ilk adımda bozunması ile büyürler. Bir miktar dönüşüm sonunda, monomer A tükenir ve yeni bir monomer B yüklenir. Polimer bu seviyede hala zincirde aktif parçalanabilen bağlar bulundurur. Bu kalan aktif bağların parçalanmasıyla başlatılan monomer B’nin ikinci adımdaki polimerizasyonu sonucunda polimer B, polimer A ile bağlanarak büyür. Bu iki adımlı radikal polimerizasyonu, katılma monomerleri olan A ve B monomerlerinden blok kopolimer üretmek için bir yoldur.

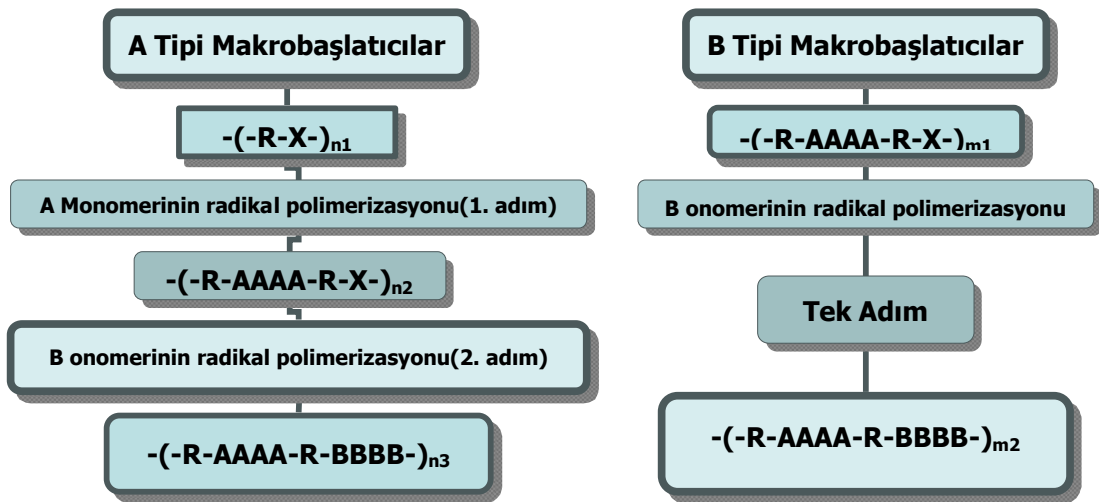




- $M_w$  ●  $M_n$  : Makroazo başlatıcı sistemi  $[M]=4.34\text{mol/l}$ ,  $[I]=5.21 \cdot 10^{-5}\text{mol/l}$ ,  $60^\circ\text{C}$ , DMF.  
 □  $M_w$  ■  $M_n$  : Makroazo başlatıcı sistemi  $[M]=4.41\text{mol/l}$ ,  $[I]=4.41 \cdot 10^{-5}\text{mol/l}$ ,  $60^\circ\text{C}$ , DMF.

Şekil 3.8 Makroazo başlatıcılar ile hazırlanan polistiren'in dönüşüm-ortalama molekül ağırlığı grafiği (Mishra, 1994).

B Tipi makrobaşlatıcılarda, başlatıcı yapısında zaten bağlı olan segment A (önpolimer), sentezlenmek istenen blok kopolimerin bir bileşeni olarak düşünülür. Monomer B varlığında, bu polimerik başlatıcının bozunması ile yeni B polimeri radikal olarak büyür ve önpolimer A ile bağlanır. Bu şekilde A ve B'nin blok kopolimerlerinin üretimi, tek adımlı polimerizasyon prosesi olması açısından dikkat çekicidir. Bu sentez yolu, blok kopolimerde katılma polimeri B'nin çeşitli türleri ile, kondenzasyon ve halka açılma polimerizasyonlarıyla hazırlanan önpolimer A'nın çeşitli türlerinin bağlanması imkanı sağlar.



X : Parçalanma için aktif merkez ; R : Alifatik veya aromatik hidrokarbonlar

Şekil 3.9 Makrobaşlatıcılar ile blok kopolimerizasyon prensipleri (Mishra, 1994).

Polimerizasyon adımı yeni monomerlerin beslenmesi ile çok kademeli ise, çok bileşenli kopolimerler elde edilebilir. Bu tür blok kopolimerizasyon, AIBN gibi sıradan başlatıcılar kullanılarak kesinlikle meydana gelmez, çünkü bu tür başlatıcılar sadece bir parçalanabilen bağa sahiptirler.

### 3.3.1 Blok Kopolimerler ve Tipleri

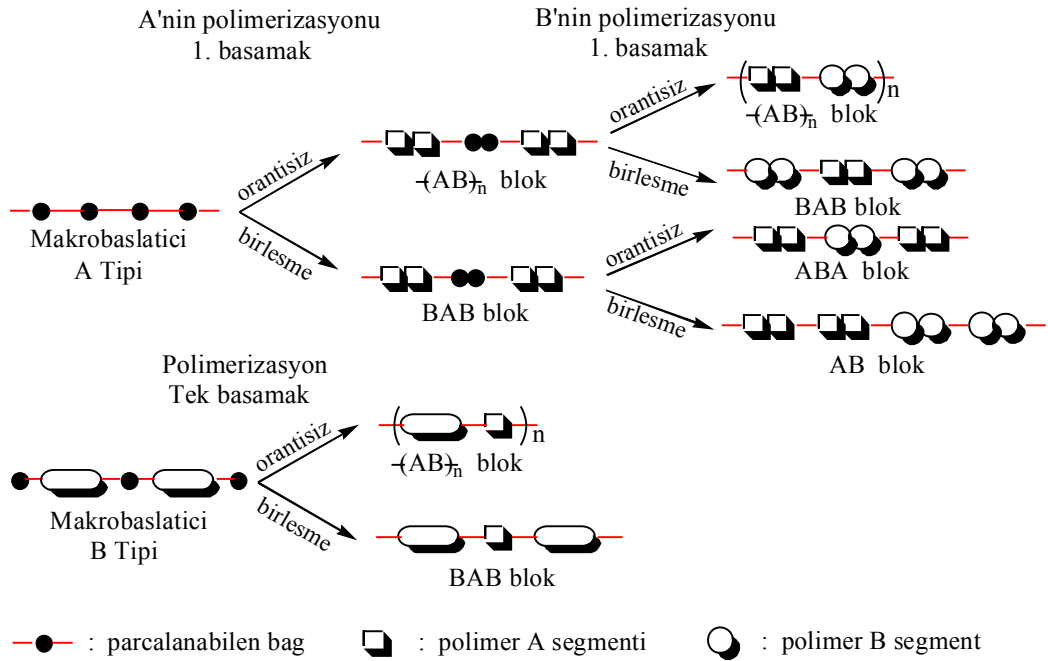
Polimerik başlatıcılar kullanılarak, blok kopolimerlerin sentezi önceki bölümde bahsedildiği gibi basit ve kolaydır. Makroperoksi başlatıcılarla birçok blok kopolimer, katılma polimerlerinin bir çiftinin birleşiminden meydana gelirken, makroazo başlatıcılarla katılma ve kondenzasyon polimerlerinin birleşimiyle çok sayıda blok kopolimer sentezlenmiştir. Bu blok kopolimer örneklerinden bazıları Çizelge 3.6'da özetlenmiştir.

Bir blok segment bileşeni olarak kondenzasyon polimerlerinin blok kopolimer yapısına girmesi, iyonik polimerizasyon ile yapılamayan blok kopolimerizasyonun makro başlatıcı metodunun önemli bir karakteristik özelliğidir. Poliamidler, polikarbonat, polibütüilentereftalat, polifenilen eter, polifenilen sülfid ve likit kristalin polimerler gibi birçok mühendislik plastik materyalleri kondenzasyon polimerlerinden yapılmaktadır ki, kullanışlı bir blok bileşeni olarak bunların kullanılabilirdiği blok kopolimerizasyonun makroazo başlatıcı yönteminin uygulaması, bu noktada parlak bir gelecek göstermektedir.

Çizelge 3.6 Makroazo başlatıcılar ile hazırlanan blok kopolimerler (Mishra, 1994).

<b>Bileşen 1</b>	<b>Bileşen 2</b>	
<b>(katılma polimeri)</b>	<b>(katılma polimeri)</b>	<b>(kondenzasyon polimeri)</b>
Poliakrilat kopolimer	Poliakrilat kopolimer Polifloroakrilat kopolimer	Poliester Polietilenglikol Poliüretan
Polibütadien Polimetilmetakrilat	Polidimetilitakonat Polibütadien Polibütüilakrilat	Poliamid Poliester Poliflorosiloksan Poliüretan
Polistiren	Polibütadien Polibütüilakrilat Polimetilakrilat Polimetilmetakrilat Polibütüilmetakrilat	Poliamid Polikarbonat Polietilenglikol Polipropilenglikol Polisiloksan
Polivinilasetat	Poliakrilamid Polibütadien	Polietilenglikol Polipropilenglikol
Polimetilakrilat Polivinil klorür		Polietilenglikol Polietilenglikol Polipropilenglikol
Poli(vinilasetat-co-akrilik asit) Poli(stiren-co-akrilonitril)		Poliamid Poliamid

Blok segmentleri, A ve B'nin birleşiminin çeşitli tiplerine göre blok kopolimerler AB, ABA ve  $(AB)_n$  şeklinde üç tipte sınıflandırılabilir. Blok kopolimer tipleri, oluşan polimer radikallerinin sonlanma mekanizmasına (birleşme veya orantısız) bağlı olarak tanımlanır (Şekil 3.10). A Tipi makrobaşılatıcılar ile; polimer radikalleri hem 1. hem de 2. adımda birleşmeyle sonlanırsa  $(AB)_n$  tipi blok kopolimerler oluşur. Polimer radikalleri her adımda orantısız sonlanırsa, AB tip blok kopolimerler oluşacaktır. Polimerizasyon 1. adımda birleşme ile 2. adımda orantısız veya tam tersi şeklinde sonlanırsa, ABA tip blok kopolimerler oluşmalıdır.

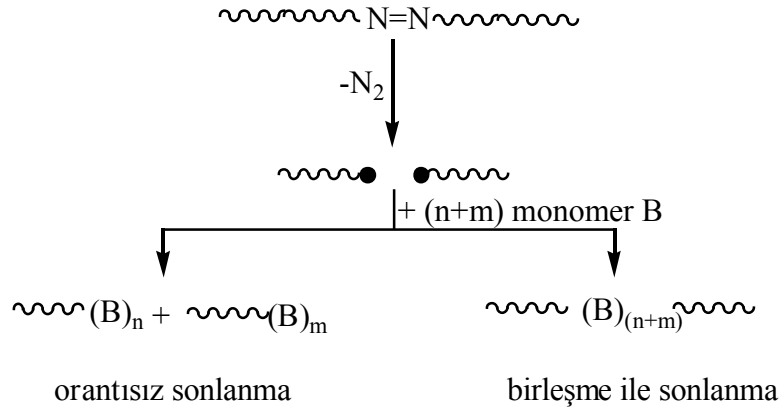


Şekil 3.10 A ve B Tipi makrobaşılatıcılar ile sonlanma mekanizmasına bağlı olarak oluşan blok kopolimer tipleri.

Parçalanabilen bağ bulunduran B önpolimerlerinden oluşan B Tipi makrobaşılatıcılar kullanıldığında;  $(AB)_n$  tipi blok kopolimerler, büyüyen polimer A radikalleri yalnız birleşmeyle sonlanırsa elde edilebilirken, ABA tip blok kopolimerler, sadece orantısız sonlanma gerçekleştiğinde oluşabilirler. Genelde, hem birleşme, hemde orantısız sonlanma aynı zamanda olurken etkisiz başlama ve zincir transfer reaksiyonları da meydana gelir ve böylece blok kopolimer karışık dizilişte elde edilebilir.

Önpolimer zincirinde bulunan azo bağının yeri ve sayısına göre, B Tipi makroazo başlatıcılar, Bölüm 3.2.2'de belirtildiği gibi, üç gruba (I, II ve III. Tip) ayrılmaktadır. II. Tip makroazo başlatıcılar, parçalanma ve polimerizasyon sonrasında sonlanma, birleşme ile oluyorsa,  $(AB)_n$  tip blok kopolimerlerini ve sonlanma orantısız oluyorsa BAB veya AB tip blok kopolimerlerini verir. Zincir sonunda azo grubu olan III. Tip'te, azo grupları bir polimer

zincirine bağlı olmayan radikaller şeklinde sonuçlanabilir ve bu radikaller ikinci monomerin homopolimerizasyonunu başlatabilir. Bu nedenle, önpolimer zincirinde tam olarak bir azo grubu olan I. Tip makroazo başlatıcılar daha güvenilirdir, çünkü bunların parçalanması ile daima iki polimer radikali meydana gelmektedir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 I. Tip makroazo başlatıcılar ile sonlanma mekanizmasına göre blok kopolimer tipleri.

### 3.3.2 Başlama ve Blok Etkinliği

Başlama etkinliği, bir başlatıcının parçalanması sonucunda radikal polimerizasyonunun efektif olarak başlamasının bir fraksiyonudur. Blok etkinliği, oluşmuş tüm polimerlerin miktarında, blok kopolimerlerin bir bileşeni olarak bağlanmış polimerlerin bir fraksiyonudur. Makroazo başlatıcıların başlama etkinliği, monomerik başlatıcılarından daha azdır (Çizelge 3.5). Bir makrobaşlatıcının parçalanmasından sonra oluşan radikal çiftlerinin, kafes dışına düşük difüzyondan dolayı yeniden birleşmeye sebep olduğunu gösterir. Makroazo amid tipinde başlatıcılarda, çoğu amid grubu ve m-cresol gibi bir çözücüde büyük zincir transfer reaktivitesiyle başlama etkinliğinin çok fazla düştüğü görülür (Ueda, 1984).

Bununla beraber, blok etkinliği başlama etkinliği düşük olsa bile gelişebilir. Bazı makrobaşlatıcıların, polimerizasyonu başlatmak için birçok parçalanma noktasına sahip olmasından dolayı, bir parçalanabilen noktanın düşük başlama etkinliği istatistiksel olarak makrobaşlatıcının aynı segmentinde diğer parçalanabilen noktanın efektif blok başlamasıyla kapatılabilir. Aynı zamanda, etkinliği olmayan parçalanmadan sonra orijinal segmentlerin çok mümkün olan yeniden birleşmesi, makrobaşlatıcıların ölü kısımlarının fraksiyonunun azalmasına yardımcı olur. Ancak, bir makrobaşlatıcı için başlama etkinliği 0,33 tahmin edildiğinde, bu yaklaşık 3 parçalanabilen noktaya sahip makrobaşlatıcı sentezlendiğinde geçerlidir.

Blok etkinliğini azaltan bir faktör, büyük monomer transfer sabitidir. Başlatıcıdan bağımsız olarak oluşan homopolimerler, yüksek fraksiyonda meydana gelir ve radikal polimerizasyonunda monomer çözücü ve sıcaklığa bağlı olarak değişen şartlarda oluşan kaçınılmaz bir durumdur.

### 3.3.3 Blok Kopolimer Bileşiminin ve Segment Uzunluğunun Kontrolü

Blok segment uzunluğu, monomer/başlatıcı oranının değişimiyle, anyonik canlı polimerizasyon ile kolaylıkla kontrol edilebilir. Radikal polimerizasyonunda, polimerizasyon derecesi zincir transfer ajanları ile kontrol edilebilmektedir. Ancak, makrobaşlatıcılarla yürütülen blok kopolimerizasyonda zincir transfer ajanlarının kullanılması önerilmemektedir, çünkü bunlar homopolimer fraksiyonlarının artmasına ve aynı zamanda blok etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Bundan dolayı, monomer / başlatıcı oranının sınırlı bir aralıkta değişimi ile blok bileşiminin kontrolü tercih edilmektedir.

Önpolimer ana zincirinde azo bağı bulunan B Tipi makroazo başlatıcıların segment uzunluğunun, polimerizasyon sonunda blok kopolimerde biraraya gelme işleminden sonra değişmediği tahmin edilmektedir.

### 3.4 Blok Kopolimerlerin Uygulamaları

Makrobaşlatıcılar yoluyla radikal polimerizasyonundan türetilen ve aynı monomer çifti kullanılarak anyonik polimerizasyondan türetilen blok kopolimerler temel olarak aynı özelliklere sahip olmalıdır. Fakat, onların aralarında toplam kopolimerlerin ve blok segmentlerinin molekül ağırlığı dağılımlarında fark vardır. Radikal prosesinin blok kopolimerlerde dar bir molekül ağırlığı dağılımına neden olması kaçınılmazdır.

Blok kopolimerler kendilerini oluşturan, bileşen polimerlere benzer özellikler göstermektedir. Bileşenler bir diğerinde çözünmüyorsa, mikrofaz ayrımı her bir bileşenin yığılması nedeniyle, blok kopolimerlerin morfolojisinde oluşmaktadır.

#### 3.4.1 Termoplastik Elastomerler

Termoplastik elastomerler için, makrobaşlatıcılardan türetilen blok kopolimerlerin kullanımı büyük ilgi çeken bir konudur. Soft segment olarak poli(oksitetrametilen glikol) ve hard segment olarak PS sahip termoplastik elastomerler ile hard segment olarak S/Akrilonitril kopolimeri ve soft segment olarak S/Bütadien kopolimerine sahip termoplastik elastomerler elde edilmiştir. İkinci materyalde, ısı direnci ve işlenebilirliği geliştirmek için hard segmentin  $T_g$ 'si  $90^\circ\text{C}$ 'den  $120^\circ\text{C}$ 'ye, S/AN'in bileşimi değiştirilerek kontrol edilmiştir ve elastisiteyi geliştirmek için S/Bd bileşimi değiştirilmiştir.

Poli(dimetilitakonat-b-bütadien), anyonik proses ile elde edilmesi zor blok kopolimerlerden olduğu bilinmektedir. Ticari olarak kullanılan SBS blok kopolimerlerinin ısı direnci,  $T_g=132-143^\circ\text{C}$  olan poli(dimetilitakonat) segmenti ile PS segmentinin ( $T_g=80^\circ/110^\circ\text{C}$ ) yerini almasıyla modifikasyonu incelenmiştir.

### 3.4.2 Büzülme Önleyici Ajanlar

Makrobaşlatıcılarla hazırlanan poli(metil metakrilat-b-vinil asetat) (PMMA-b-PVAc) ve poli(stiren-b-vinil asetat) (PS-b-PVAc), büzülme önleyici ajanlar(düşük profilli katkı maddeleri) olarak ticari kullanılabilirliği olmaktadır. Stiren (S), vinil asetat (VAc) ve metil metakrilat'ın (MMA) homopolimerleri ile kıyaslandığında, blok kopolimerler daha iyi birarada bulunabilme, uyuşabilme göstermiştir ve pürüzsüz yüzeyli yüksek parlaklığı olan ürünler olarak elde edilen doymamış poliesterler için iyi derecede büzülme önleyici etkilerinin olduğu da ortaya çıkmıştır.

### 3.4.3 Örtücüler (Kaplama Materyalleri)

Makrobaşlatıcılardan türetilen blok kopolimerler, kaplama için kullanılabilirler. Organik veya sulu ortamda dağılmış çeşitli blok kopolimer sistemlerinin patenti alınmıştır. Bunlar kaplama için stabil dispersiyon veren ortam ile çok iyi uyum göstermişlerdir. Akrilik kopolimerler ile bağlanmış poliüretan veya poliester gibi kondenzasyon polimerlerinden oluşan sistemler kaplama materyalleri için kullanılabilirler. Bu malzemeler, sertlikleri, yapışkanlıkları, pigmentlerin dağılılabirliği, örtme direnci, hava şartlarına dayanıklılığı ve düşük sıcaklık direncinin yüksek performansta dengelendiği materyallerdir (Mishra,1994).

### 3.4.4 Film Modifikasyonu

Poli(metil metakrilat-b-dimetilsiloksan) (PMMA-b-PDMS) filminin anizotropik yüzey özelliği gösterdiği bilinmektedir. Film, kloroform çözeltilisinden cam plakaya döküldüğünde, filmin bir yüzü ve arka yüzü arasındaki temas açısı farklılıklarından dolayı anizotropik yüzey özelliği gösterir. Bu olay, poli(dimetilsiloksan) (PDMS) segmentlerinin plaka dışında kalan miktarlarındaki farklılıktan dolayı oluştuğunu düşündürür. Bu farklılık, PDMS segmentinin uzunluğunun 700'den, 2100 ve 4000'e artmasından oluşur. Döküm için, çözücü türü difüzyon davranışını da etkiler. Metil etil keton ve metilen diklorür gibi polar çözücüler, döküm filmin hava yüzeyine PDMS segmentinin difüze olmasına yardımcı olur. Bu etki, floroalkil yan zincirlerine sahip siloksanlar ve florlanmış akrilik monomerleri blok kopolimerlerin bir bileşeni olarak kullanıldığında artmaktadır (Inoue, 1990).

PDMS segmentlerinin matriksin dış yüzeyine difüzyonu, matriksin kabuk direncini veya yapışma özelliğini şiddetli olarak etkiler. Blok kopolimerlerin çok küçük miktarlarının poli(metil metakrilat) (PMMA) homopolimerine katılmasının, yüzeyin kaplanması için yeterli olduğu görülür ve böylece yüzeye, kabuk direncinin şiddetli azalmasıyla, mükemmel su uzaklaştırıcı özelliği kazandırılır.

PMMA-b-PDMS'ten oluşan blok kopolimer PMMA homopolimerine karıştırılırsa, blok kopolimer PMMA kısmının yüzeyine difüze olma eğilimi gösterir. Bu eğilim, PDMS segmenti daha uzun olduğunda artmaktadır. PMMA'a oksijen geçirgenliği vermek için, PMMA yüzeyine PDMS segmentinin yerleşimi istenmez. Bu nedenle, daha kısa PDMS segmentli blok kopolimer matriksin içine homojen olarak dağılabildiğinden daha fazla tercih edilir ve sonuç olarak oksijen geçirgenliği, orijinal PMMA'a göre 2-3 kat artmıştır (Inoue, 1990).

Poli(stiren) (PS) ve  $-OH$ ,  $SO_3Na$ ,  $N^+(CH_3)_3$  bulunduran hidrofilik polimerlerin blok kopolimerlerinden yapılan film yüzeyi, su çekme eğilimi gösterir. Bu karakteristikler, hidrofilik polimer segmentlerinin içeriği % 20'den fazla olduğunda belirgin şekilde görülür ve filmde antistatik ve matlık giderici etkisi olur. Hidrofilik olarak poli(etilen glikol) (PEG) bulunduran blok kopolimerler de incelenmiştir. Poli(vinil klorür-b-etilen glikol) (PVC-b-PEG) kopolimeri sıcak suya daldırıldığında matlık meydana gelmez. Bununla ilgili olarak, azo grubu bulunduran PEG bir makrobaşlatıcı surfaktan olarak düşünülür ve suya dayanıklı emülsifiyersiz kaplama materyali elde etmek için emülsifiyersiz suda dağıtma sistemlerinde kullanılabilir. Ayrıca, poliakrilamid-b-PVAc kopolimerlerinin sadece suda değil metanolde emülsiyon hazırlamak için kullanılabileceği de incelenmiştir (Mishra, 1994).

### 3.4.5 Bağlayıcılar (Kompatibilizerler)

Polimer alaşımları için bağlayıcılar, blok kopolimerler için birçok uygun kullanımlarından birisi olarak üzerinde durulmuştur. Polikarbonat-b-polistiren'in (PC-b-PS), PC/PS karışımları için efektif bağlayıcılar olduğu saptanmıştır. Herbir homopolimerin basit bir karışımıyla, bağlayıcı katılarak modifiye edilmiş karışım kıyaslandığında, mükemmel transparanlık ve özellikle mekanik direnç kazandırıldığı gözlemlenmiştir (Mishra, 1994).

### 3.4.6 Graft Kopolimerler

Molekül ağırlığı dağılımı geniş polimerler ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin makrobaşlatıcılar vasıtasıyla üretilebildikleri gibi, makrobaşlatıcı ve yaygın kullanılan başlatıcıların karışımıyla da elde edilebilirler. Böylece, dökümlerin mekanik dayanıklılıkları, hızlı döküm devri ve köpük dökülebilirliği gibi özellikleri geliştirilebilmiştir (Mishra, 1994).

Makro başlatıcılarla yapılan bu uygulamalara ilave olarak diğer bir uygulamada, mürekkep içeren ısı hassasiyetli misellerin geliştirilmesidir. Misellerin duvarı, şiddetli karıştırma altında yüzeylerarası polikondenzasyon ile hazırlanan ve azo grubu bulunduran çapraz bağlı poliamid'den meydana gelmiştir. Isıl etki ile misel duvarını oluşturan poliamidin azo bağlarının bozunması, misellerin içindeki mürekkebin dağılmasına sebep olur ve üretilen bu miseller, ısı yazma teknikleri kullanan birçok uygulama alanında kullanılabilirler (Mishra, 1994).



## 4. POLİÜRETAN ESASLI BLOK KOPOLİMERLERDEN HAZIRLANAN MEMBRANLAR VE KULLANIM ALANLARI

### 4.1 Membranlar ve Kullanımları Hakkında Genel Bilgi

Organik-organik veya organik-su karışımlarının ayrılmasında, yaygın olarak kullanılan klasik ayırma yöntemlerinin (destilasyon, evaporasyon vb.) yüksek enerji tüketimini gerektirmesinden dolayı, membran ayırma prosesleri gibi düşük enerji tüketimi olan alternatif yöntemler ve prosesler, büyük ölçüde klasik yöntemlerin yerini almaktadırlar. Membran ayırma prosesleri, özellikle sıvı karışımların ayrılmasında son derece etkili bir metod olarak günümüzde endüstriyel boyutta kullanılmaktadır. Alkollerin dehidrasyonu, seyreltik sulu çözeltilerden organik fazın ayrılması ve organik karışımların ayrılması için bu yöntem büyük önem kazanmakta olup, yeni membranların geliştirilmesinde araştırmalar hızla devam etmektedir (Baudot, 1996). Özellikle alkollerin dehidrasyonu için, membran proseslerinin ticari olarak çok elverişli olduğu saptanmıştır (Asada, 1991). Seyreltik sulu çözeltilerden organik çözücü fazın ayrılmasında, poliakrilat, polimetakrilat ve poliüretan membranların kullanılabilmesi için çalışmalar yapılmıştır (Hoshi, 1997). Membran ayırma proseslerinden birisi olan pervaporasyon ile ayırma için, çeşitli sıvı karışımları, ayrılan bileşenler ve kullanılan membran materyalleri Çizelge 4.1’de listelenmiştir.

Bir membranın ayırma işlemlerinde faydalı olarak kullanılabilmesi için, membranın seçiciliği ve geçirgenliği(membran akısı) önemli iki faktördür. Bu iki faktör membran materyalinin, başka bir deyişle membran yapımında kullanılan polimer ya da kopolimerin, kimyasal yapısına ve morfolojisine bağlıdır. Birkaç örnek verecek olursak; selüloz asetatın alkollerin dehidrasyonunda su için yüksek seçiciliği ile uygun bir membran materyali olduğu tespit edilmiştir (Mulder, 1983). Benzen-sikloheksan karışımından, benzen’in ekstraksiyonu için, 3-metilsülfolen ile plastikleştirilen viniliden florür filminin etkili seçiciliği olan bir membran olduğu saptanmıştır. 3-metilsülfolen miktarı % 17 olduğunda, seçicilik çok az miktarda azalırken, geçirgenliğin yaklaşık 15 kez arttığı tespit edilmiştir. Diğer bir membran materyali olarak, akrilonitril ile kopolimerizasyon sonucunda polibütadiene nitril fonksiyonel gruplarının girmesi sağlanarak membran modifiye edilmiştir ve seçicilik-geçirgenlik faktörlerinin arttığı görülmüştür (Sikonia, 1978).

Çizelge 4.1 Pervaporasyon ile membran ayırma proseslerinin uygulandığı karışımlar, ayrılan bileşenler ve kullanılan membranlar (Rautenbach, 1989).

SIVI KARIŞIMLARI	MEMBRANLAR
<b>Organik(hidrokarbon) Karışımlar</b>	
A- Alkanlar	
n-hekzan – izooktan	Selüloz Asetat
n-hekzan – n-heptan, n-oktan	Polietilen
B- Aromatik Alkanlar	
benzen – n-hekzan, toluen – n-heptan	Polietilen
C- Aromatik Naftenler	
benzen – siklohekzan	Polietilen, Polipropilen, Selüloz asetat - Polifosfonat
toluen – siklohekzan	Polietilen
D- Aromatik Alkoller	
benzen – metanol, -etanol, -propanol	Selüloz asetat, Polietilen
<b>Alkoller</b>	
etanol – hekzan, -siklohekzan	Politetrafloroetilen - PoliN-vinilpirolidon (PTFE-PVP)
metanol – aseton	Politetrafloroetilen - PoliN-vinilpirolidon
<b>Su</b>	
metanol, etanol dehidrasyonu	Selüloz asetat, Selofan
n-izopropanol, tert.-bütanol	Polivinilalkol - Poliakrilonitril, PTFE-PVP*
su-aseton	Polipropilen
su- piridin	Polietilen, Selofan

#### 4.1.1 Poliüretan Esaslı Membranlar

Poliüretanlar, sentez şartları ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikler göstermelerinden dolayı membran materyali olarak özel ilgi çekmektedirler ve ticari olarak kolaylıkla üretilebilirler. Bu polimerlerin organik sıvı karışımlarının ayrılmasında kullanımı esas olarak patent literatüründe bir konu başlığıdır. Bu konuda bir patent, organik bileşenli karışımlardan hidrokarbonların ayrılmasında, en az 5 C (karbon) atomlu alifatik glikoller ve çoğunlukla adipik asit'ten elde edilen poliester makrodioller ile aromatik diizosiyanatların reaksiyonundan hazırlanan poliüretanların kullanımını gösterir. Diğer taraftan literatürde, membran materyali olarak pervaporasyon prosesinde kullanımı için poliüretanların moleküler yapısı ile pervaporasyon özellikleri hakkında sınırlı bilgi vardır. Hard segment olarak bir aromatik diizosiyanat ile polieter veya poliester esaslı soft segmentlerden, çeşitli diamin esaslı hard segment zincir genişleticiler kullanılarak elde edilen segmentli poli(üretan-üre) sentezi, karakterizasyonu ve siklohekzan-benzen karışımının pervaporasyon ile ayrılmasında taşınım özellikleri üzerine bir çalışma yapılmıştır (Muszynski, 1999). Bu çalışmada, polimerlerin bileşiminde hard-soft segment oranları ve uzunlukları sistematik olarak değiştirilerek, polimerin moleküler yapısının taşınım

özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sulu organik çözeltilerden organik bileşenin ayrılmasında poliüretan membranların kullanımına örnek olarak, fenolik reçine ve bifenol-A sentezinde ham madde olan fenol'ün, büyük miktarlardaki fenol içeren proses atık sularından geri kazanımını verebiliriz. Bu amaçla, diizosiyanat bileşikleri (HMDI, MDI, TDI, IPDI) ile farklı molekül ağırlıklı makrodiollerden poli(tetrametilen glikol) ve poli(kaprolakton) (PTMG, PCL) ile sentezlenen çaprazbağlı poliüretanlardan (çaprazbağlayıcı, trimetilol propan, TMP) hazırlanan membranlar sulu seyreltik çözeltilerden fenol'ün ayrılmasında kullanılarak, membranların fenol seçiciliği ve geçirgenliğine diizosiyanat yapısının, makrodiol türü ve molekül ağırlığının ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan TMP miktarının etkisi incelenmiştir. Fenol seçiciliği, HMDI-PTMG ve HMDI-PCL membranlarında makrodiol molekül ağırlığının artmasıyla, arttığı ve TMP içeriğinin (% 2'nin üstünde) artmasıyla, azaldığı tespit edilmiştir.

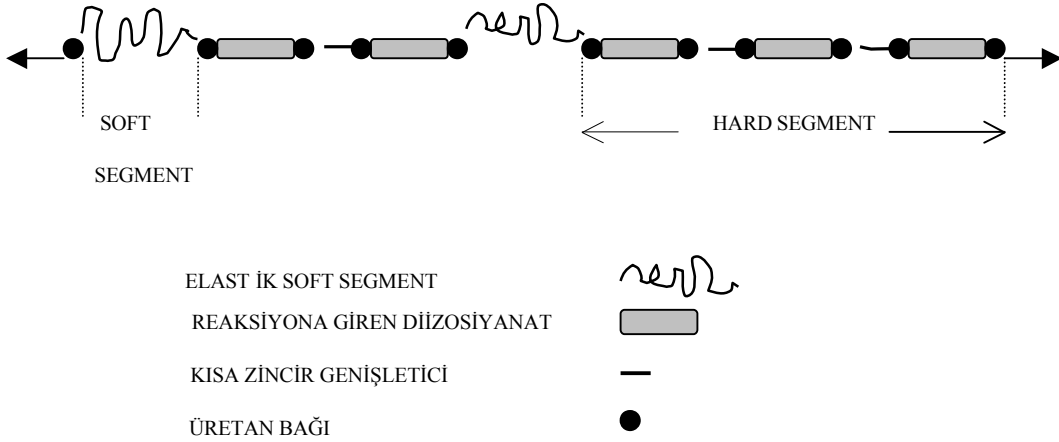
Toluen-sikloheksan karışımının ayrılmasında, membran performansı ve polimer parametreleri arasındaki korelasyon için yapılan bir çalışmada poliüretan membranda hard segment miktarı (diizosiyanat ve zincir genişletici) membranın akısını etkilediği, fakat akıya hard segmentin çaprazbağ yoğunluğunun ve kimyasal bileşiminin etkisi olmadığı ve bu parametrelerin seçiciliği etkilemediği gözlenmiştir. Poliester veya polieter diolden oluşan soft segmentin camsı geçiş sıcaklığı, kimyasal bileşimi, miktarı ve çaprazbağ yoğunluğu akıyı etkiler. Soft segmentin camsı geçiş sıcaklığı ve kimyasal bileşiminin membranın seçiciliğine etkisi olmuştur ve diğer parametreler çok az miktarda seçiciliği etkilemiştir (Hoshi, 1999a). Diğer bir çalışmada, toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) sonlu polietilenglikol (PEG) ve polipropilen glikol (PPG) önpolimerlerinin polimerizasyonundan elde edilen poliüretan membranlar, etanol-su karışımlarında incelenmiştir (Cipriano, 1991). Önpolimerin molekül ağırlığının artmasıyla, membranın akısı da artmıştır, fakat seçicilikte etkilenme olmadığı görülmüştür.

Organik karışımların ayrılmasında da poliüretan membranların kullanımı için yapılan çalışmalar vardır ve endüstriyel açıdan önem taşıyan, stiren-etilbenzen karışımının ayrılması bu konuda iyi bir örnektir. Stiren, petrol artımından elde edilen etilbenzen'in dehidrojenasyonu ile üretilmektedir. Reaksiyon süreci sırasında stiren'in uzaklaştırılması çok önemlidir ve bu sırada oluşan stiren-etilbenzen karışımının destilasyon ile ayrılması yüksek enerji gerektiren bir işlemdir. Pervaporasyon tekniği ile membran ayırma süreci, bu karışımın ayrılmasında büyük ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu amaçla, poli(hekzametilen sebekat) (PHS)-esaslı poliüretan membranlar sentezlenmiştir ve membranın bileşiminin pervaporasyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Öncelikle, soft segment olarak kullanılan farklı molekül ağırlıklarına sahip PHS'lar ( $M_n=2200, 1600, 1270, 890$ )

sentezlenmiş ve bunlar çeşitli dizosiyanatlar (MDI, TDI ve HMDI) ile bir diamin veya diol zincir genişletici kullanılarak PHS-esaslı poliüretan membranlar hazırlanmıştır. Stiren seçiciliği olan membranlarda soft segment uzunluğunun veya molekül ağırlığının azalmasıyla seçicilikte artma, geçirgenlikte ise azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Buna karşın, hard segment içeriğinin artmasıyla geçirgenlikte azalma olduğu fakat seçicilikte bir artma olmadığı görülmüştür. Aromatik diizosiyanat içeriğinin artışının seçiciliğin artmasına, geçirgenliğin azalmasına neden olduğu saptanmıştır (Cao, 1999).

#### **4.2 Poliüretan Elastomerlerin (PUE) Sentezi ve Uygulamaları**

Endüstriyel olarak birçok alanda büyük önem kazanmasının yanısıra membran materyali olarakta üzerinde çalışılan poliüretanlar, genellikle hard segmentlerin (HS) ve poliester veya polieter soft segmentlerin (SS) birleşmesinden oluşan multiblok kopolimerlerdir ve mükemmel fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptirler. Soft segmentler çoğunlukla 400-3000 molekül ağırlığına sahiptirler (Huang, 1999). Hard segment ünitesi ise üretan veya üretan-üre segmentini oluşturmak için düşük molekül ağırlıklı bir diol veya diamin ile zinciri genişletilen bir diizosiyanattır. Camsı ve kristalin hard segment kısımlar, kauçuksu soft segment amorf fazında dağılmıştır. Soft segment kısımlar elastomerik özellikleri verirken, hard segment kısımlar kopolimeri mekaniksel olarak kuvvetlendirmeyi sağlar. Hard segment yapısı ve ağırlık fraksiyonu; soft segment yapısı, molekül ağırlığı, polidispersitesi ve her iki fazın çapraz bağlanması bu polimerlerde mikrofaz ayrımını etkiler. Aşınma direnci ve yüksek esneme dayanımı gibi mükemmel mekanik özellikleri ve geniş spektrumlu özellikleri sayesinde poliüretanlar birçok kullanım alanına sahiptirler: köpükler, fiberler, yapıştırıcılar, kaplama materyalleri, sentetik deri, ayakkabı tabanları, tıbbi implantlar gibi biomedikal ürünler, boyalar, bağlayıcılar, otomobil aksamaları ve izolasyon malzemeleri vb. sayılabilir. Poliüretan elastomerlerin zincir yapısı şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir (Gunatillake, 1993).



Şekil 4.1 Poliüretan elastomerlerin zincir yapısı (Martin, 1996).

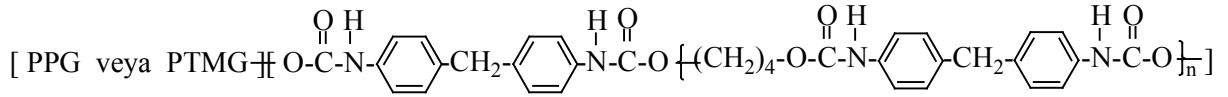
PUE'lerin ticari kauçuğa göre ısı dayanımı, hidrolik dayanımı ve dinamik deformasyon ile ısı değişimi daha azdır. Soft segment türüne bağlı olarak, poliestere esaslı PUE'lerin özellikleri, polieter esaslı PUE'lere göre daha iyidir, fakat hidrolik stabiliteleri daha zayıftır. Poliestere esaslı PUE'lerin hidrolik dirençleri, karbodiimid bileşiklerinin eklenmesi ile ve düşük konsantrasyonlu ester grupları içeren poliestere glikollerin kullanımı ile geliştirilmektedir. Bu poliestere glikoller uzun hidrokarbon zincirlerinden meydana gelmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı ve oda sıcaklığında yüksek esnekliğe sahip poliestere makroglikoller, termoplastik PUE'lerin hava şartlarına direncini, çözücüler direncini ve düşük sıcaklık özelliklerini büyük ölçüde kontrol etmektedir ki, PUE'lerin elastikliği açısından soft segment içeriği önemli bir faktördür.

PUE'lerin segmentli yapısı esas olarak, kısmen kuvvetli etkileşimlere sebep olan yakın ürethane grupları arasındaki hidrojen bağları ile karakterize edilir. Hard segment polaritesi karşılıklı şiddetli çekim kuvvetine neden olur ve domain oluşumu başlar. Hidrojen bağlarının her iki tarafında hard domainlerin oluşması yani fiziksel çapraz bağlanma, PUE'lerin elastik davranışlarını belirleyen bir durumdur. Segmentli termoplastik PUE'ler, kopmada yüksek uzamalarıyla yüksek modülleri ve yüksek gerilme kuvvetinin biraraya gelmesiyle, kendilerine has özelliklerinden dolayı zamanla çok geniş bir kullanım alanına sahip olmuşlardır.

Segmentli termoplastik PUE'lerin morfolojisinin anlaşılması, bu materyallerin oransal olarak dizaynında kritik bir noktadır. Hard/soft-faz ayırımı derecesi, kristalinite ve domain boyutu gibi morfolojik faktörler, poliüretanın sertlik, sıklık, gerilme kuvveti ve şeffaflık gibi özelliklerini etkiler. Segmentli PUE'lerin fiziksel özellikleri ve morfolojisini belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır. Genel sonuç olarak, ürethane ve poliestere veya polieter soft segmentlerinin bileşim oranı, her bir segmentin molekül ağırlığı ve segmentlerin uyumluluğu gibi faktörlere

bağlı olarak morfolojisinin ve fiziksel özelliklerinin değiştiği belirlenmiştir (Martin, 1996).

Moleküler yapısı Şekil 4.2’de gösterilen, difenilmetan diizosiyanat/1,4-bütandiol/ polipropilen glikol (PPG) veya politetrametilen glikol’den (PTMG) (MDI/BD/PPG,  $M_n=2000$  ve MDI/BD/PTMG,  $M_n=2000$ ) hazırlanan termoplastik PUE’lerin elastomerik davranışları ve dinamik-mekanik-ısı özellikleri kıyaslanmıştır ve hard segment içeriği (ağ. %39-65) veya blok uzunluğunun materyalin özelliklerine etkisi incelenmiştir (Kim, 1999c). Soft segment molekül ağırlığı sabit ( $M_n=2000$ ) PPG veya PTMG esaslı PUE’lerin, hard segment içeriğinin artmasıyla, camı geçiş sıcaklıklarında ( $T_g$ ) arttığı görülmüştür. Gerilme-büzülme davranışları kıyaslandığında, aynı hard segment içeriği olan PTMG esaslı-PUE’lerin, PPG esaslı-PUE’lere göre daha iyi elastomerik davranışlar gösterdiği saptanmıştır (Kim, 1999c).



Şekil 4.2 Termoplastik poliüretanların(MDI/BD/PPG,PTMG) moleküler yapısı (Kim, 1999c).

Metil yan grupları bulunduran poliester esaslı PUE’lerin, yapısı ve özelliklerini tanımlamak amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada, metil yan grupları bulunan çeşitli poli(adipat)glikoller ile MDI/BD’den bir önpolimer metodu ile alkil yan grupları içeren segmentli ve alofenat çaprazbağlı poliester esaslı-PUE’ler hazırlandı ve dinamik-mekanik ve dinamik-viskoelastik özellikleri ile camı geçiş sıcaklığı ve termal-hidrolik dayanımları incelenmiştir. Hazırlanan alkil yan gruplu PUE’lerin, genel amaçlı poliester esaslı poliüretanlara kıyasla daha iyi mekanik özelliklerinin olduğu ve hidrotermal dayanımlarının da geliştirildiği sonucuna varılmıştır (Furukawa, 1999).

Çevre kirliliği ve güvenliği açısından organik çözücü sisteminden, çözücüsüz veya su bazlı sisteme dönüşüm amacıyla, poliüretanlar için organik çözücü sistemine alternatif olarak segmentli poliüretan dispersiyonların (PUD) gelişimine ihtiyaç duyuldu. Suda dağıtılan poliüretanların elde edilmesinde bir yöntem, poliüretan zincirine karboksil grupları gibi hidrofilik fonksiyonel grupların yerleştirilmesidir. Bu amaçla, hard ve soft segmentinde karboksil fonksiyonel grupları bulunduran segmentli poliüretan dispersiyonları sentezlenerek karboksil gruplarının pozisyonunun, faz yapısına, yüzey veya arayüzey yapısına etkisi incelenmiştir. Segmentli PUD’lar suda ve organik çözücüde hazırlanarak bunlardan elde edilen filmlerin özellikleri karşılaştırıldığında soft segmentinde karboksil grubu olan segmentli PUD’lardan hazırlanan filmlerin, yüksek kristalinite ve kristal büyüme hızı

göstermektedirler. Organik çözücü sisteminde hazırlanan filmlerde, hard segmentinde karboksil grubu olan poliüretanlar daha yüksek kristalinite elde edilmektedir (Asaoka, 1999).

Ticari poliüretanlar hidrofobik bir yapıya sahiptirler, fakat iyonik gruplarla birleştirildiklerinde, yukarıda verilen örnekte bahsedilen hidrofilik ve hidrofobik segmentli poliüretanlar, sentez aşamasında su eklenerek bir dispersiyondan elde edilmektedirler. İyonik grupların bu şekilde poliüretan zincirine bağlanmasıyla, dispersiyonlardan hazırlanan filmlerin su direnci azalmaktadır. Bu negatif özelliğin düzeltilmesi amacıyla, dispersiyonların modifikasyonu poliüretan ana zincirine hidrofobik akrilat monomerlerinin aşılması ile sağlanmıştır (Hoshi, 1999b).

Polidimetilsiloksan (PDMS) gibi polar olmayan makrodoller ve disiklohekzimetan diizosiyanat ( $H_{12}MDI$ ) ile sentezlenen poliüretanlarda hard-soft segment uyumluluğunun azalması nedeniyle, yüksek faz ayırma derecesi meydana gelmektedir. Faz ayrımının artmasının genellikle mekanik özellikleri arttırdığı düşünülmese rağmen, PDMS esaslı poliüretanlar daha zayıf gerilme dayanımı, genleşebilme ve sertlik göstermektedirler. PDMS ve poli(hekzametilen oksit) (PHMO) esaslı soft segmentlerin kullanışlı bir karışımı ile MDI/bütandiol (BD) esaslı hard segmentten hazırlanan PUE'ler ile  $H_{12}MDI/BD$  esaslı hard segmentten hazırlanan PUE'lere  $H_{12}MDI$ 'ın izomer yapısının ve bileşiminin etkileri araştırılmıştır.  $H_{12}MDI$ 'ın trans,trans izomer içeriğinin değişmesiyle, PUE'lerin morfolojisinde ve fiziko-mekanik özelliklerinde meydana gelen değişiklikler incelendiğinde ticari olarak kullanılan %13 trans,trans izomer içeriği olan  $H_{12}MDI$ 'ın trans,trans izomer içeriğinin artırılmasıyla PUE'lerin mekanik özelliklerinin kuvvetlendiği belirlendi (Adhikari, 1999a; Adhikari, 1999b).

### **4.3 Poliüretan Esaslı Makroazobaşlatıcılar (PUMAI) ile Poli(üretan-b-akrilat) Blok Kopolimerlerinin Sentezi**

Makroazo başlatıcıların tipleri ve bunlarla elde edilen blok kopolimerlerin sentezi hakkında 3. Bölüm'de detaylı olarak bilgi verilmişti. Bu bölümde, I. ve II. Tip makroazo başlatıcılar ile poli(üretan-b-akrilat) yapısında blok kopolimerlerin sentezi ve kopolimerlerin özelliklerinin incelendiği çalışmalardan örnekler üzerinde durulacaktır.

Poliüretan esaslı makroazo başlatıcıların sentezlendiği bir çalışmada, hazırlanan PUMAI'lar kullanılarak çeşitli vinil monomerlerinin radikal çözelti polimerizasyonları yapılarak, poli(üretan-vinil) (PU-PV) blok kopolimerleri elde edilmiştir ve PUMAI'lar ile polimerizasyonun ve elde edilen kopolimerlerin endüstriyel olarak uygun olduğu görülmüştür

(Kinoshita, 1993). İlk aşamada, 2,2'-azobis(2-siyanopropanol) (ACP)'ün, heksametilen diizosiyanat (HMDI) ve dipropilen glikol (DPG) ile reaksiyonu, farklı ACP ve DPG oranlarında gerçekleştirilerek, ana zincirinde birkaç azo grubu içeren II. Tip makroazo başlatıcı yapısında PUMAI'lar elde edilmiştir. İkinci aşamada, PUMAI'lar ile bütül metakrilat (BMA), metil metakrilat (MMA), etil metakrilat (EA) ve stiren (S) ile 2-bütanon'da, 20 saat ve 80°C'de, radikal çözelti polimerizasyonları yapılarak blok kopolimerler sentezlenmiştir. PUMAI'ların molekül ağırlıkları GPC ve UV-spektroskopisi ile, azo içerikleri UV-spektroskopisi ile ve ısıl bozunması TG analizleri ile tanımlanmıştır. Yüksek verimle (% 94,7-100) elde edilen blok kopolimerlerin, homopolimerlerinden farklı fiziksel özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir. PUMAI'lar ile polimerizasyonda, vinil monomerlerinin içerdikleri geciktiriciler alınmadan blok kopolimerlerin sentezi yüksek verimle gerçekleştirilebilmiştir.

Ana zincirde tek azo bağı bulunduran iyi tanımlanmış I.Tip PUMAI'lar ve poli(üretan-b-metil metakrilat) (P(U-b-MMA)), poli(üretan-b-stiren) (P(U-b-S)) blok kopolimerlerinin sentezlendiği diğer bir çalışmada, PUMAI'lar, ACP ve MDI ile  $\alpha,\omega$ -dihidroksi polikaprolakton'un (PCL,  $M_n= 550$  ve  $1000$ ) iki basamaklı polimerizasyonundan elde edilmiştir. MMA ve S'in radikal polimerizasyonları  $[N=N]/[MMA\text{veya}S]=1/1000; 1/150$  aralığında olacak şekilde 2-bütanon'da gerçekleştirilmiştir. Azo/monomer oranının azalması ile blok kopolimerlerin veriminin azaldığı,  $M_w$  ve  $M_n$  değerlerinde bu oranın azalmasıyla artma olduğu görülmüştür. MMA'nın % 80 orantısız ve % 20 birleşme ile sonlandığı, S'in ise hemen hemen tamamıyla birleşme ile sonlandığı göz önünde bulundurularak, MMA'nın blok kopolimerizasyonu AB-tip blok kopolimer, sonlanma birleşme ile olduğunda S'de olduğu gibi ABA-tip blok kopolimer elde edilmelidir. Blok kopolimer tipleri SEC kromatografi ile incelenmiş ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarından blokların ve homopolimerlerin oranları tanımlanmıştır. Bunlara göre, P(U-b-S) için blok kopolimer veriminin ve PUMAI'nın blok etkinliğinin, vinil monomerinin konsantrasyonunun düşmesiyle azaldığı görülmüştür. Blok etkinliğindeki artışın, blok uzunluğunun artmasını gösterdiği ve bunun  $[PUMAI]/[\text{monomer}]$  oranının azalmasına bağlı olduğu bilinmektedir. Ayrıca, PUMAI'ların azo içeriği SEC ve  $^1\text{H-NMR}$  ile tanımlanmıştır ve ester fonksiyonlu PUMAI'ların her zincirinde bir azo grubu olduğu bulunmuştur. ACP veya PUMAI'lar ile MMA'nın radikal polimerizasyonları, S ile yapılanlara göre daha yüksek verimle gerçekleştirilmiştir. Azo gruplarının miktarının artması, ortalama molekül ağırlığını düşürdüğü tespit edilmiştir. PUMAI'lar elde edilen blok kopolimerlere poliüretan segmentinin girmesini sağlamıştır ve poliüretan segmentinin miktarı SEC ve  $^1\text{H-NMR}$  ile belirlenebilmiştir (Cheikhald, 1998).



Kontrol edilebilir bozunma özellikleri olan ısıl bozunabilir (termodegradable) polimerlerin sentezi, simetrik ve difonksiyonel azo bileşiklerinin gelişmesiyle yapılabilmektedir. Azo bileşikleri taşıyan polimerlere örnek olarak bilindiği gibi radikal polimerizasyonları için makrobaşlatıcıları veya ısıl transfer yazım sistemleri için mikrokapsülleri verebiliriz. Mikrokapsüller için ise ısıl bozunabilen polimerlere örnek olarak, ısıl bozunabilen poliüretanların iki adımlı sentezini verebiliriz. Bu çalışmada ilk adımda,  $\alpha,\omega$ -dihidroksi polikaprolakton (PCL,  $M_n=2000$ ) ile MDI'nin reaksiyonu bir önpolimer oluşturmak üzere 1:2 oranında gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda, önpolimere ACP eklenerek zincir genişletilmiştir ve ısıl bozunabilen poliüretanlar (TDPU) elde edilmiştir. ACP'ün ve sentezlenen TDPU'ların TG analizleri yapılmıştır ve ACP'ün hesaplanan azo grubu miktarı (% 14.3), TG sonucu 122°C'de başlayan ve N=N grubunun eliminasyonunu gösteren ağırlık kaybından bulunan değer (% 14.5) ile hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. TDPU'ların ısıl bozunması, N=N gruplarının ısıl bozunma özelliklerinin TG analizleri ile incelenerek yapılmıştır ve ilk ağırlık kaybının azo gruplarının bozunmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Isıl bozunma için, TDPU'daki azo içeriğinin artmasıyla aktivasyon enerjileri de artmıştır. Böylece, poliüretanların ACP içeriğinin artmasıyla daha fazla ısıl hassasiyeti olan TDPU'ların elde edilebileceği sonucuna varılmıştır (Shimura, 1993).

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit (Fluka)

Poli(etilen glikol)( $M_n$ = 400, 600, 1000, 1500, 2000 g/mol-g) (Merck, Across)

Tiyonil klorür (Fluka)

Benzen (JT.Baker)

Trietilamin (JT.Baker)

Dietileter (JT.Baker)

2,4-toluendiizosiyanat (BASF)

4,4'-difenilmetandiizosiyanat (BASF)

Metil etil keton (Lab Scan)

Toluen (Lab Scan)

Kalaydibütildilaurat (Aldrich)

Hekzan (teknik)

n-Bütül metakrilat (Merck; geciktiricisi uzaklaştırılarak kullanıldı)

Dimetilsülfoksit (Lab Scan)

Etilenglikoldimetakrilat (Merck)

Etil alkol (JT Baker)

Sodyum hidroksit(Merck)

Hidroklorik asit(Merck)

Sodyum sülfat (Merck)

Gaz Kromatografi(Shimadzu GC-9A)

FTIR Spektrofotometresi (Uicam Mattson1000)

Jel Geçirgenlik Kromatografi (GPC; Waters, Waters HR 5E; 4E; 3; 2 narrowbore)

GPC Dedektör (Agilent 1100 RI dedektör)

<sup>1</sup>H-NMR Spektrofotometresi (Bruker)

TGA-DTA (Linseis-L 1040); DSC (Setaram 131)

Scanning Elektron Mikroskopu (Jeol)

Vakum etüvü (Nüve)

Etüv (Gallenkamp)

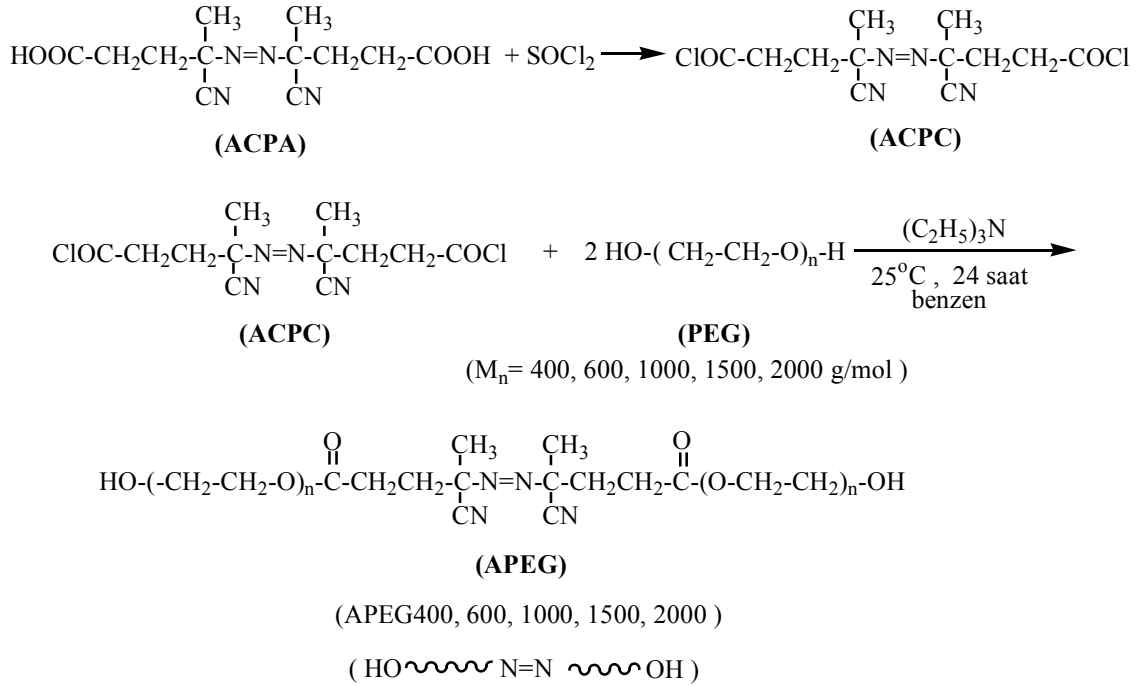
Vakum pompası (Edwards)

Su Banyosu (Köttermann)

## 5.2 Poliüretan Esaslı Makroazo Başlatıcı (PUMAI) Sentezi

Poli(üretan-akrilat) membranlarını hazırlamak amacıyla n-bütül metakrilat'ın(BMA)radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılacak PUMAI'ler iki basamaklı sentez metodu ile elde edilmiştir.

**I. BASAMAK:** Bu aşamada, 4,4'-azobis-4-siyanopentanoyil klorür (ACPC) ile çeşitli molekül ağırlığındaki poli(etilen glikol)'lerin (PEG;  $M_n = 400, 600, 1000, 1500, 2000$  g/mol-g) polikondenzasyonundan hidroksil-sonlu poliazoesterler (APEG400, 600, 1000, 1500, 2000) sentezlenmiştir (Şekil 5.1). Polikondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan asit klorür (ACPC), 4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit (ACPA) ile tiyonil klorür'ün ( $\text{SOCl}_2$ ) reaksiyonundan hazırlanmıştır.



Şekil 5.1 Hidroksil-sonlu poliazoesterlerin (APEG) sentezi.

APEG reaksiyonları üç boyunlu reaksiyon balonunda reflux yapılarak  $\text{N}_2$  atmosferinde, 24 saat devam ettirildi. APEG reaksiyonunda: PEG400 (8 g; 20 mmol), trietilamin (TEA,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , 10 ml) ve benzen (50 ml) reaksiyon balonuna konularak karıştırıldı. ACPC'nin (3.17 g, 10 mmol) benzen (10 ml) ile hazırlanan çözeltisi,  $< 5^\circ\text{C}$ 'ye soğutulan ve karıştırılan reaksiyon karışımına aşamalı olarak eklenerek reaksiyon boyunca karıştırma devam ettirildi. Reaksiyonun tamamlanması için gerekli süre sonunda polikondenzasyon sırasında oluşan trietilamin tuzu ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ ) süzüldükten sonra reaksiyon karışımı susuz diyetiler'de çöktürülerek elde edilen kırmızı viskoz sıvı formundaki APEG400 yüksek vakum

altında kurutuldu ve kullanılmaya kadar  $<5^{\circ}\text{C}$ 'de saklandı. Çizelge 5.1'de APEG poliazoesterlerini hazırlama şartları verilmiştir.

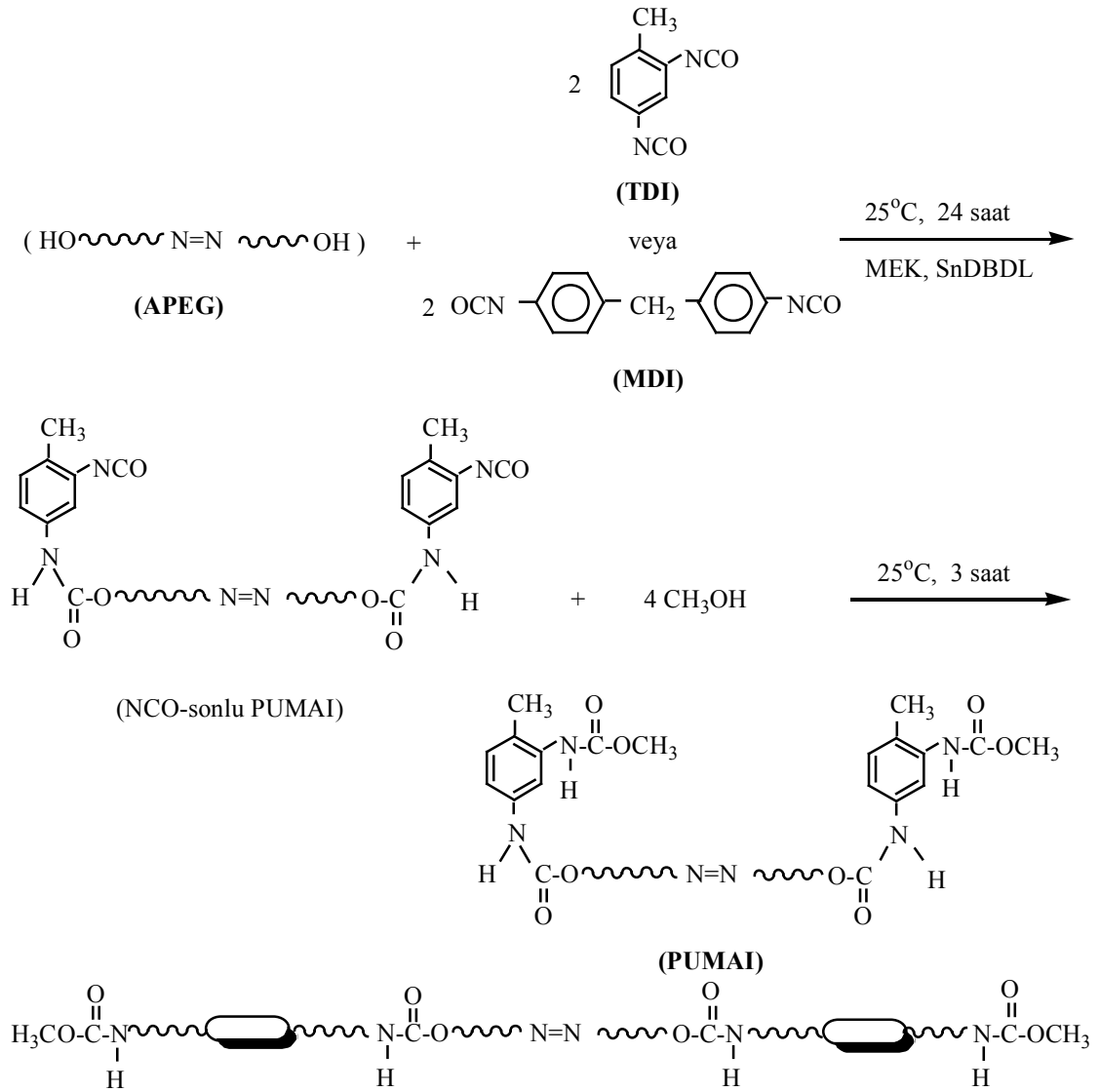
Çizelge 5.1 APEG'lerin hazırlama şartları ve karakterizasyonu.

APEG	PEG		ACPC	TEA	Benzen	Verim	$M_n$ (teorik)	$M_n^*$	$M_w/M_n^*$
	(g)		(g)	(ml)	(g)	%	(g/mol)	(g/mol)	
APEG400	PEG400	9,08	3,614	10	60	48	1044	1455	2,096
APEG600	PEG600	13,62	3,614	10	60	51	1444	1667	1,817
APEG1000	PEG1000	22,7	3,614	10	60	62	2244	1680	1,545
APEG1500	PEG1500	34,05	3,614	10	60	71	3244	2628	1,561
APEG2000	PEG2000	45,4	3,614	10	60	84	4244	5628	1,007

\*  $M_n$ ,  $M_w/M_n$  değerleri GPC ile tayin edilmiştir.

**II. BASAMAK :** İki basamaklı sentez metodunun bu son adımında PUMAI'lar, APEG'ler ile 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) ve 4,4'-difenilmetan diizosiyanat'ın (MDI) reaksiyonlarından elde edilmiştir (Şekil 5.2).

Reaksiyonlar üç boyunlu reaksiyon balonunda reflux yapılarak,  $\text{N}_2$  atmosferinde,  $25^{\circ}\text{C}$ 'de, 24 saat sürdürüldü. APEG (1 mol), reaksiyon ortamı olarak kullanılan metil etil keton (MEK) ve tüm reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılan kalaydibütil dilaurat ( $\text{SnDBDL}$ ) reaksiyon kabında karıştırılırken, TDI veya MDI (2.53 mol) ilave edildi. Reaksiyonlarda katalizör  $[\text{SnDBDL}]/[\text{NCO}]=0.05$ , % mol, oranında kullanıldı ve reaksiyonların ilerlemesi ASTM D2572'ye göre dibütilamin geri titrasyonu ile % NCO azalışı izlenerek gerekli reaksiyon süresi tüm reaksiyonlar için 24 saat olarak belirlendi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımına metanol (4 mol) eklenerek 3 saat reaksiyona devam edildi ve NCO-sonlu PUMAI'ların zincir sonları kapatıldı. Reaksiyon karışımı susuz heksanda çöktürüldü ve vakum altında kurutuldu. Reaksiyon karışımından alınan numunelerin IR spektrumları alınarak  $2270\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen NCO pikinin varlığı kontrol edildi ve metanol ilavesinden sonra NCO pikinin kaybolduğu tespit edilerek reaksiyonlar sonlandırıldı. PUMAI'ların hazırlama şartları Çizelge 5.2'de listelenmiştir.



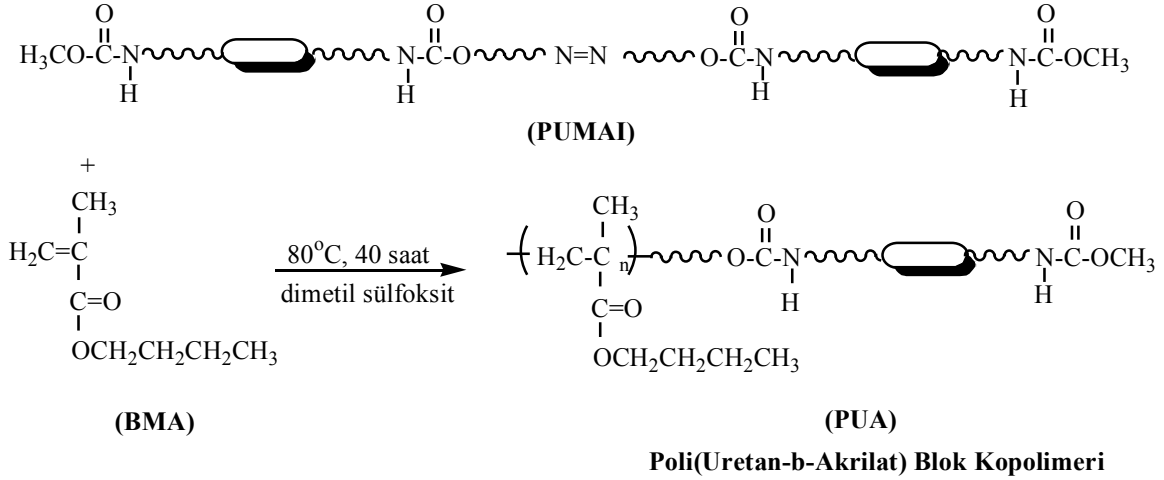
Şekil 5.2 PUMAI sentezi.

Çizelge 5.2 PUMAI'lerin sentez şartları ve karakterizasyonu.

PUMAI	APEG		TDI (g)	MDI (g)	MEK (ml)	% Verim	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> (g/mol)
		(g)						
PUMAI4T	APEG400	1	0,422	--	8,89	83	2150	1,239
PUMAI6T	APEG600	1	0,305	--	8,16	81	5063	1,635
PUMAI10T	APEG1000	1	0,196	--	7,47	93	5921	1,615
PUMAI15T	APEG1500	1	0,136	--	7,1	88	7441	1,786
PUMAI20T	APEG2000	1	0,104	--	6,9	90	6252	1,395
PUMAI4M	APEG400	1	--	0,606	10	85	4760	2,027
PUMAI6M	APEG600	1	--	0,438	9	86	5742	2,096
PUMAI10M	APEG1000	1	--	0,282	8	91	14136	2,233
PUMAI15M	APEG1500	1	--	0,195	7,5	89	7677	1,657
PUMAI20M	APEG2000	1	--	0,149	7,2	92	7408	1,481

### 5.3 Poli(üretan-akrilat) (PUA) Membranlarının Sentezi

PUA membranları, yapısında ısıl olarak parçalanabilen azo bağı bulunduran PUMAI'lar BMA'nın radikal polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılarak hazırlanmıştır. Polimerizasyonlarda BMA'nın ağırlıkça % 15 ve 30'u oranında alınan PUMAI'ların dimetil sulfoksit (DMSO) ile hazırlanan çözeltisine BMA ve çapraz bağlayıcı olarak farklı oranlarda etilenglikol dimetakrilat (EGDM, 2; 2.5; 3; 4; 5, % ağı.) eklenerek hazırlanan çözelti 15 dk. karıştırıldı Polimerizasyon çözeltisi 30 dk. bekletildikten sonra 10 cm çapındaki petri kabına döküldü ve 80°C'de vakum etüvünde 40 saat tutulduktan sonra etüv sıcaklığı 100°C'ye getirilerek 1.5 saat bu sıcaklıkta polimerizasyonun ve çapraz bağlanmanın tamamlanması sağlandı. EGDMA ile çapraz bağlanmanın olmadığı durumda sentez yöntemi Şekil 5.3'te gösterilen PUA membranları, petri kabından sıyrılıp alındı ve 6 saat suda bekletildikten sonra 105°C'de kurutuldu. ~400 µm kalınlığında hazırlanan PUA membranlarının sentez şartları Çizelge 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3 PUA membranlarının sentez yöntemi.

Çizelge 5.3 PUA membranlarının sentez şartları.

PUA	PUMAI (g)	BMA (g)	EGDMA (% ağı. BMA)	DMSO (g)
30-T-PUA	0,61	2,03	2; 2,5; 3; 4; 5	12-12,3
15-T-PUA	0,35	2,33	2; 2,5; 3; 4; 5	9,7-11,2

#### 5.4 PUA Membranlarının Sorbsiyon Deneyleri

Membranların ikili karışımları ayırma amacıyla kullanılabilmesi için karışım bileşenlerini çalışma sıcaklığında ne oranda tutabildiğinin dolayısıyla karışım bileşenlerine seçiciliğinin belirlenmesi membran performansı ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. Sorbsiyon çalışmalarında kuru ağırlığı bilinen membran sabit çalışma sıcaklığında tutulan saf çözelti bileşenlerine ve konsantrasyonu bilinen bileşenlerin karışımı çözeltilere daldırılarak bekletilir. Membran belirli aralıklarla alınır ve üzerindeki ıslaklık kurutma kağıdı ile hafifçe kurulanıp tartılarak ağırlık değişimi izlenir. Ağırlık değişimi olmadığında membranın denge sorbsiyon değerine ulaştığı saptanır.

Farklı çapraz bağlanma oranlarında sentezlenen PUA membranlarının sorbsiyon davranışları etil alkol-su çözelti sisteminde incelenmiştir. Üretan-akrilat yapısında hazırlanan hidrofobik özelliğe sahip PUA membranlarının sorbsiyon deneyleri saf etil alkol, saf su ve % 96 etil alkol içeren etil alkol-su karışımında 30, 40, 50°C sıcaklıklarında yapılmıştır. Sıcaklık, çapraz bağlanma oranı, membran materyalinin sentezinde kullanılan iki farklı PUMAI

konsantrasyonunun (% 15, 30) ve PUMAI yapısında bulunan PEG'lerin molekül ağırlıklarının sorbsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. PUA membranlarının sorbsiyon davranışını incelemek amacıyla ağırlığı bilinen membran örnekleri, saf çözelti bileşenlerinde (25 ml etil alkol ve su) ve % 96 etil alkol-su çözeltisinde (10 ml) bekletilerek 30, 40, 50°C'de denge sorbsiyon değerlerine ulaşmaları sağlanmıştır. Bu aşamada membranlar belli zaman aralıklarında buldukları çözücü veya çözeltiden alınıp yüzeylerindeki ıslaklık hafifçe kurularak tartılarak, çalışma sıcaklığındaki sorbsiyon değerleri zamana karşı incelenmiştir. Membranların içinde bulunduğu sistemde tutabildikleri saf çözücü ve çözelti içerikleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır :

$$\% \text{ etil alkol, su ve etilalkol-su içeriği} = [ ( M_t - M_d ) / M_d ] \times 100 \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte,  $M_t$  : t zamanında membranın ıslak ağırlığı ve  $M_d$  : kuru membran ağırlığıdır.

### 5.5 Sorbsiyonda Çözelti Bileşimlerinin Belirlenmesi

Sentezlenen PUA membranlarının sorbsiyon ve ayırmadaki seçiciliklerinin belirlenebilmesi için, % 96 etil alkol-su çözeltisi hazırlanmıştır. 30°C'de yapılan sorbsiyon çalışmaları başlangıcında ve sonunda çözelti bileşimleri gaz kromatograf cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca sorbsiyon sırasında belli zaman aralıklarında çözeltiden alınan numunelerden çözelti bileşiminin değişimi yine gaz kromatografi ile izlenmiştir. Kullanılan gaz kromatograf cihazının çalışma şartları aşağıdaki gibidir:

#### Gaz Kromatograf çalışma şartları:

Kolon	: Alltech Propak T 80/100
Dedektör	: TCD
Dedektör Sıcaklığı	: 130°C
Enjeksiyon Sıcaklığı	: 130°C
Kolon Sıcaklığı	: 110°C
Taşıyıcı Gaz	: Helyum
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı	: 55 ml/dk

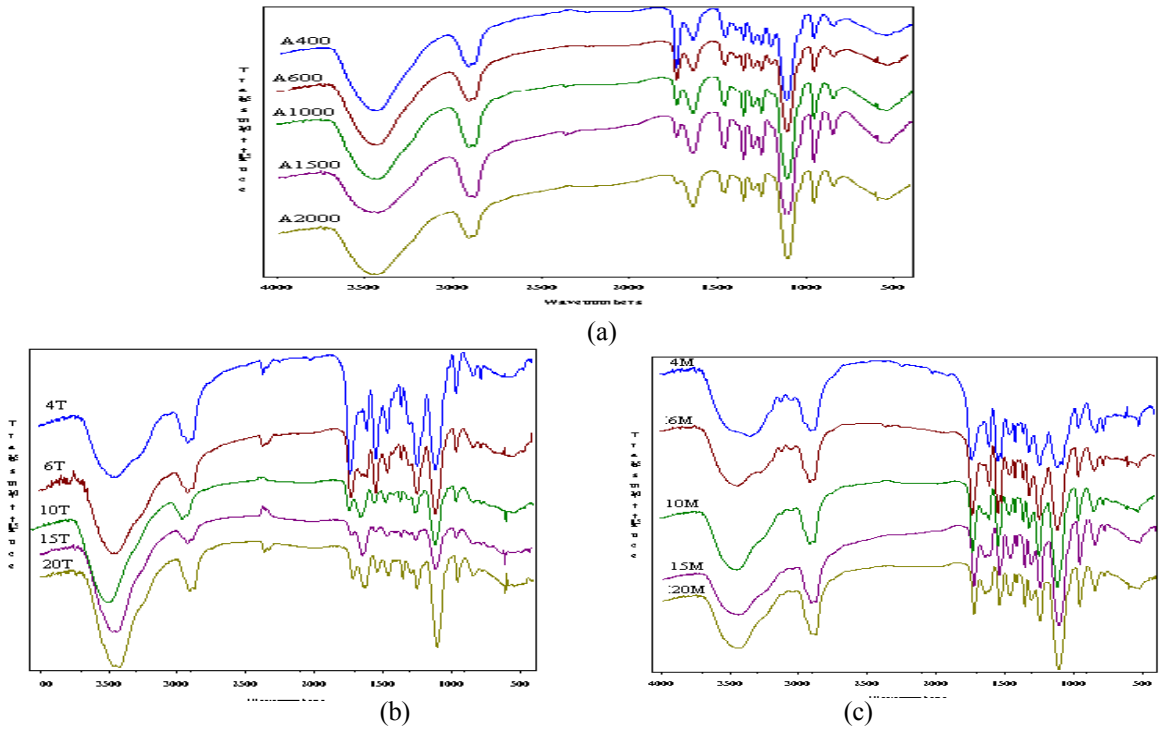


## 5.6 PUMAI ve PUA Membranlarının Karakterizasyonu

Karakterizasyonu için jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizleri, FTIR spektrumları,  $^1\text{H-NMR}$  analizleri, TGA-DTA ve DSC analizleri yapılarak sentezlenen APEG ve PUMAI'lerin moleküler yapısı ve özellikleri tanımlanmaya çalışılmıştır. PUA membranlarının SEM kesit fotoğrafları ile yapısal görüntüsü incelenmiştir.

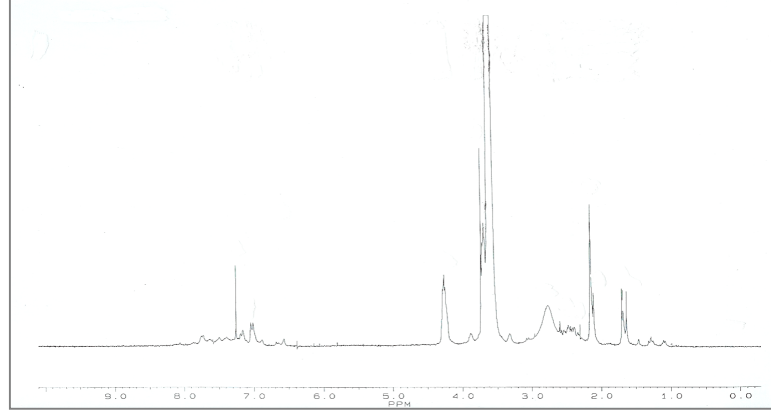
**GPC Analizleri:** Yapısında PEG ve ürean üniteleri bulunduran ve Çizelge 5.2'de sentez şartları ile  $M_n$  değerleri listelenen farklı molekül ağırlıklı soft segment (PEG) ve farklı tür hard segment (TDI/MDI) içeren PUMAI'lerin  $M_n$  değerleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile tayin edilmiştir.  $M_n$  değerleri teorik olarak hesaplanan değerlere çok yakın bulunmuştur ve az miktarda zincir genişlemesi olduğu düşünülmektedir.

**FTIR Spektroskopisi:** Şekil 5.4'te, I. Basamakta sentezlenen APEG'lerin ve PUMAI'lerin potasyum bromür(KBr) ile hazırlanan tabletlerden çekilen FTIR spektrumları verilmiştir. IR spektrumlarında:  $1100\text{ cm}^{-1}$ 'de PEG'den kaynaklanan  $-\text{CH}_2$  vibrasyon bandı,  $1740\text{ cm}^{-1}$ 'de ester gruplarının karbonil bandı, ürean grubunun hard segmentte(izosiyanat tarafında) H-bağlı  $\text{C}=\text{O}$  gerilme pikleri  $1719\text{-}1722\text{ cm}^{-1}$ 'de soft segmentte(PEG tarafında) H-bağlı  $\text{C}=\text{O}$  gerilme pikleri  $1645\text{ cm}^{-1}$ 'de, ürean bağında bağlı N-H gerilmesi  $3350\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir.

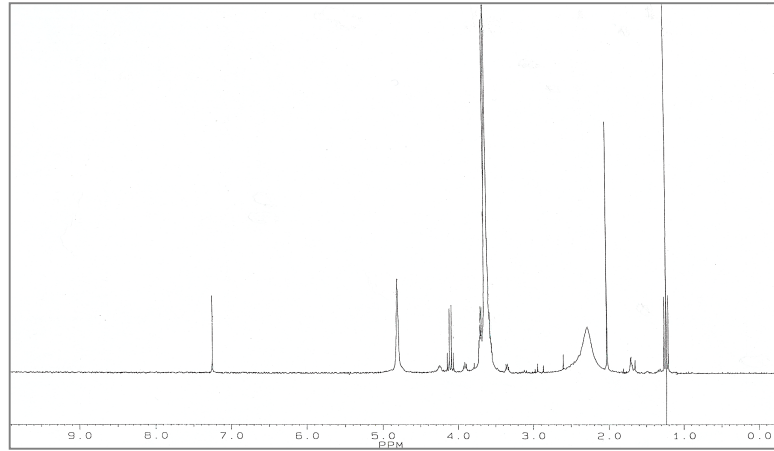


Şekil 5.4 (a) APEG poliazoesterlerinin, (b) TDI ile sentezlenen PUMAIT'lerin, (c) MDI ile sentezlenen PUMAIM'lerin FTIR spektrumları.

**<sup>1</sup>H-NMR Analizleri:** Şekil 5.5'te gösterilen APEG2000 ve PUMAI10T'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda;  $\delta(\text{ppm})=1,6 - 1,7$  ve  $2,4 - 2,6$  (ACPC'den gelen  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  grupları),  $3,4 - 3,65$  (PEG'den gelen  $-\text{CH}_2$  grupları) ve  $7,9 - 8,1$  (üretan ünitelerindeki  $-\text{NH}$  grupları) yapısal sinyalleri görülmektedir (analizler, standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak kloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır).



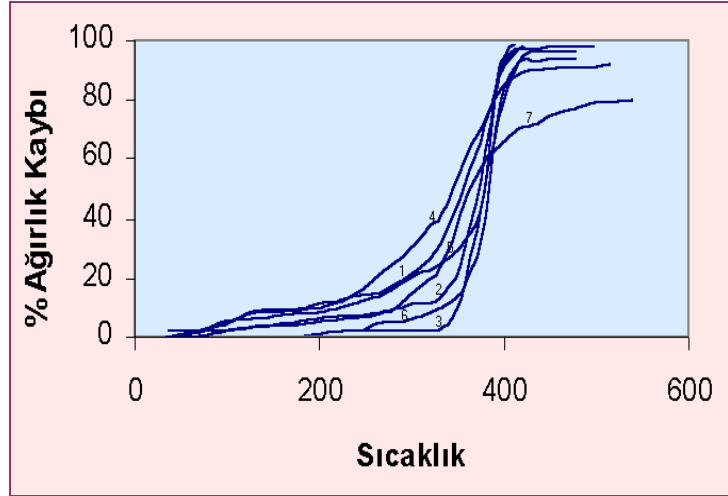
(a)



(b)

Şekil 5.5 (a) APEG2000 ve (b) PUMAI10T'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları.

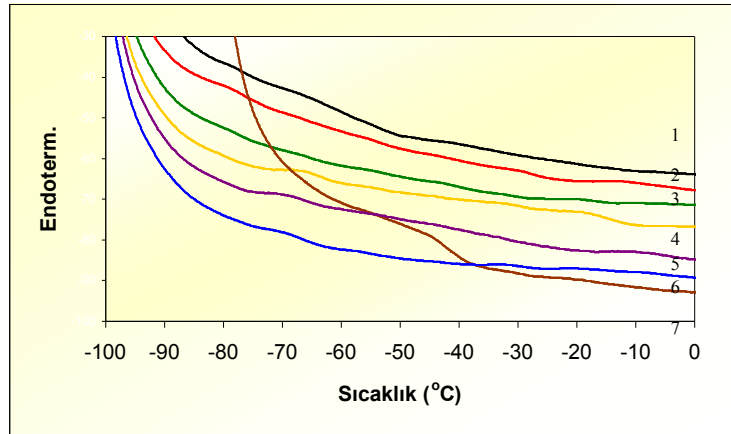
**DTA-TGA ve DSC Analizleri:** Sentezlenen APEG ve PUMAI'lerin ısıl parçalanması azot atmosferinde, 10-15 mg katı numune fazında ve  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında incelenmiştir. Şekil 5.6'da verilen termogramlardan görülebildiği gibi, azo gruplarının bozunması  $95^\circ\text{C}$ 'de başlamış ve  $120^\circ\text{C}$ 'de tamamlanmıştır. Zincir parçalanmasının yaklaşık  $200^\circ\text{C}$ 'de başladığı görülmektedir ki bu sıcaklık, azo grupları olmayan poliüretanların bozunma sıcaklığından ( $\sim 260^\circ\text{C}$ ) daha düşüktür (Kinoshita, 1993). APEG poliazoesterleri ve PUMAI'lerin DSC analizleri ile belirlenen  $T_g$  sıcaklıkları Çizelge 5.4'te listelenmiştir ve DSC eğrileri Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.6 APEG ve PUMAI'lerin TGA eğrileri (1- APEG400, 2- APEG1000, 3- APEG2000, 4- PUMAI4T, 5- PUMAI10T, 6- PUMAI20T, 7- PUMAI4M).

Çizelge 5.4 APEG ve PUMAI'ların  $T_g$  sıcaklıkları.

	APEG400	APEG1000	APEG2000	PUMAI4T	PUMAI10T	PUMAI20T	PUMAI4M
$T_g / ^\circ\text{C}$	-49	-28	-17	-63	-42	-66	-29



1-APEG400 ; 2-APEG1000 ; 3-APEG2000 ; 4-PUMAI4T ; 5-PUMAI4M ; 6-PUMAI20T ;  
7-PUMAI10T

Şekil 5.7 APEG ve PUMAI'lerin DSC eğrileri.

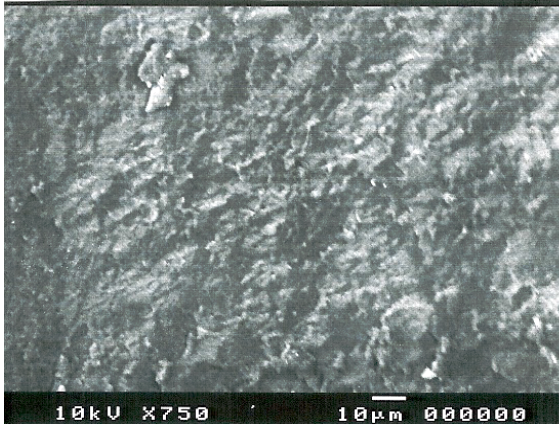
Uygulanan DSC Programı : SETARAM 131 DSC. Oda sıcaklığında (30 °C) 5 dakika izotermal, sıvı azot kullanılarak 10°C/dk. soğutma hızıyla -100 °C'ye soğutma, -100 °C'de 5 dk. izotermal ve -100°C'den, +150 °C'ye 10 °C/dk hızla ısıtma.

Kroze : 100 µl hacimli Al. (orijinal)

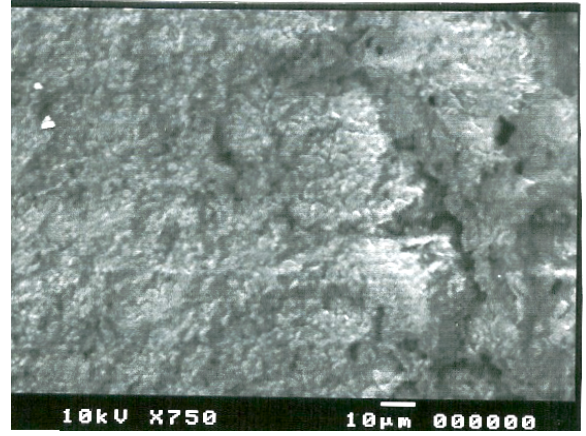
Cihazın Sıcaklık ve Entalpi kalibrasyonu, kalibrasyon saflığında In, Sn ve Pb kullanılarak gerçekleştirildi. Analizler 100 ml/dk geçiş hızında N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

**SEM Fotoğrafları:** % 30 ve % 15 PUMAI oranında, TDI ve MDI içerikli, PEG400, 600, 1000, 2000 içerikli ve % 2 - 3 oranında çapraz bağlayıcı ile sentezlenen PUA membranlarının (30-20T-2; 15-4T-2; 15-20T-2; 30-6M-3; 30-10M-3; 15-20M-3) SEM kesit fotoğraflarında fiziksel görüntü özellikleri Şekil 8'de gösterilmiştir. SEM fotoğraflarından, aynı çapraz bağlanma oranında (% 2) ve PEG2000 kullanılarak % 30 PUMAI oranında elde edilen membranların % 15 PUMAI oranındaki membranlara göre daha yoğun yapıda ve büyük gözenekli olduğu ve % 30 PUMAI ile aynı çapraz bağlanma oranında (% 3) PEG600 ve PEG1000 ile sentezlenen membranlara bakıldığında ise PEG1000 ile elde edilen membranın daha gözenekli bir yapısının olduğu görülebilmektedir.

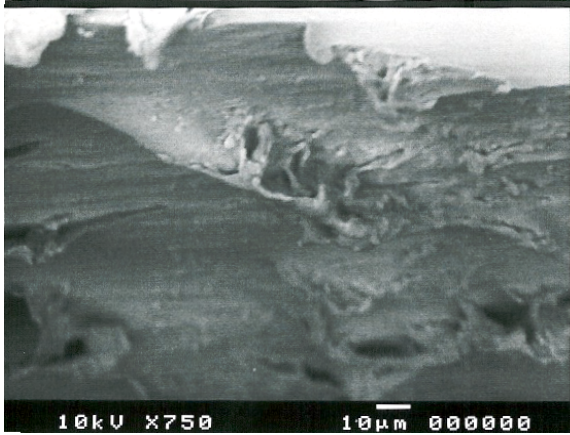




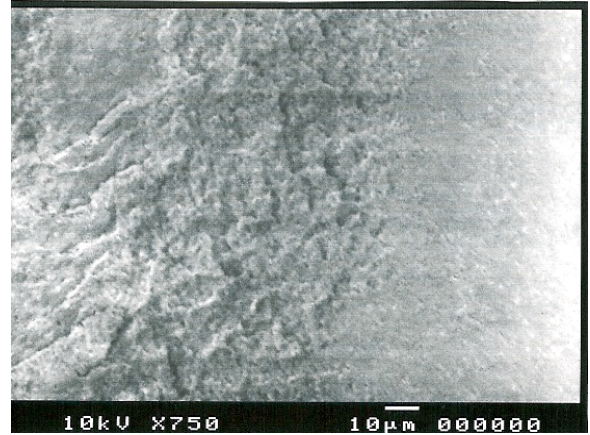
(a)



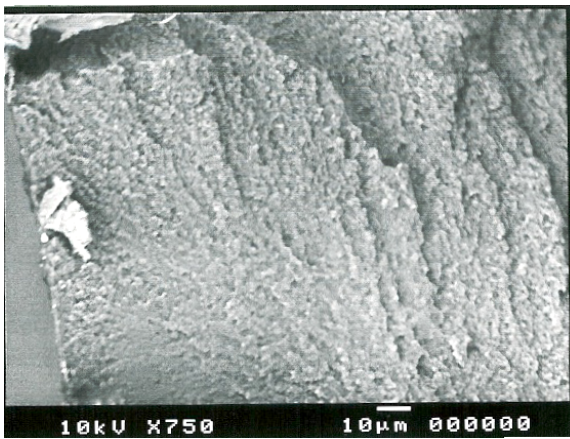
(b)



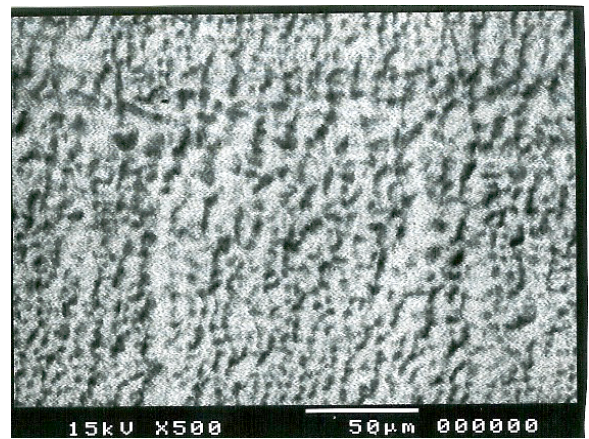
(c)



(d)



(e)

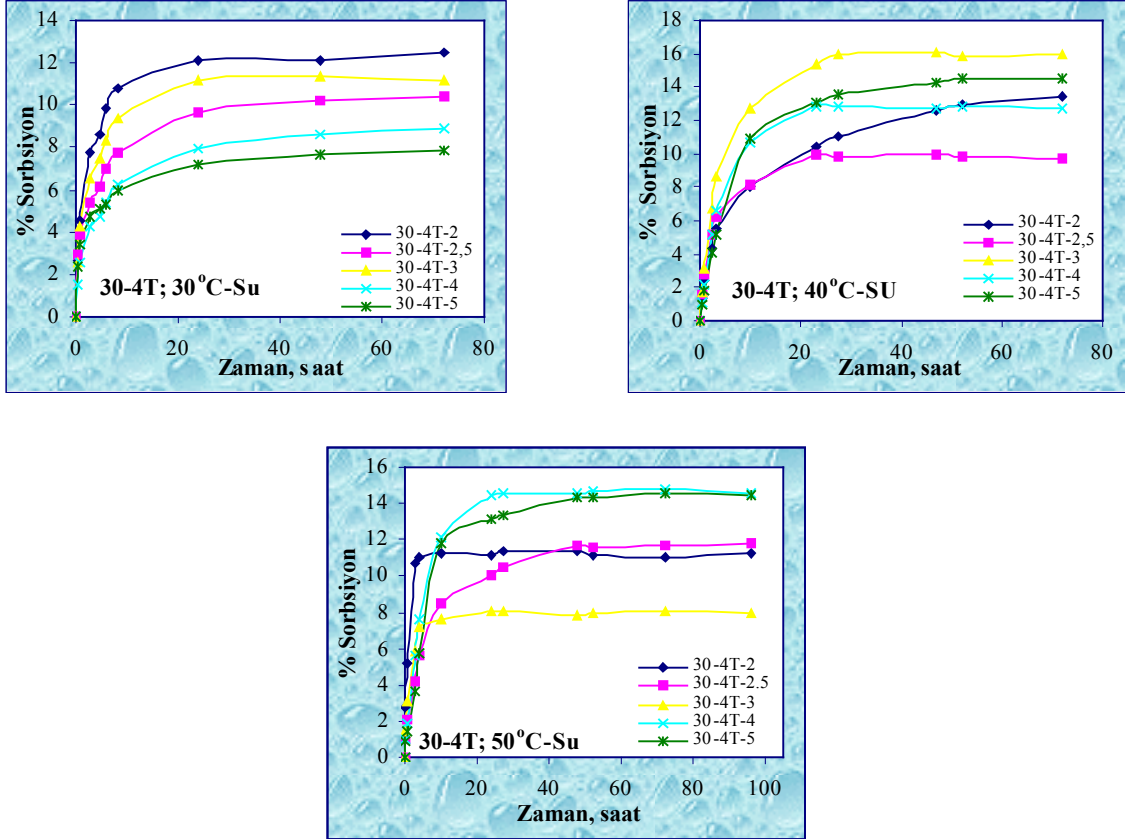


(f)

Şekil 5.8 PUA membranlarının SEM fotoğrafları : (a) 30-20T-2; (b)15-4T-2; (c) 15-20T-2;(d) 30-6M-3 ; (e) 30-10M-3 ; (f) 15-20M-3.

### 5.7 % 30 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Su İçindeki Sorbsiyon Davranışları

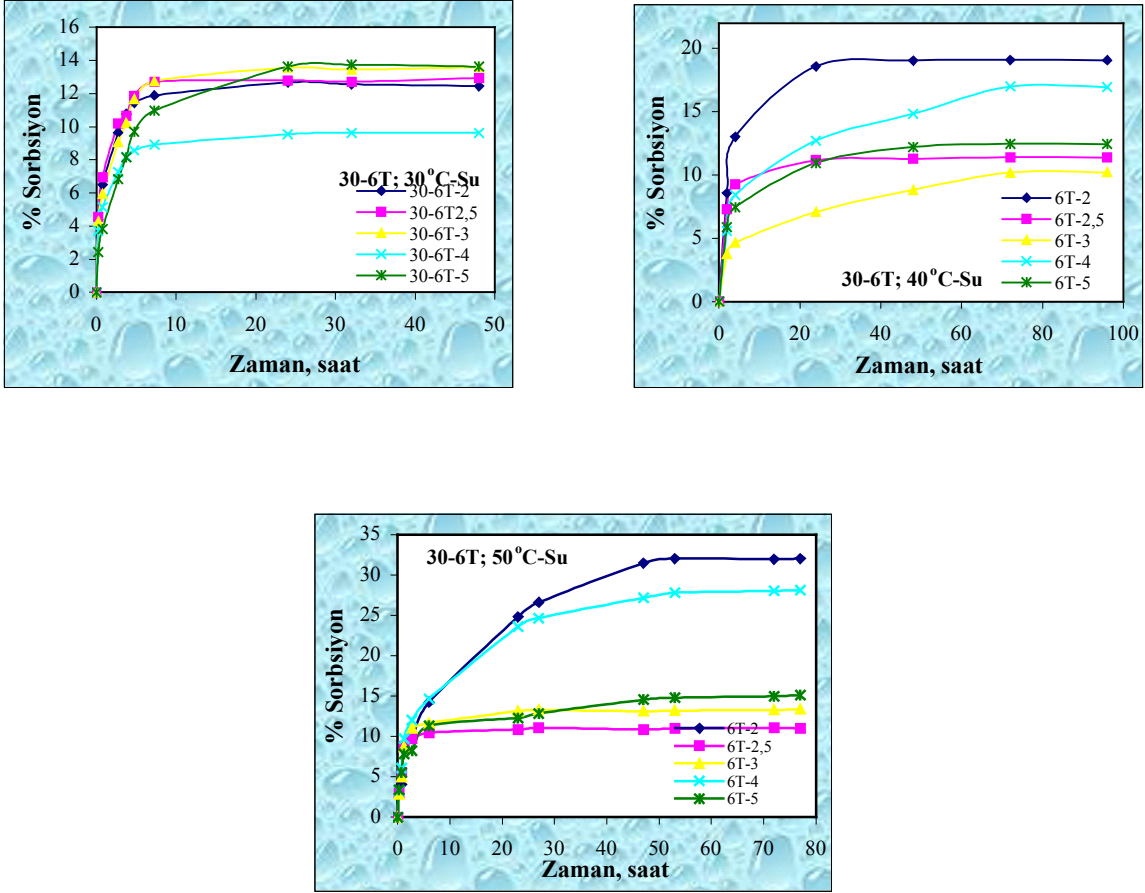
Bölüm 5.4'te sentez metodu ve bileşimleri anlatılan % 2; 2.5; 3; 4; 5 çapraz bağlayıcı oranında hazırlanan PUA membranlarının su içindeki sorbsiyon davranışları 30, 40, 50°C'de gerçekleştirilmiştir. % 30 PUMAI oranıyla hazırlanan TDI içerikli membranların sıcaklık ve zamana göre incelenen sorbsiyon davranışları Şekil 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13'de verilmiştir.



Şekil 5.9 30-4T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.

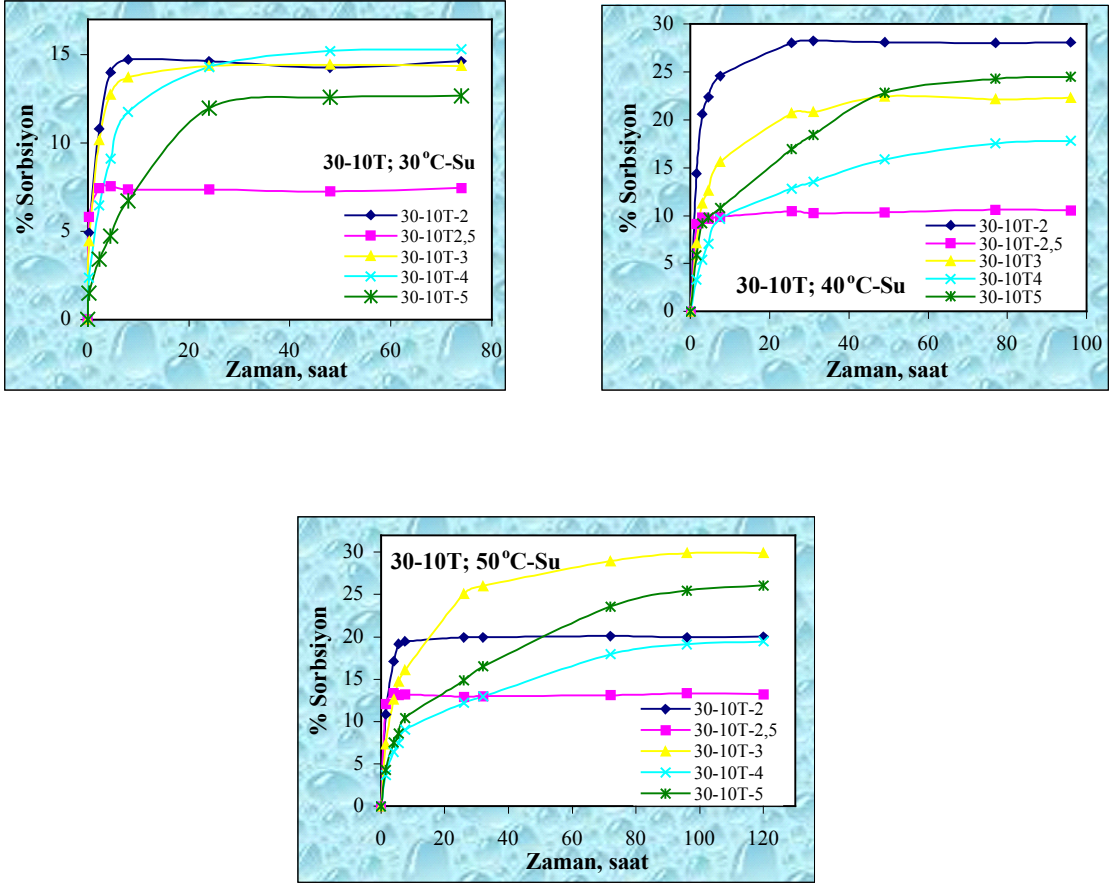
PEG400 ve TDI içerikli 30-4T membranlarının denge su sorbsiyon değerlerine bakıldığında, farklı çapraz bağlanma oranlarındaki membranların sıcaklık artışı ile sorbsiyon değerlerinin büyük ölçüde değişmediği görülmüştür. 30°C'de 30-4T-5 membranının denge su sorbsiyon değeri % 7.9'dur. Bu değer, daha az oranda çapraz bağlı 30-4T-2 membranının sorbsiyon değerinden (%12,5) daha düşüktür. % 5 çapraz bağlı 30-4T-5 membranında diğer membranlardan farklı olarak sıcaklık artışı ile sorbsiyon değerinde artma olmuştur (% 14.47, 50°C). Çapraz bağlanma oranının artması ile membranların su sorbsiyonları 30°C'de azalmıştır, fakat diğer sıcaklıklarda belirgin ve düzenli bir değişiklik görülmemektedir.





Şekil 5.10 30-6T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

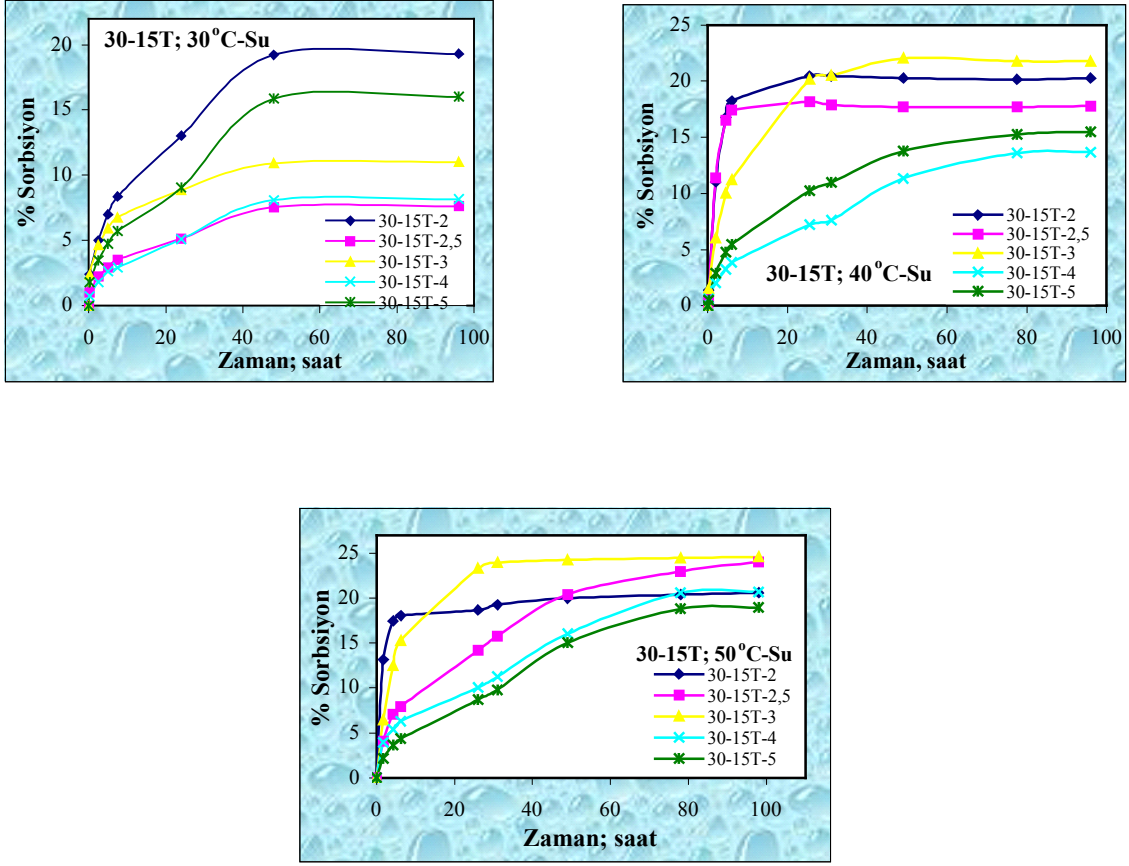
30-6T membranlarında, sorbsiyon sıcaklığının artması ile denge su sorbsiyon değerleri genel olarak çok belirgin olmasada artmıştır. % 2 çapraz bağ oranındaki membranların sorbsiyon değeri 30°C’de % 12.44 iken 50°C’de % 32.02’ye yükselmiştir. % 5 oranındaki membranlarda sıcaklık ile denge su içeriğinde önemli bir değişme olmamıştır (30°C’ de % 13.62 ; 50°C’ de % 15.11).



Şekil 5.11 30-10T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

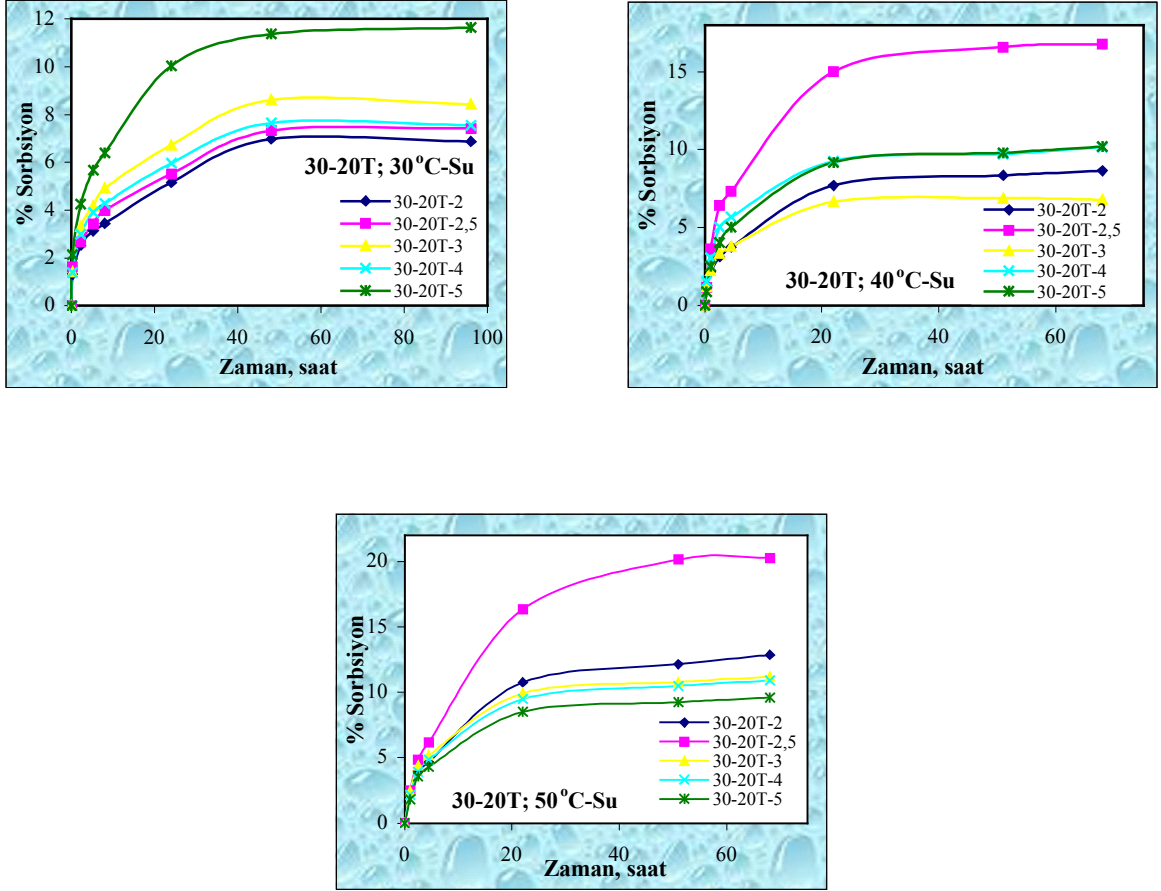
Şekil 5.11’de denge su sorbsiyon davranışı gösterilen 30-10T membranlarının sorbsiyon değerleri sıcaklık artışı ile tüm çapraz bağlanma oranlarında yükselmiştir. PEG 1000 kullanılarak sentezlenen 30-10T membranlarının denge su içeriklerinin 30-4T ve 30-6T membranlarına göre daha fazla olduğu bu durumun kullanılan PEG molekül ağırlığının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çapraz bağ oranının artması membranların su sorbsiyon miktarını değiştirmedeği görülmektedir.





Şekil 5.12 30-15T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

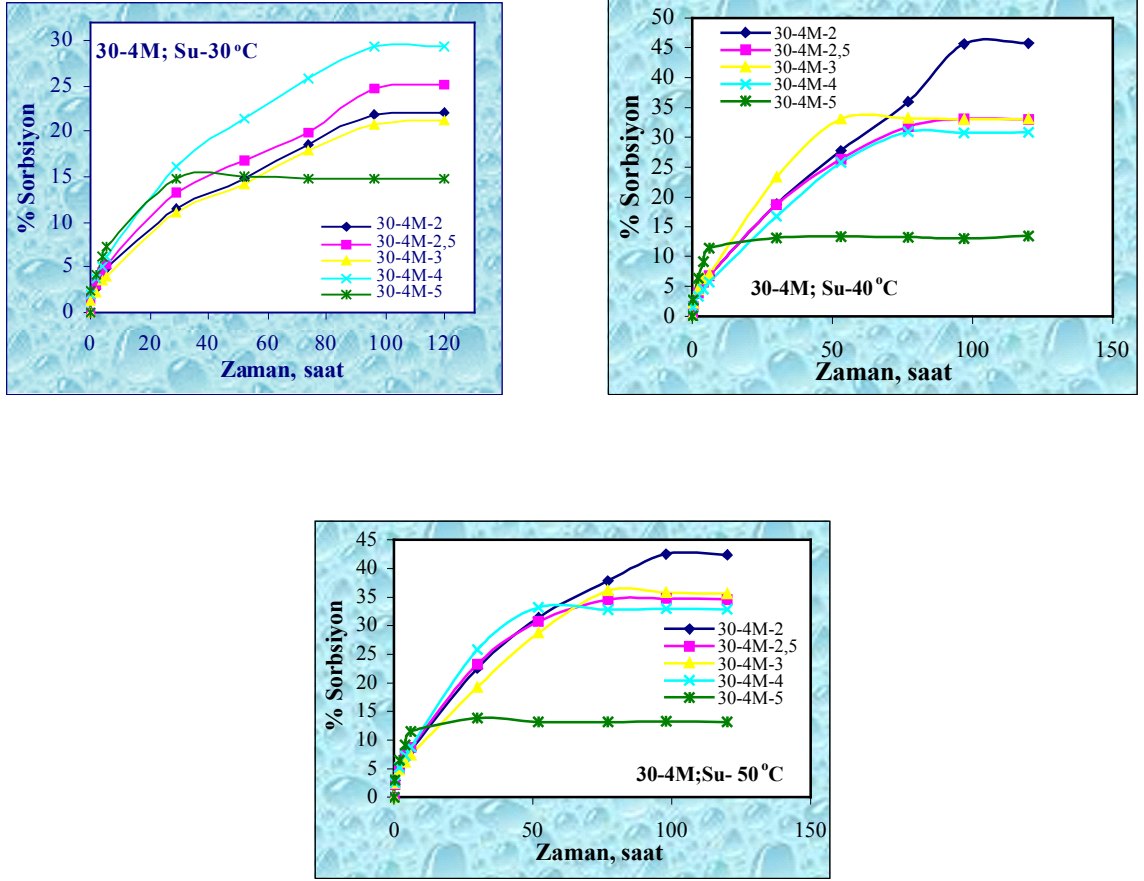
30-15T membranlarının, 30°C’ deki su sorbsiyon değerlerinin çapraz bağlanma oranındaki değişimden etkilenmediği fakat 40 ve 50°C’ de çapraz bağ oranının artması ile sorbsiyon değerlerinde az miktarda azalma görülmektedir. 30-15T-2 membranlarının 40°C’ de su içeriği % 20,25 iken 30-15T-5 membran için bu değer % 15,49’ a düşmüştür ve 50°C içinde aynı durum söz konusudur. 30-15T membranlarında yine sıcaklık artışı ile % 3, 4, 5 çapraz bağlı membranlar dışında, sorbsiyon değerlerinde yükselme görülmektedir.



Şekil 5.13 30-20T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

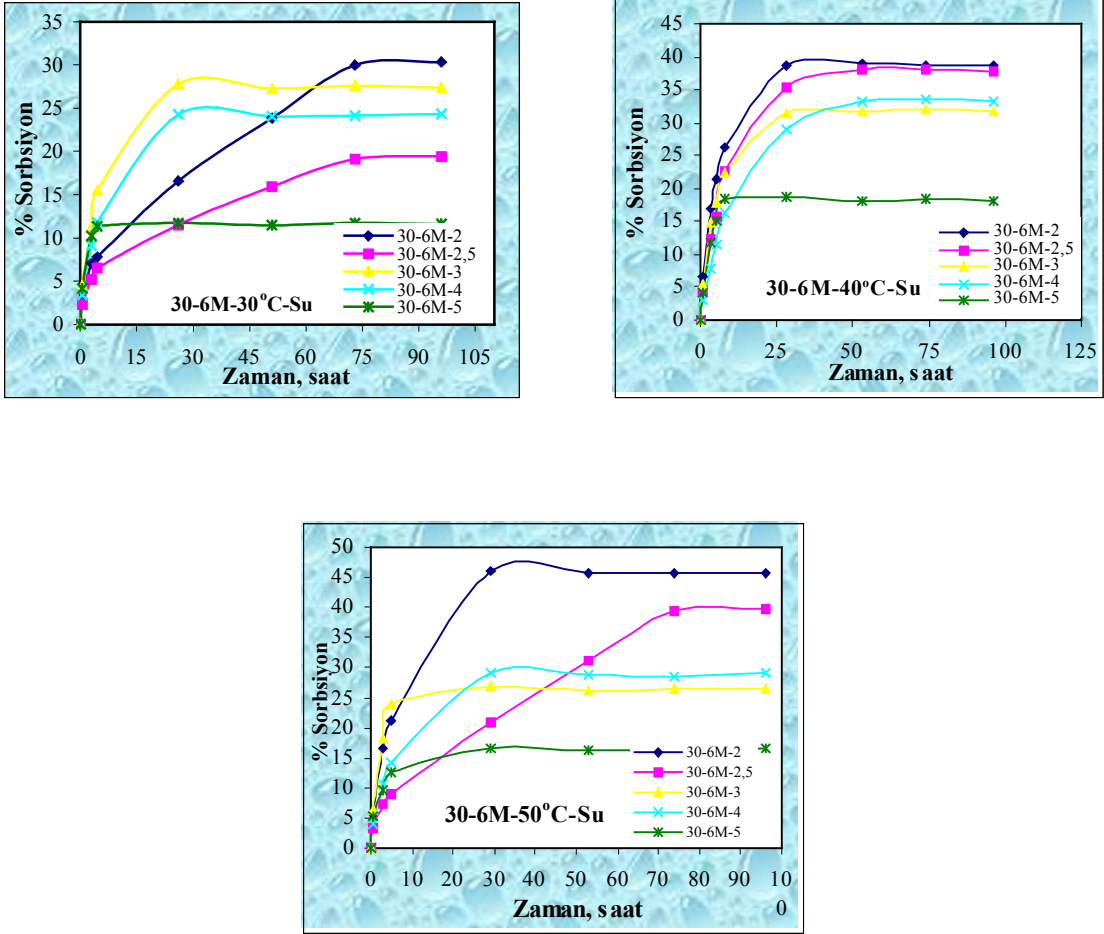
30-20T membranlarının sorbsiyon davranışına bakıldığında; % 2 çapraz bağlı 30-20T-2 membranlarının 30°C ve 50°C sıcaklıklarındaki su sorbsiyon değerleri, % 6,88’den % 12,85’e 30-20T-2,5 membranlarındada % 7,41’den % 20,26’ya artış göstermiştir. % 3, 4, 5 çapraz bağlı membranlarda, sıcaklık değişimi su sorbsiyon değerlerini etkilememiştir (Şekil 5.13).

% 30 PUMAI oranıyla hazırlanan MDI içerikli membranların sıcaklık ve zamana göre incelenen sorbsiyon davranışları Şekil 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18'de verilmiştir.



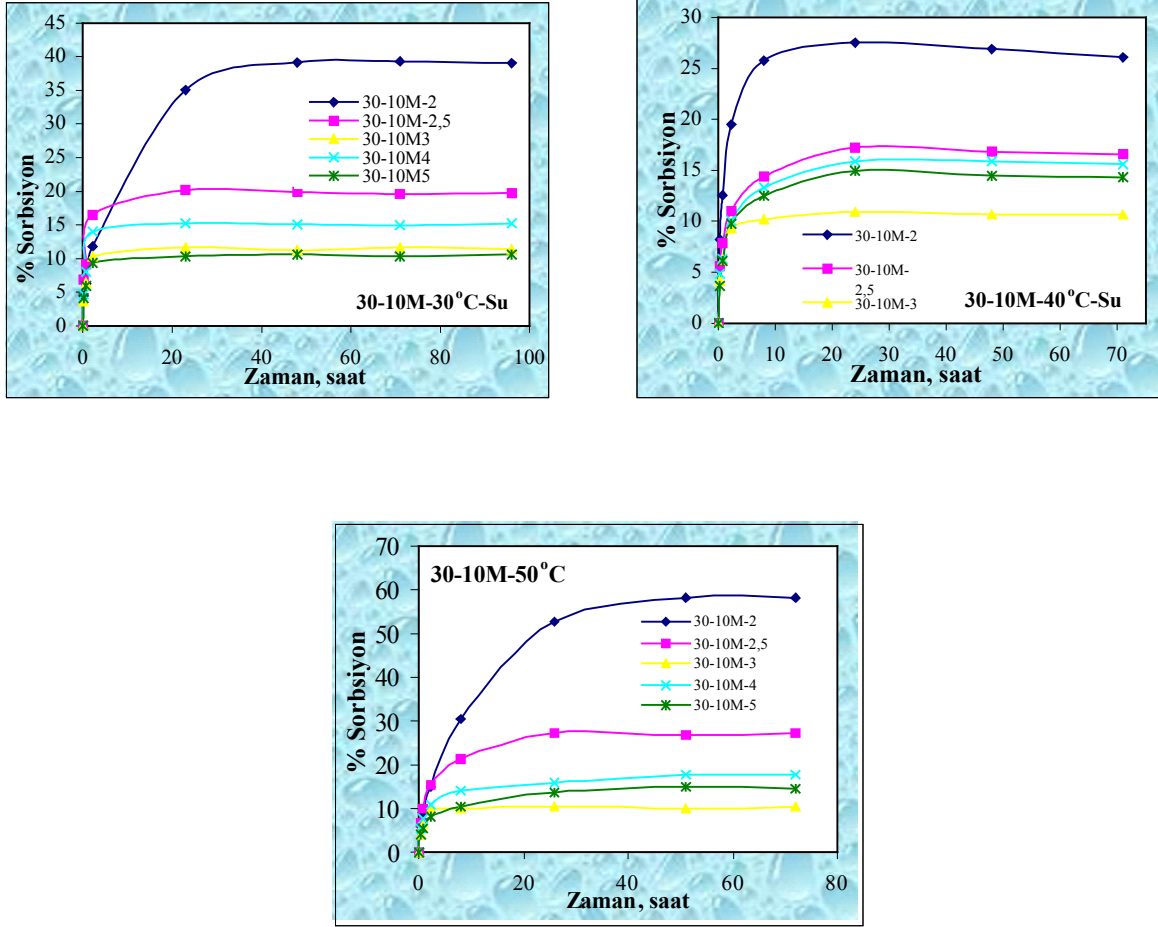
Şekil 5.14 30-4M membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.

Yapısında PEG 400 ve MDI bulunduran 30-4M membranlarının su sorbsiyon değerleri % 4 ve 5 çapraz bağlı membranlar hariç sıcaklığın artmasıyla büyük ölçüde artmıştır (Şekil 5.14). En yüksek su sorbsiyon değerine 30-4M-2 membranı ulaşmıştır (30°C'de % 22,09; 50°C'de % 42,35). 30-4M-5 membranının, % 13,16 - 14,71 aralığında en düşük su sorbsiyon değerine sahip olduğu belirlenmiştir.



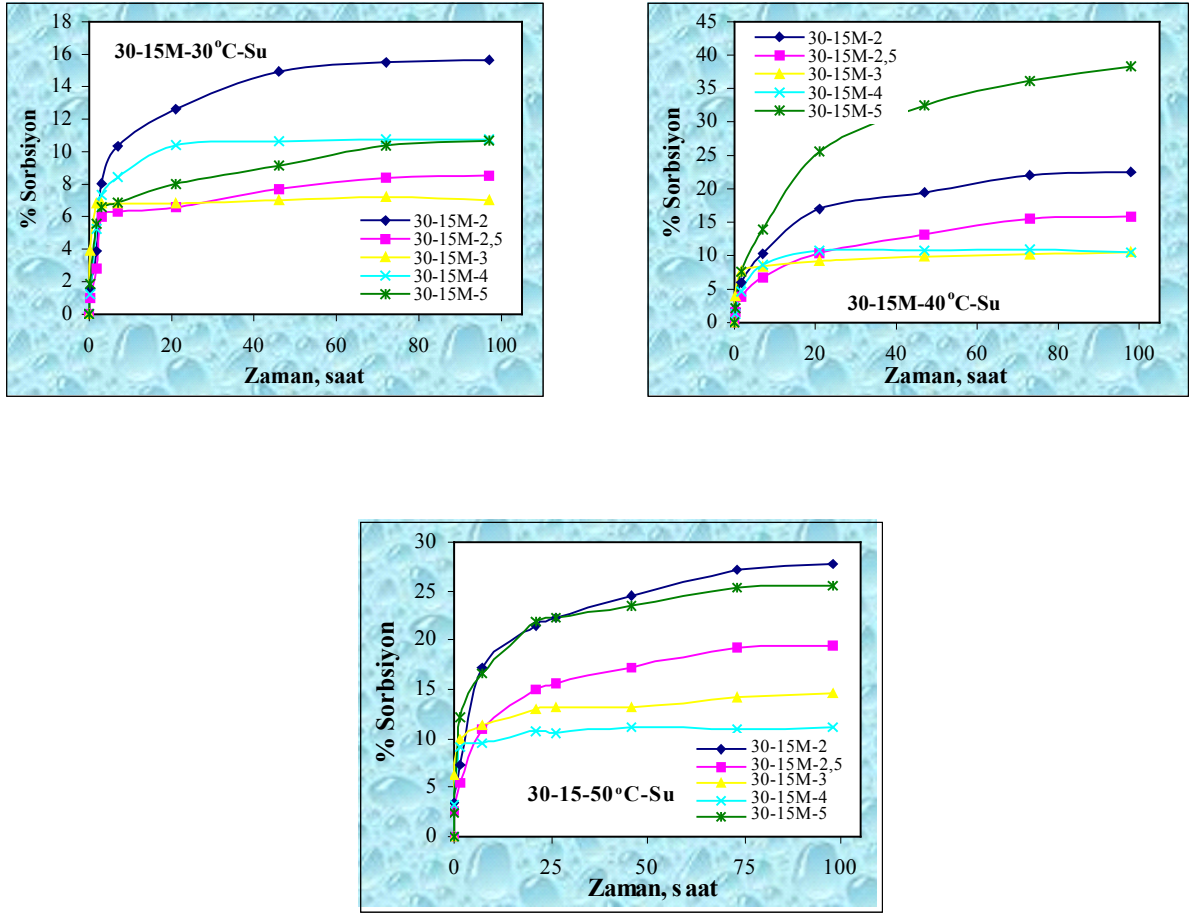
Şekil 5.15 30-6M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

Şekil 5.15’te görüldüğü gibi, 30-6M-5 membranı tüm sıcaklıklarda en düşük su sorbsiyon değerine ulaştığı görülmüştür (30°C’ de % 11,16; 40°C’de % 18,28 ve 50°C’ de % 16,55). 30-6M-2 ise 30°C’ de % 30,33, 50°C’de ise % 45,62 denge su içeriği ile en yüksek su sorbsiyonu davranışı göstermiştir. 30-6M membranlarında da, sorbsiyon değerlerinin % 5 çapraz bağlı membran dışında sıcaklık ile arttığı saptanmıştır.



Şekil 5.16 30-10M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

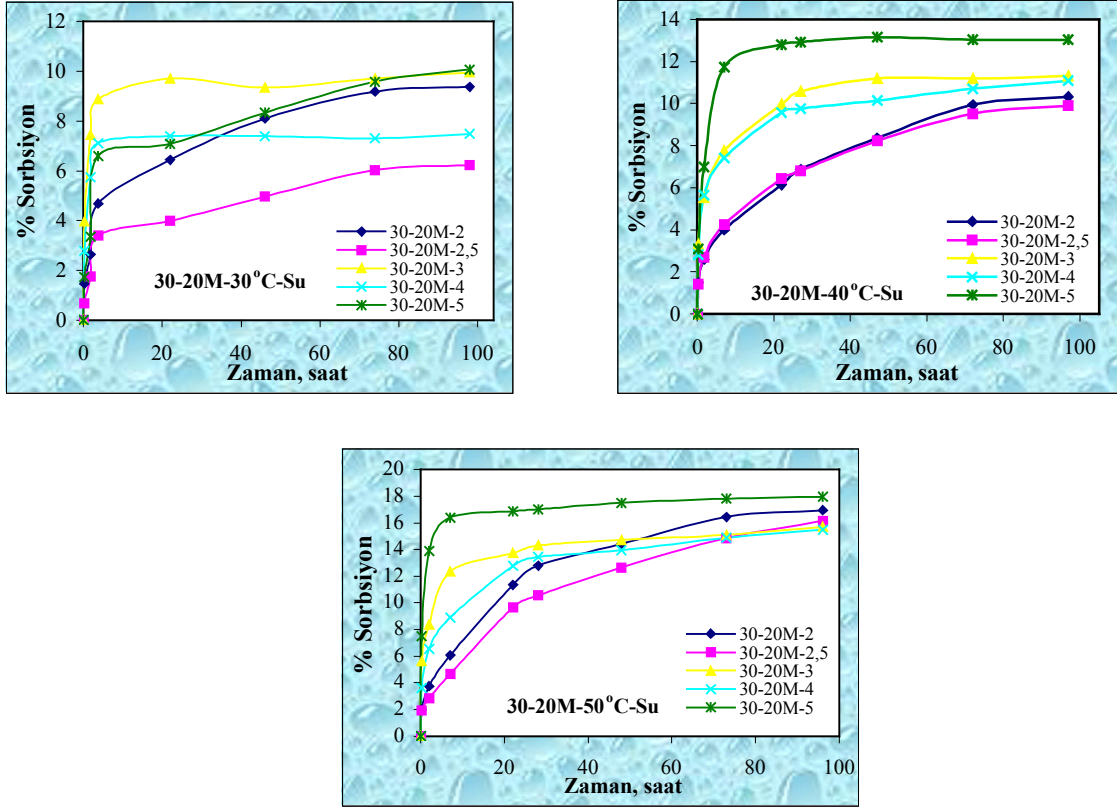
30-10M-5 membranı %10,59 (30°C) ile en düşük su sorbsiyon değerine ulaşırken sıcaklığın artması ile bu değer % 14,73’e (50°C) yükselmiştir (Şekil 5.16). En düşük su içeriğine sahip 30-10M-5 membranı iken 30-10M-2 membranı 50°C’de % 58,14 ile bu grubun en yüksek su içeriğine sahip membranı olarak belirlenmiştir. Bu grup içinde sıcaklığın sorbsiyon değerlerini arttırdığını, çapraz bağ oranının artmasıyla sorbsiyon değerlerinin düzenli olarak azaldığını söyleyebiliriz.



Şekil 5.17 30-15M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

30-15M membran grubunda çapraz bağlanmanın yine sorbsiyon davranışlarını etkilemiş ve su sorbsiyonu değerlerinin orantılı olarak azalmasına neden olmuştur (Şekil 5.17). Ayrıca yine sıcaklığın artması tüm membranlarının su içeriklerinde artışa neden olmaktadır. 30-15M-2 membranlarının denge-su sorbsiyon değeri 30°C’de % 15,64 iken 50°C’ de %27,67’ye yükselmiştir. 30-15M-4 membranları üç sıcaklıktada birbirine çok yakın su içeriğine sahip olmuştur (% 10,76; 10,50; 11,07) ve sıcaklık ile sorbsiyonlarında değişme olmadığı tespit edilmiştir. 30-15M membranlarının 30°C’ de diğer sıcaklıklara oranla daha düşük sorbsiyon değerlerine sahip olduğu görülmüştür.





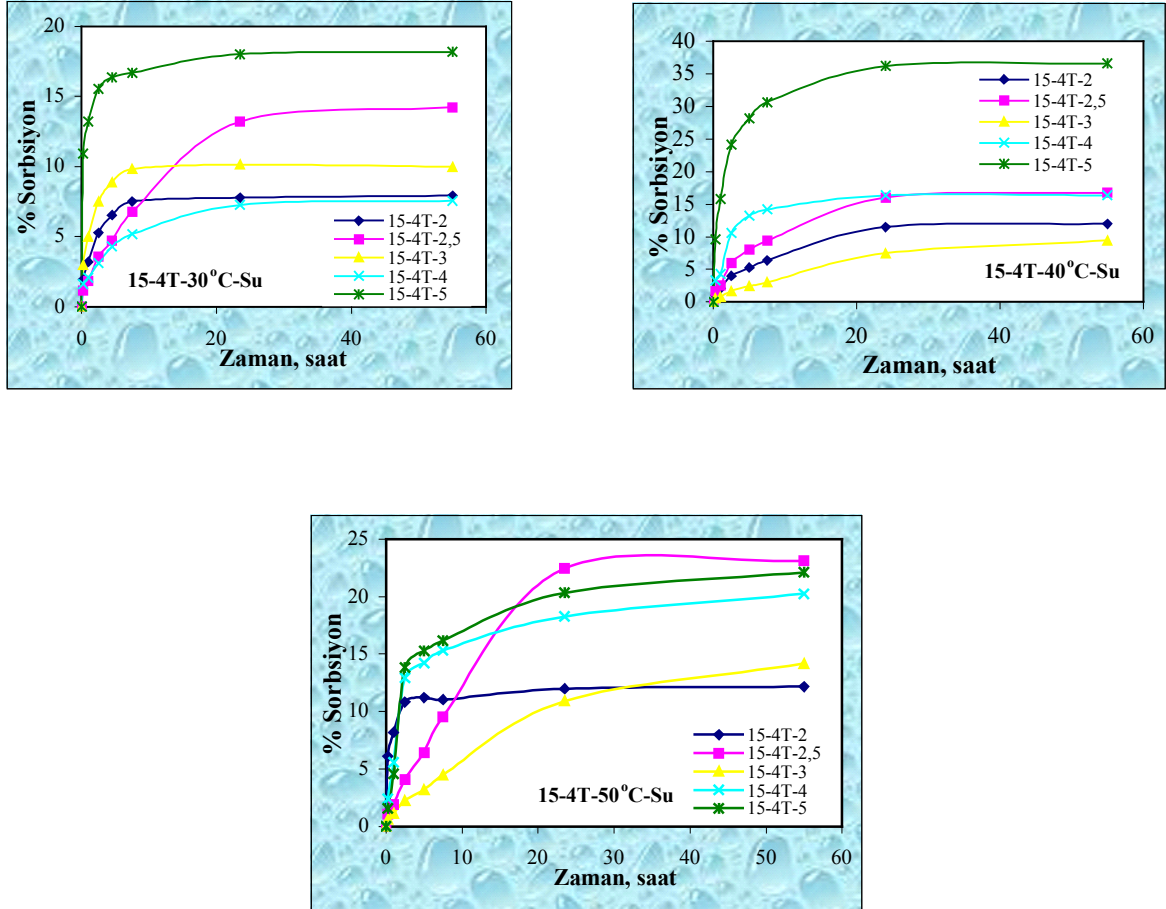
Şekil 5.18 30-20M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

30-20M membranları 30-15M membranlarındada görüldüğü gibi 30-4M; 30-6M; 30-10M membranlarına oranla daha düşük su sorbsiyon değerleri göstermiştir. 30-20M membranlarının 30°C’de diğer sıcaklıklara göre daha az denge su sorbsiyonuna ulaştıkları belirlenmiştir ve % 6,23 ile 30-20M-2,5 membranı en az su içeriğine sahiptir.

% 30 PUMAI oranı ile hazırlanan TDI veya MDI hard segment içerikli membranların su sorbsiyon deneyleri sonucunda; tüm membranlarda sıcaklık artışı ile denge su içeriklerinin arttığı, MDI içerikli membranların TDI içerikli membranlara göre daha yüksek su sorbsiyon değerine sahip olduğu ve genel olarak çapraz bağlanma oranının artmasının sorbsiyon kapasitesini azalttığı görülmektedir. MDI içerikli membranlarda soft segment PEG molekül ağırlığının artması ile su sorbsiyon değerlerinin düştüğü (özellikle PEG 1500 ve PEG 2000 içeren membranlarda) tespit edilmiştir. TDI içerikli membranlarda da benzer durum söz konusudur ve su sorbsiyon değerlerine PEG 400 - PEG 2000 aralığında bakıldığında, membranların su sorbsiyon değerleri PEG 1000 içerikli membranlarda en yüksek değere ulaşırken, PEG 2000 içerikli membranlarda düşerek PEG 400 içerikli membranlara yakın değerlere ulaştığı görülmektedir.

### 5.8 % 15 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Su İçindeki Sorbsiyon Davranışları

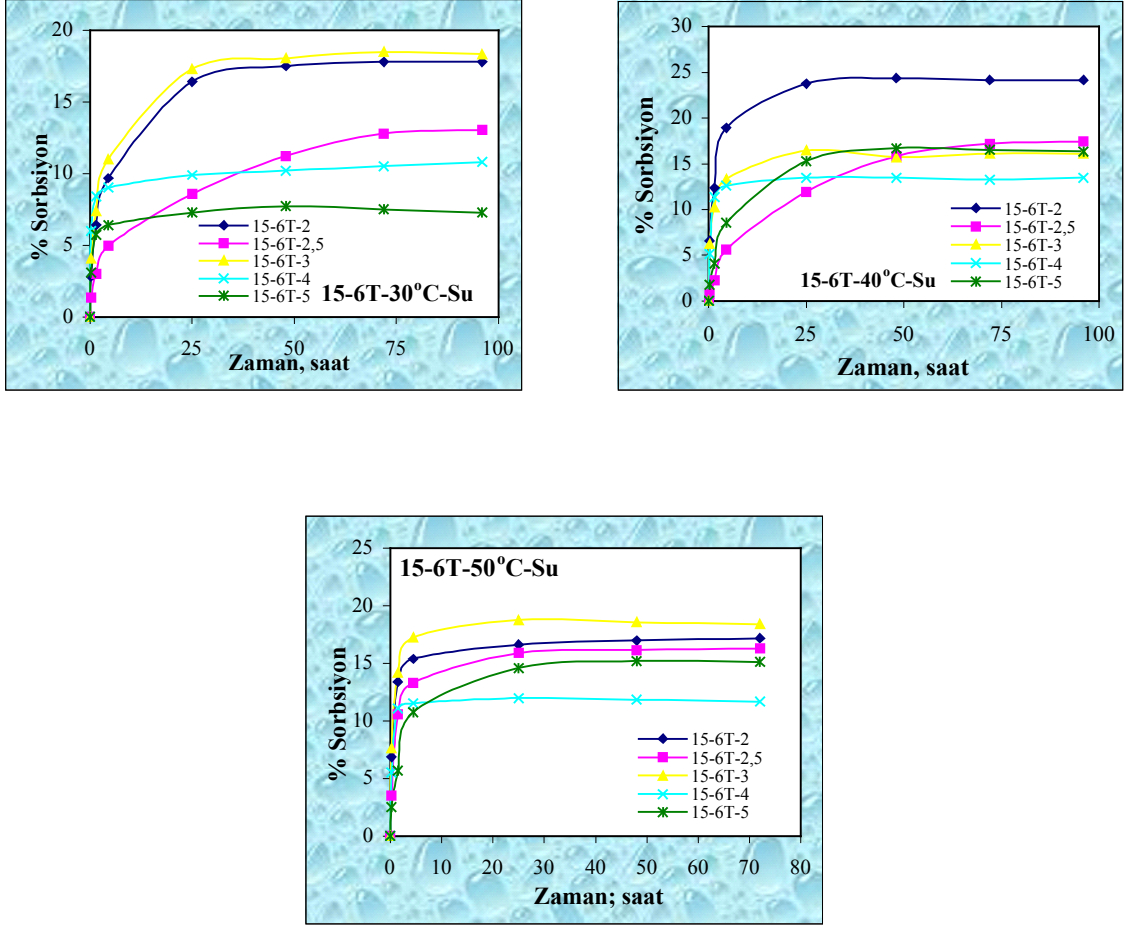
% 15 PUMAI içerikli TDI ve MDI içerikli membranların su sorbsiyon davranışları 30, 40, 50°C’ de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.19 15-4T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

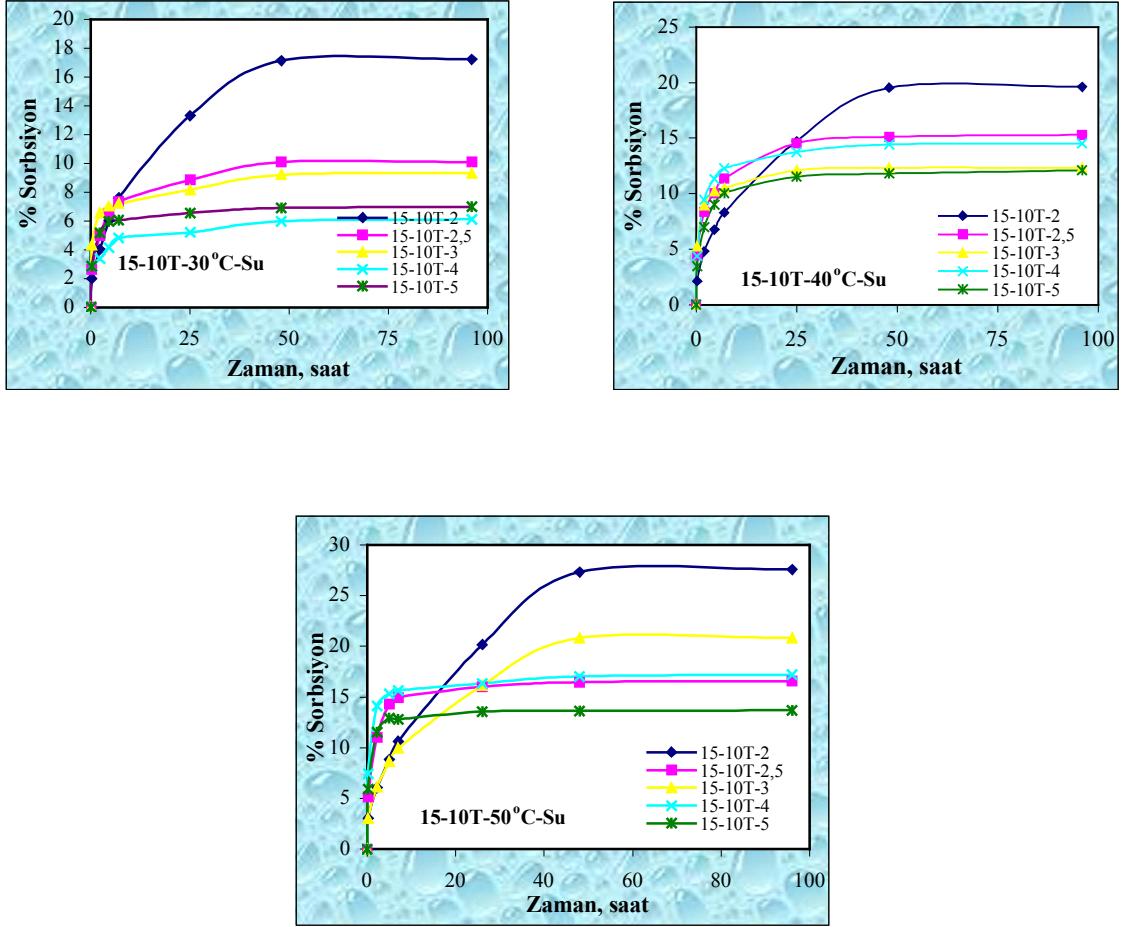
% 15 PUMAI ile hazırlanan 15-4T membranlarının Şekil 5.19’da gösterilen denge su sorbsiyon sonuçlarına bakıldığında sıcaklık artışının bu membranlarında su sorbsiyon değerlerini arttırdığı görülmektedir. 30 ve 40°C’de % 3 çapraz bağlanma oranındaki 15-4T-3 membranları % 7,56 ve % 16,36 denge su sorbsiyonu değerlerine ulaşmıştır ve bu değerler bu grubun en düşük su sorbsiyon değerleridir.





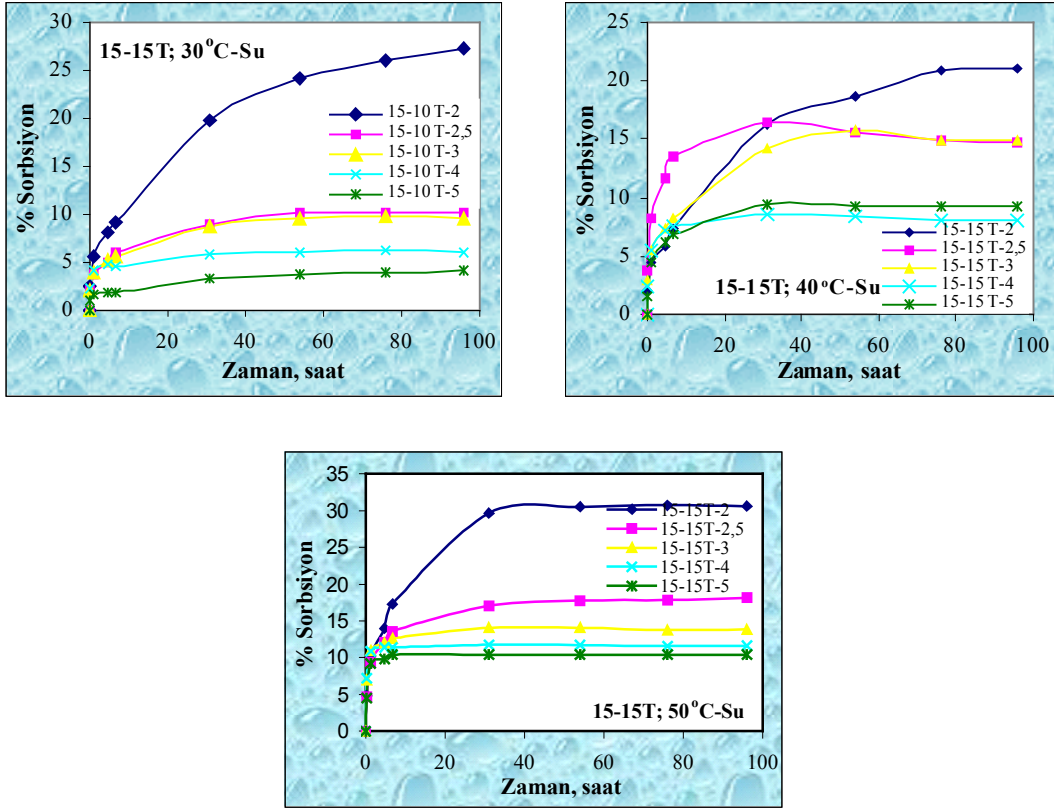
Şekil 5.20 15-6T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

15-6T membranlarında, sıcaklık artışının membranların sorbsiyon davranışını etkilemediği belirlenmiştir (Şekil 5.20). 15-6T-5 membranı en düşük oranda denge su içeriği değerine ulaşmıştır (30°C’ de % 7,28). 40° C’de ise membranlar en yüksek sorbsiyon değerlerine ulaşmıştır.

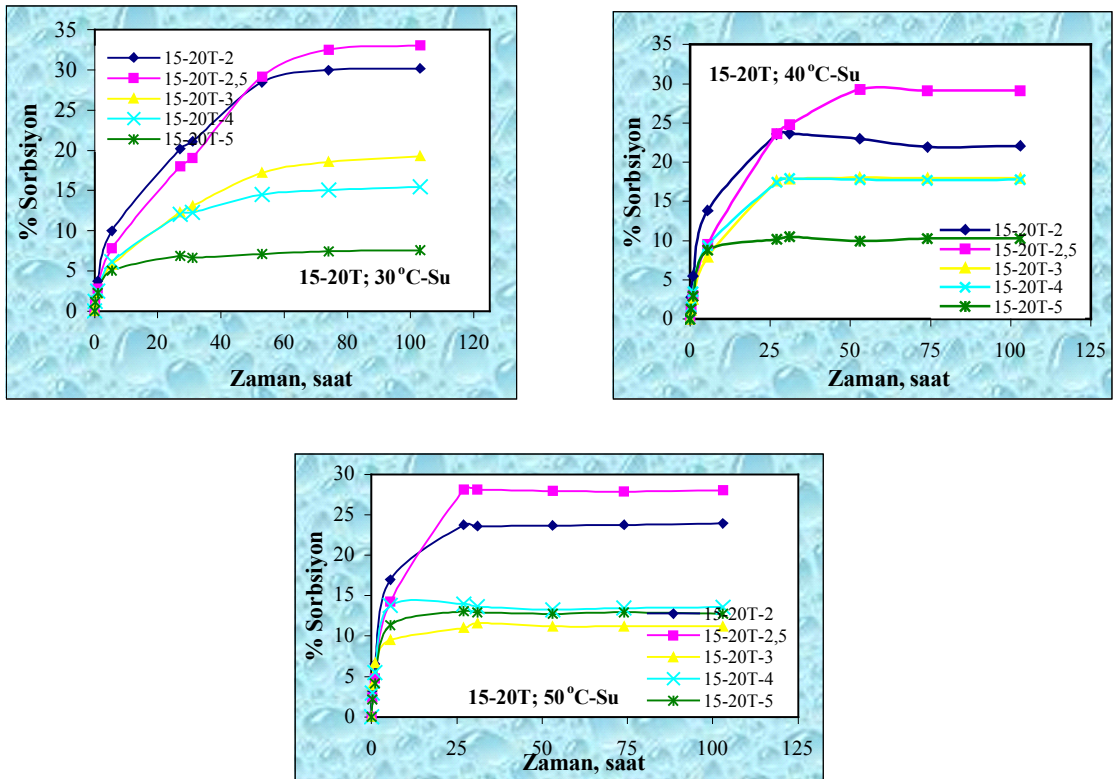


Şekil 5.21 15-10T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

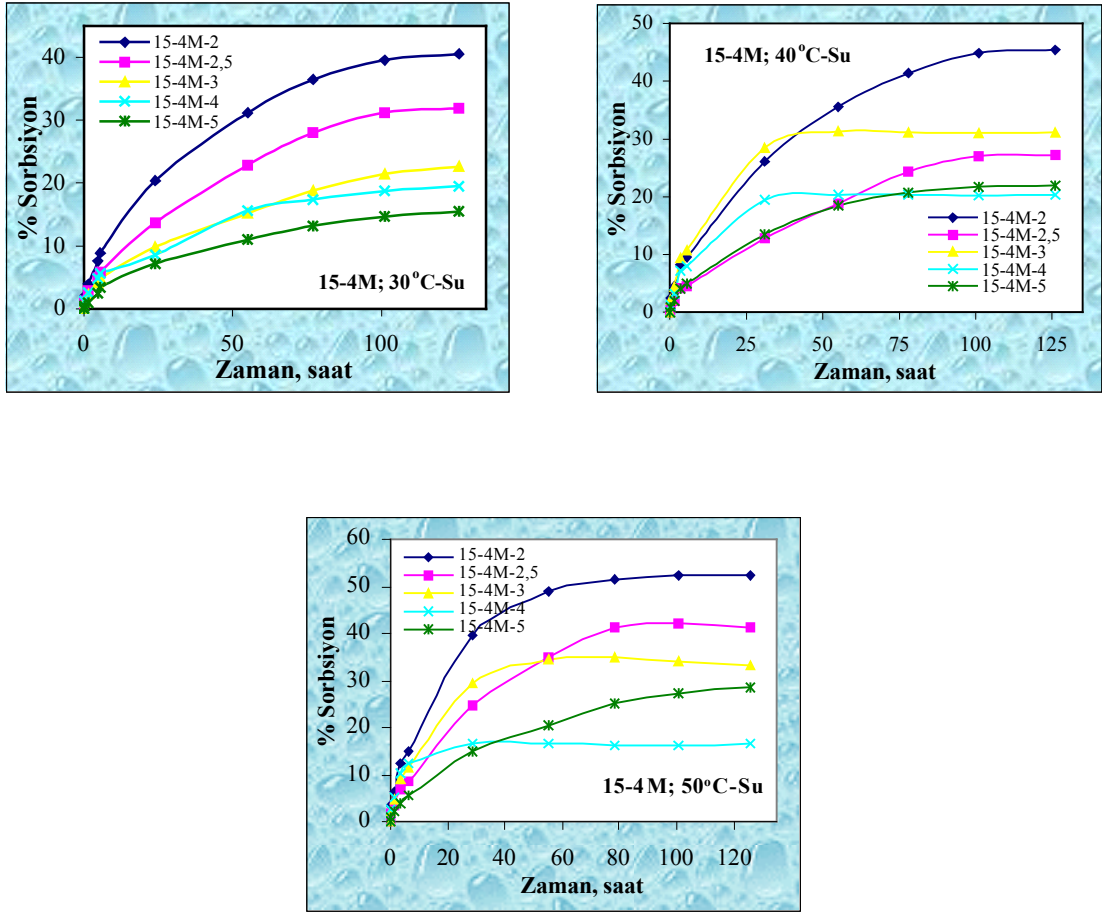
PEG 1000 soft segment içerikli 15-10T membranlarının düzenli olarak sıcaklık artışı ile denge su sorbsiyonlarının arttığı fakat artan çapraz bağlanma oranı ile sorbsiyon değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 5.21). 30°C’de 15-10T-2 membranının denge su içeriği % 17,23 iken aynı sıcaklıkta 15-10T-5 için bu değer % 6,99’ dur.



Şekil 5.22 15-15T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

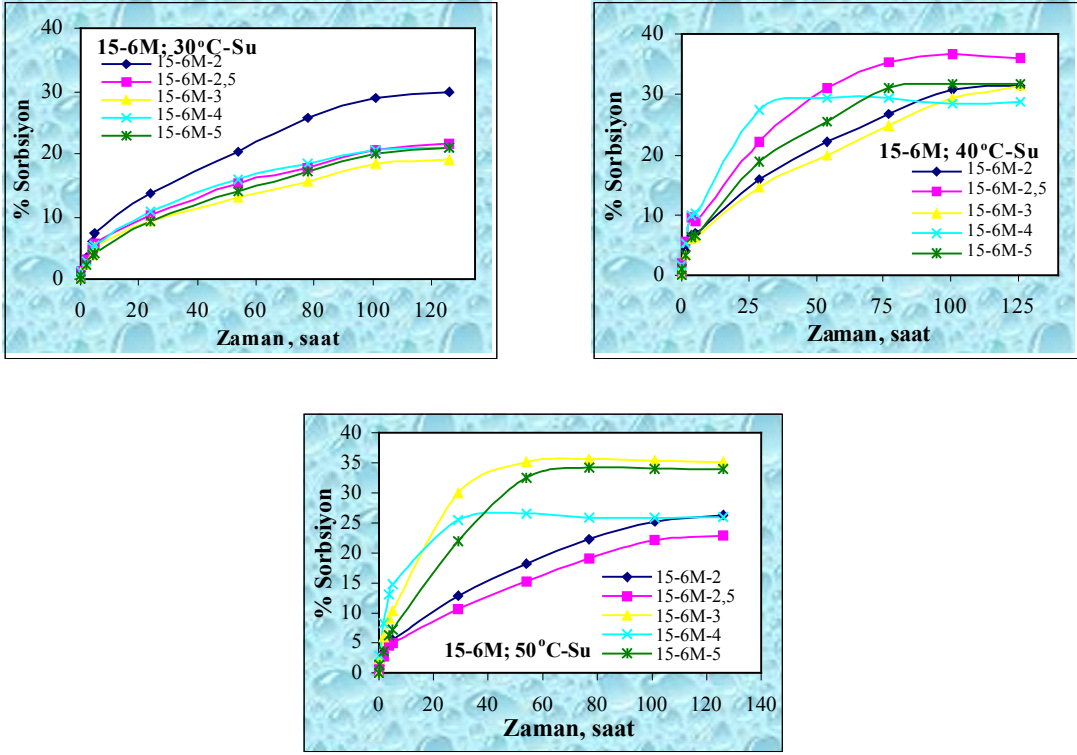


Şekil 5.23 15-20T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları

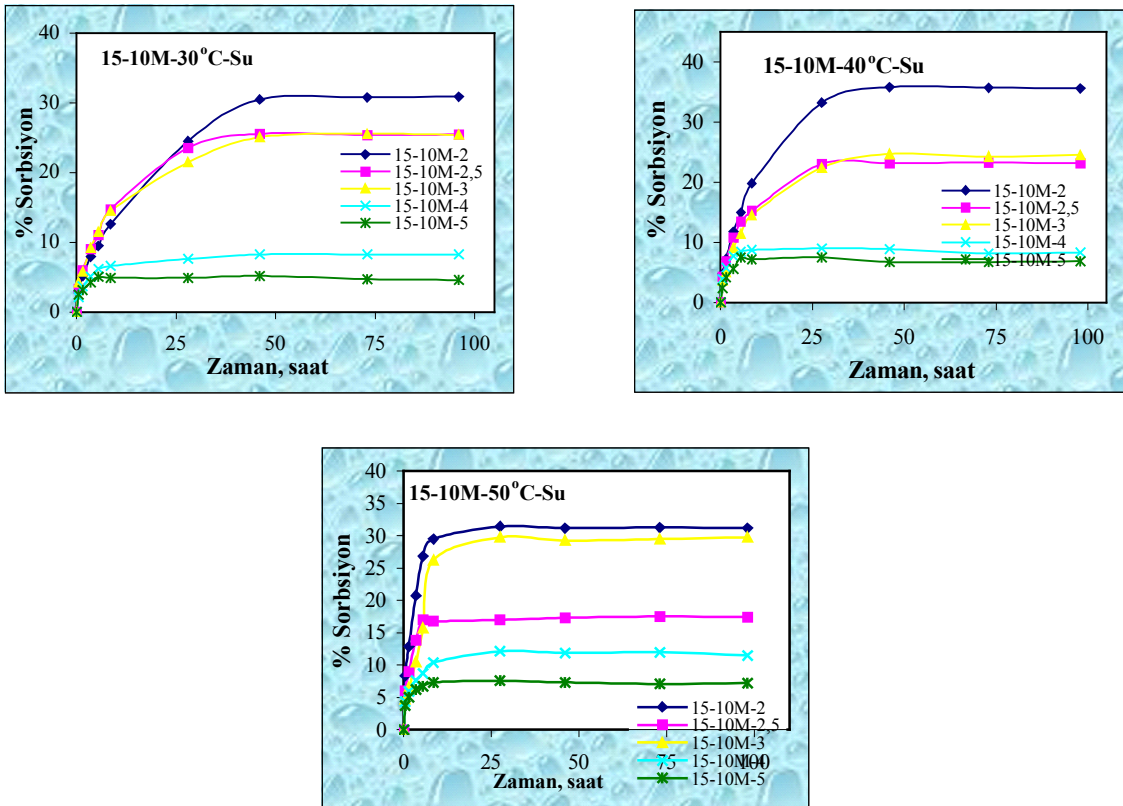


Şekil 5.24 15-4M membranlarının 30, 40, 50°C'de denge su sorbsiyonları.

MDI içerikli 15-4M membranlarının yüksek su içeriğine sahip oldukları görülmektedir. En düşük su sorbsiyonu 15-4M-5 membranının % 15,49 değeridir ve yine sıcaklık ve çapraz bağlayıcı miktarı diğer membran gruplarında olduğu gibidir.

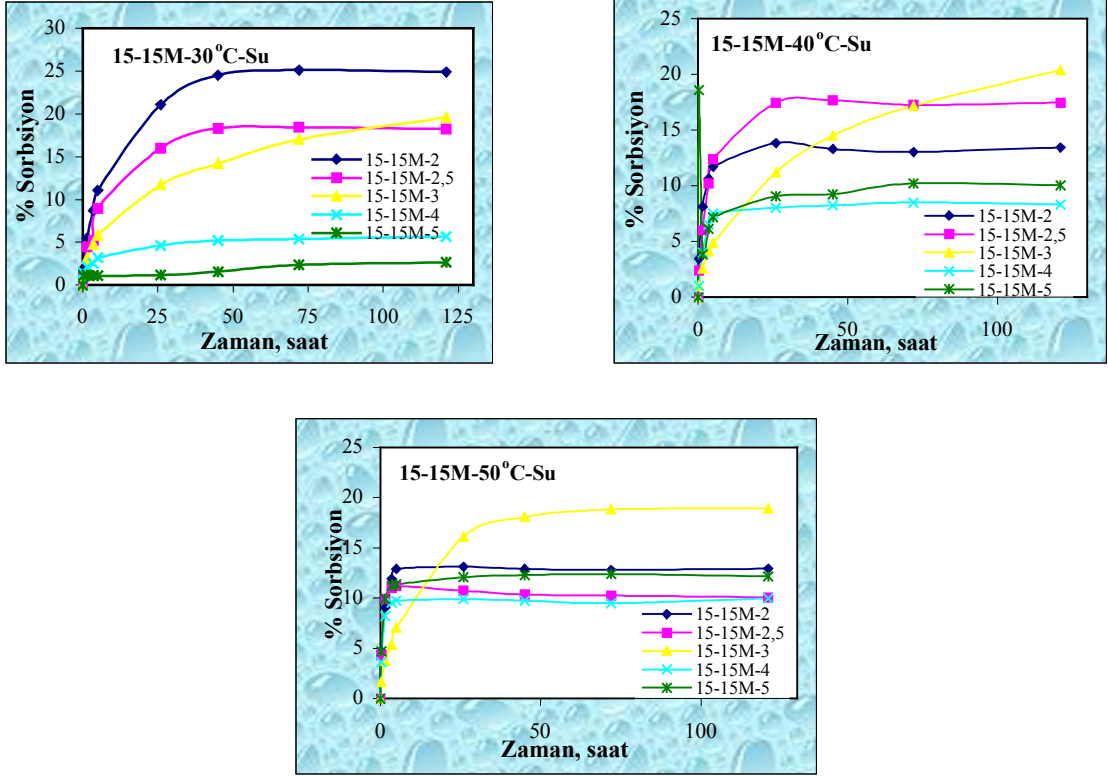


Şekil 5.25 15-6M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

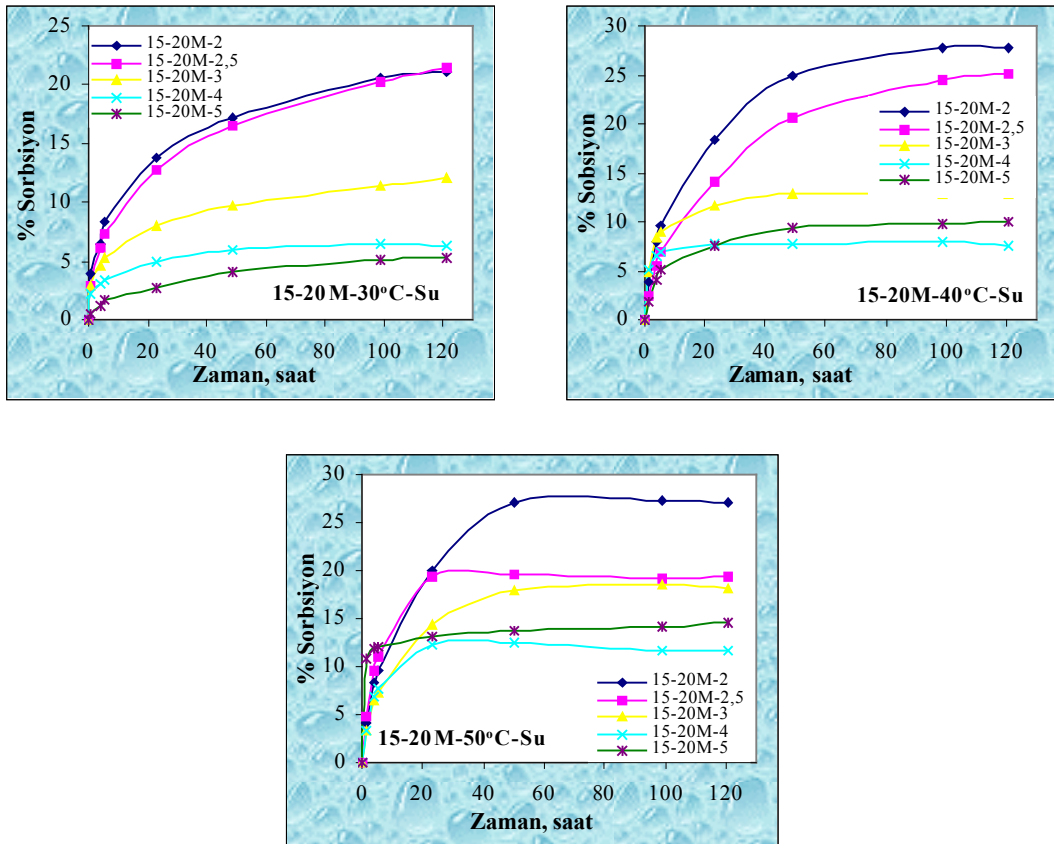


Şekil 5.26 15-10M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.





Şekil 5.27 15-15M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

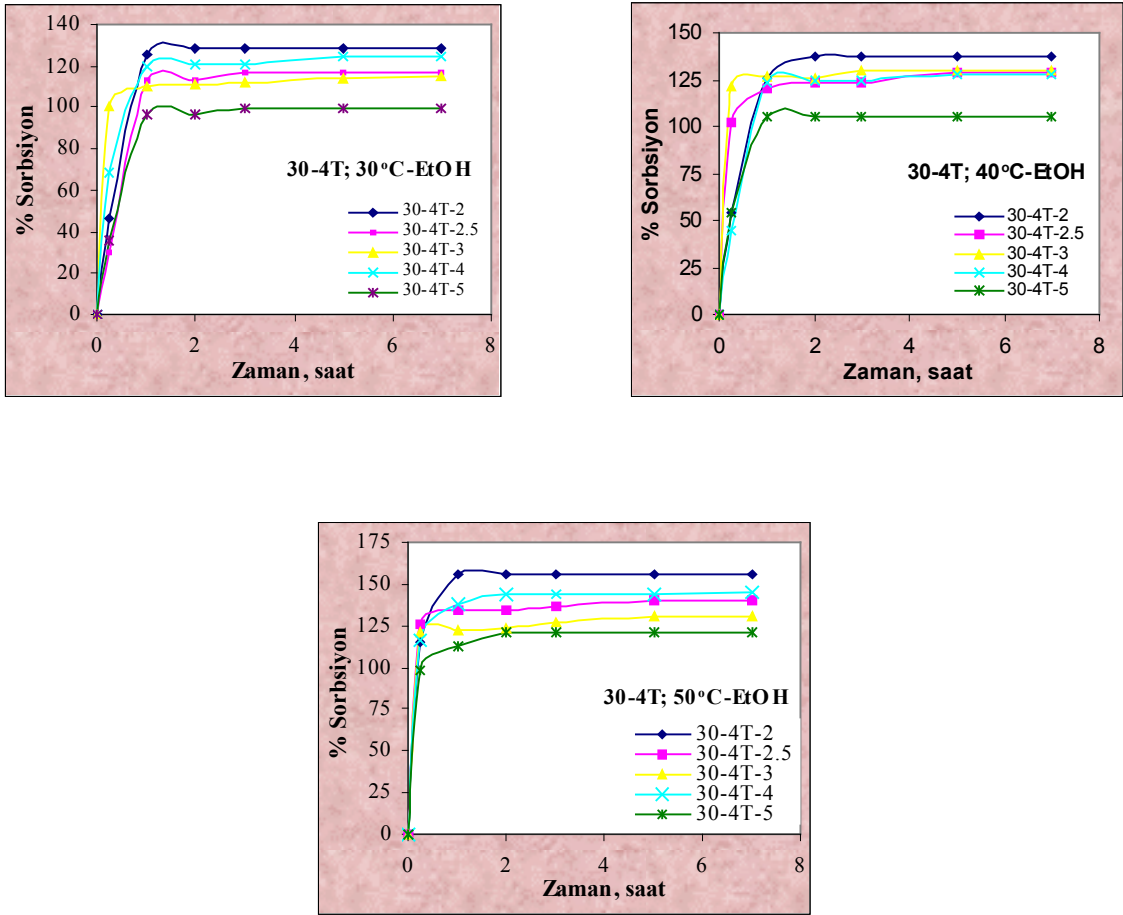


Şekil 5.28 15-20M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge su sorbsiyonları.

% 15 PUMAI ile hazırlanan MDI ve TDI içerikli membranların su sorbsiyonları kıyaslanacak olursa; MDI içerikli membranların TDI içeriklilere göre daha fazla denge su sorbsiyon değerlerine sahip oldukları görölmüştür. Bunun, üretan ünitelerinin bağlı olduğu diizosiyanat yapısındaki farklılıklarının meydana getirdiği bir etkileşim olduğu düşünölmektedir. Membran yapısındaki PEG molekül ağırlılığının artması, TDI içerikli olanların su sorbsiyonunu yükselttiği fakat MDI içerikli olanlarda tam tersi bir durum oluşturduğu ortaya çıkmaktadır.

### 5.9 % 30 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Etil Alkol İçinde Sorbsiyon Davranışları

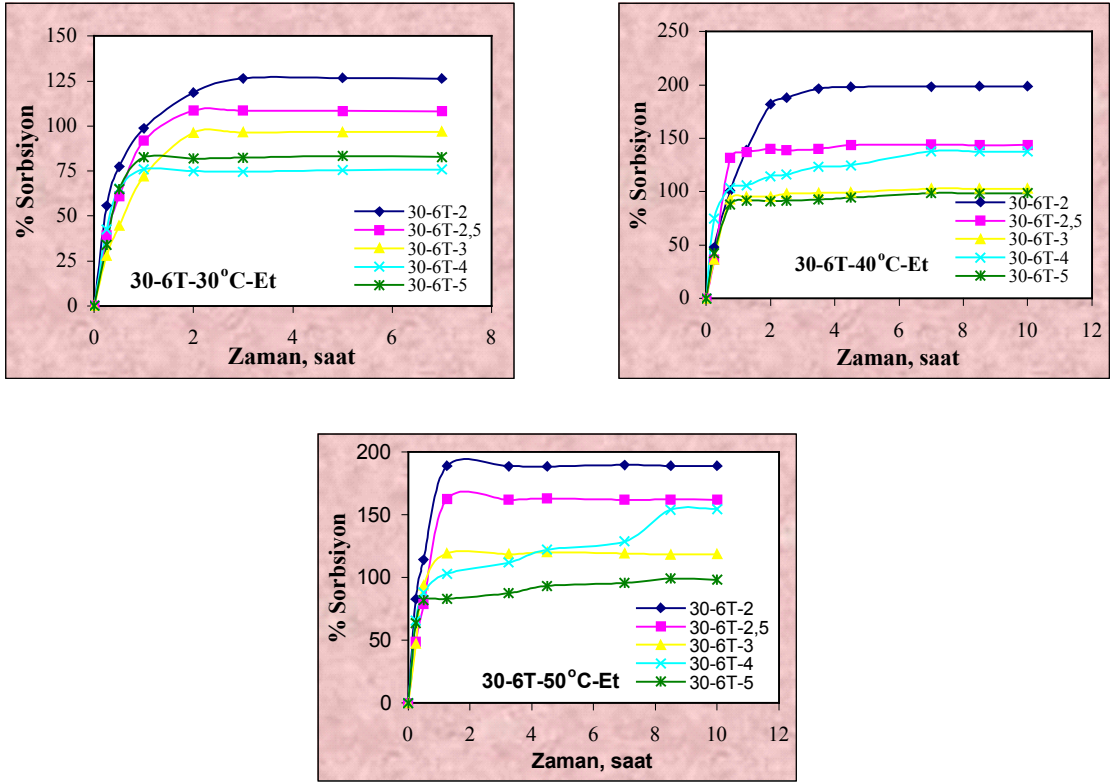
PUA membranlarının etil alkol içinde gerçekleştirilen sorbsiyonları iki farklı PUMAI oranında incelenmiştir. Sorbsiyon çalışma sıcaklığı 30, 40, 50°C'dir. % 30 PUMAI ve TDI içerikli PUA membranlarının sorbsiyon sonuçları Şekil 5.29, 5.30, 5.31, 5.32 ve 5.33'te gösterilmiştir.



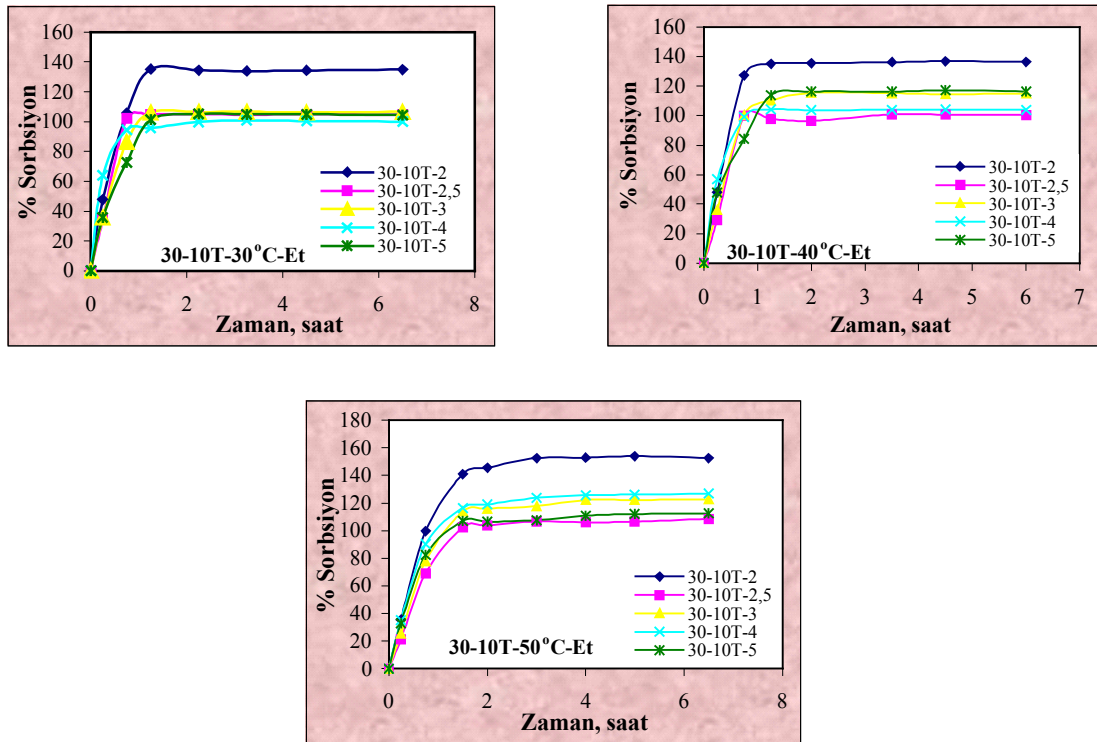
Şekil 5.29 30-4T membranlarının 30, 40, 50°C'de etil alkol sorbsiyon davranışı.

30-4T membranlarının denge etilalkol sorbsiyon değerleri, sıcaklık artışı ile yükselmiştir. Çapraz bağlayıcı oranının artmasıyla sorbsiyon değerlerinin azaldığı görülmüştür. 30-4T-5 membranının denge sorbsiyon değeri 30°C'de % 99,64 iken 50°C'de % 121,23'tür. 30-4T-2 membranı ise % 128,45 denge sorbsiyon değerine ulaşmıştır.

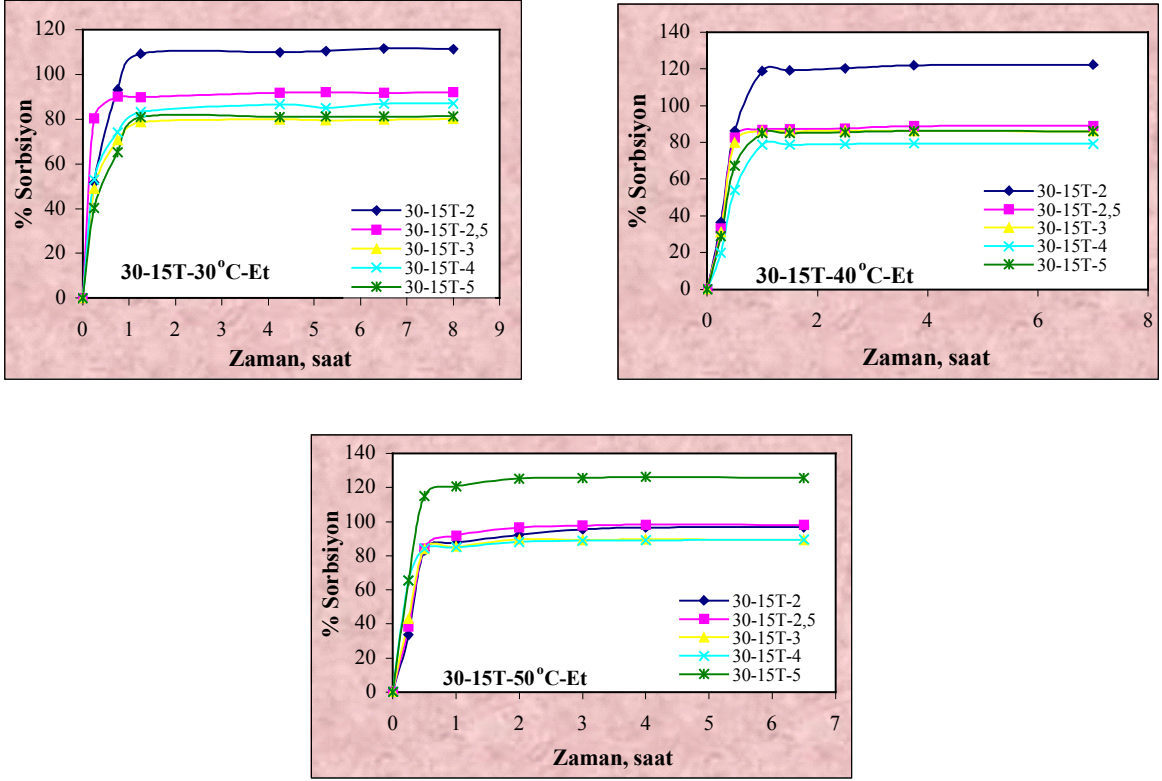




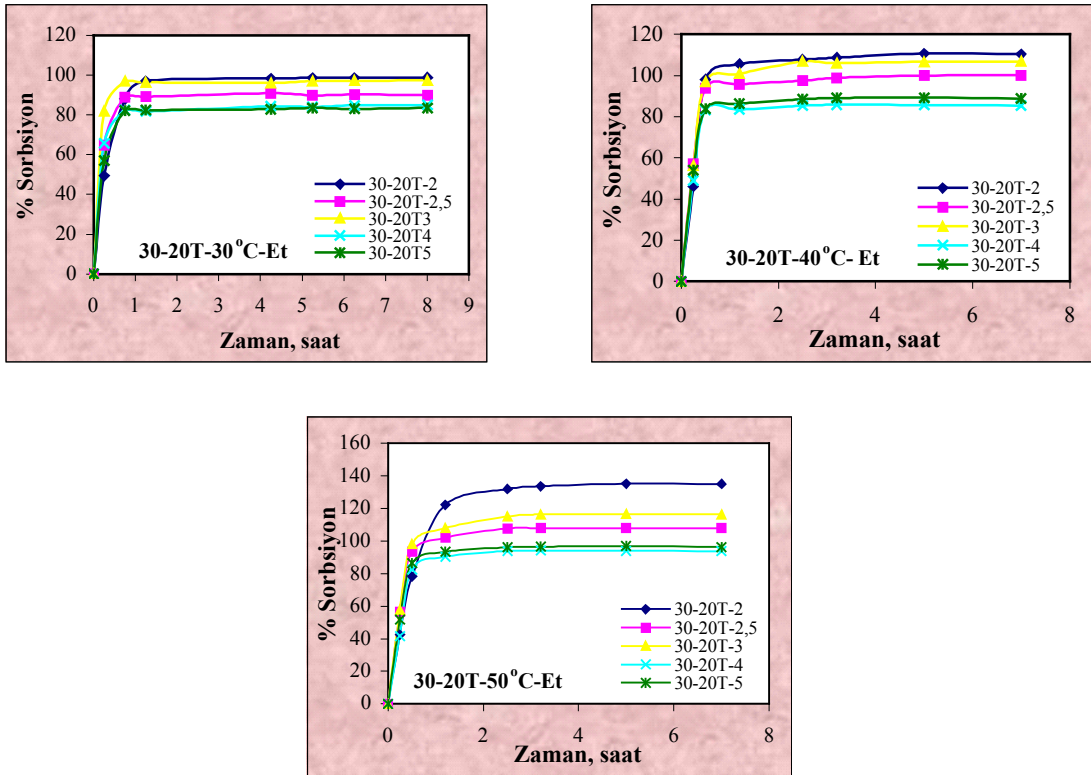
Şekil 5.30 30-6T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge etil alkol sorbsiyonu.



Şekil 5.31 30-10T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge etil alkol sorbsiyonu.

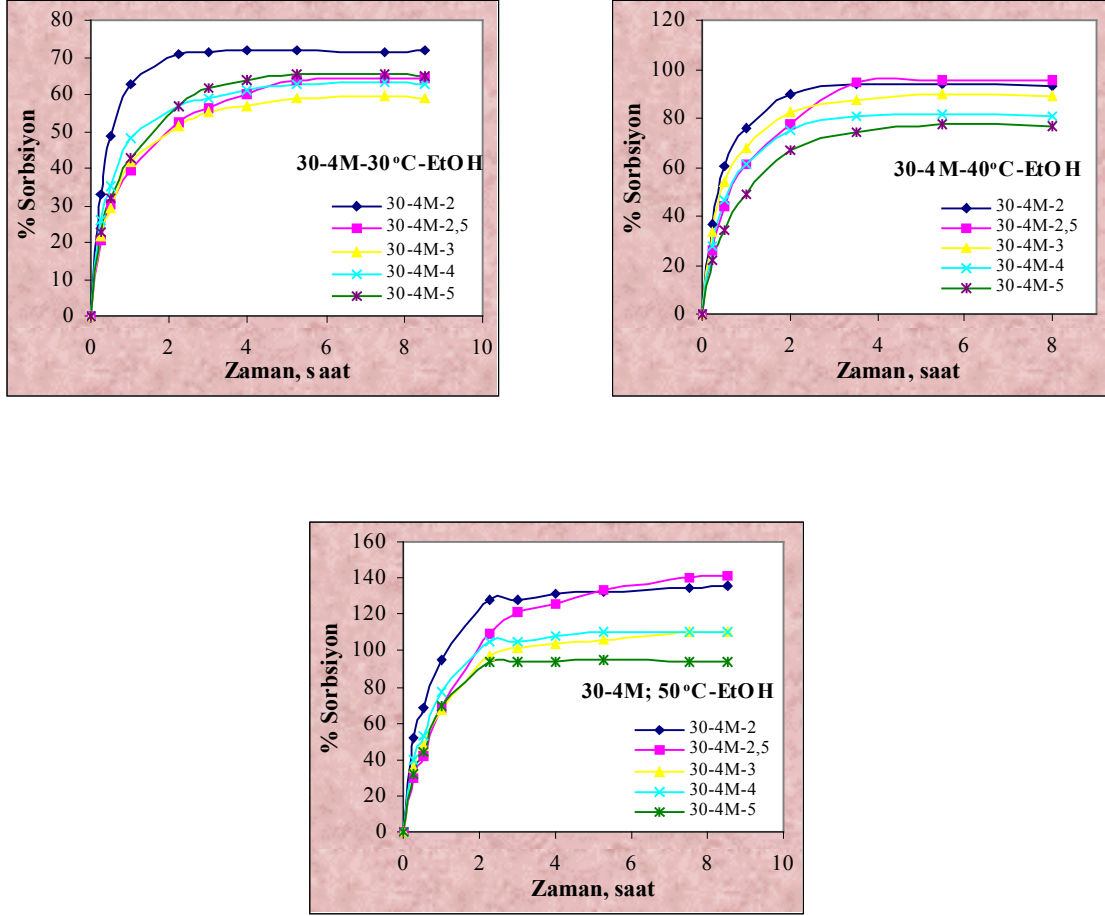


Şekil 5.32 30-15T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge etil alkol sorbsiyonu.



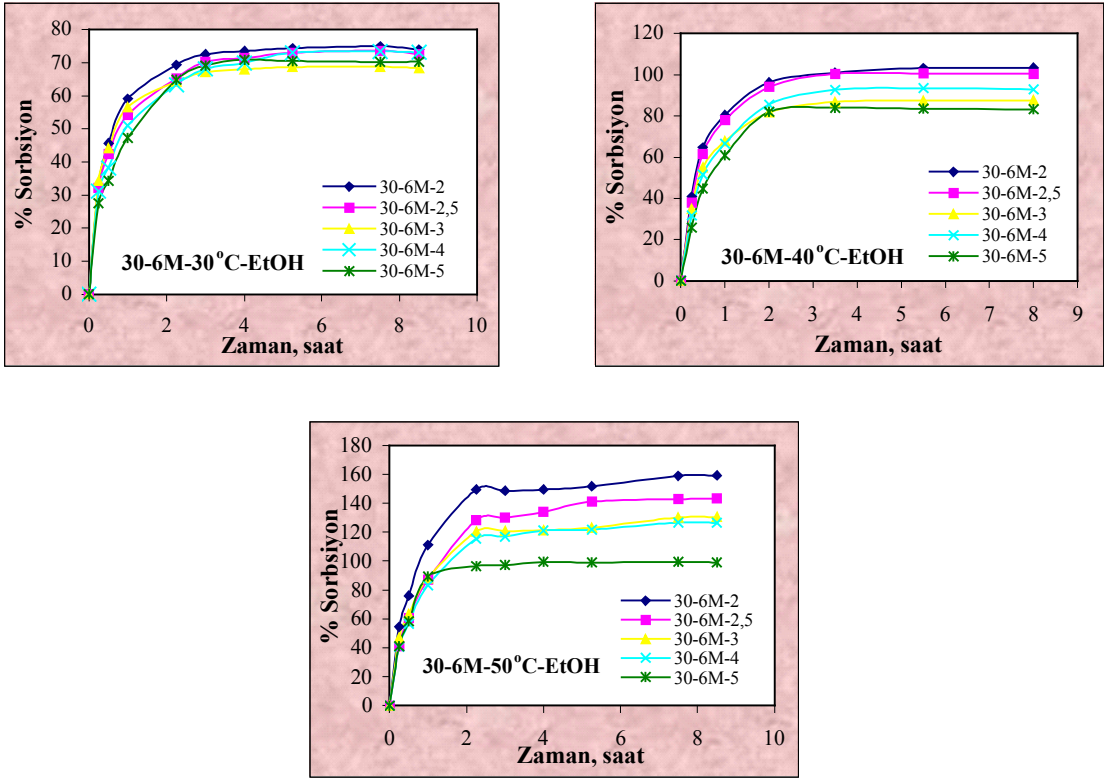
Şekil 5.33 30-20T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge etil alkol sorbsiyonu.

% 30 PUMAI ve MDI içerikli PUA membranlarının sorbsiyon sonuçları Şekil 5.34, 5.35, 5.36, 5.37 ve 5.38’de verimiştir.

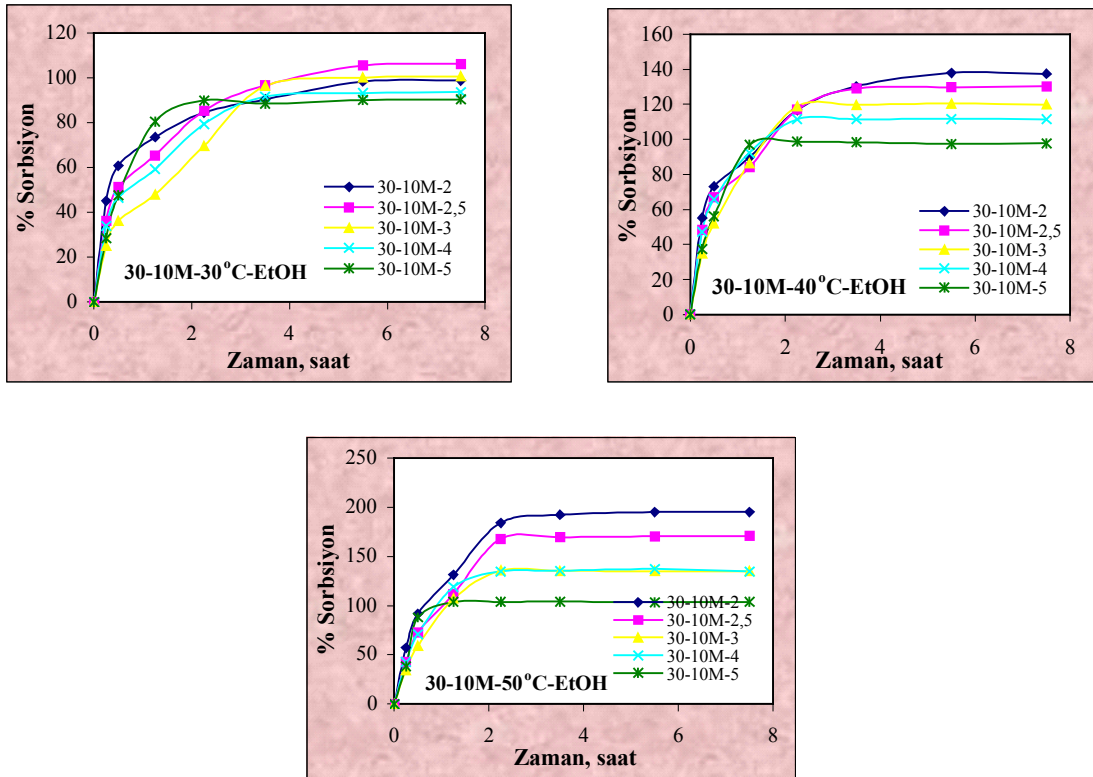


Şekil 5.34 30-4M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.

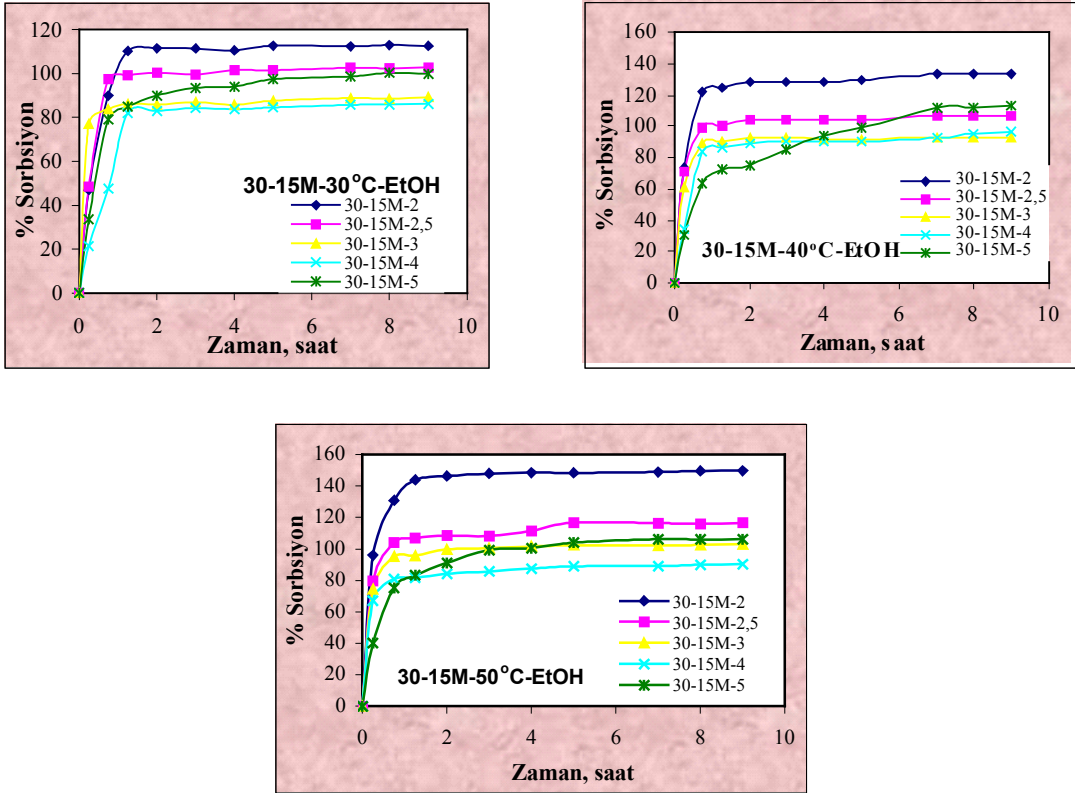
30-4M membranlarının etil alkol denge sorbsiyon değerlerin de diğerlerinde olduğu gibi sıcaklık ve çapraz bağlayıcı oranı ile değişiklik görülmüştür. Sıcaklık artışı denge etil alkol içeriklerinin artmasına, çapraz bağlayıcı oranının artması ise bu değerleri düşürmüştür. 30-4T membranları ile karşılaştırıldığında 30-4M membranlarının denge etil alkol içeriklerinin düştüğü görülmüştür. 30-4T-5’in 30°C’deki sorbsiyon değeri 99,64 olmasına karşılık 30-4M’in bu sıcaklıktaki sorbsiyonu % 64,80 değerindedir. Buna göre, PUMAI’deki MDI içeriğinin denge etil alkol sorbsiyon değerinin düşmesine sebep olduğu görülmektedir. Bir başka deyişle PUMAI’deki ürean ünitelerinin bağlı olduğu diizosyanat yapısının değişmesi membran sorbsiyon değerlerini azaltmaktadır.



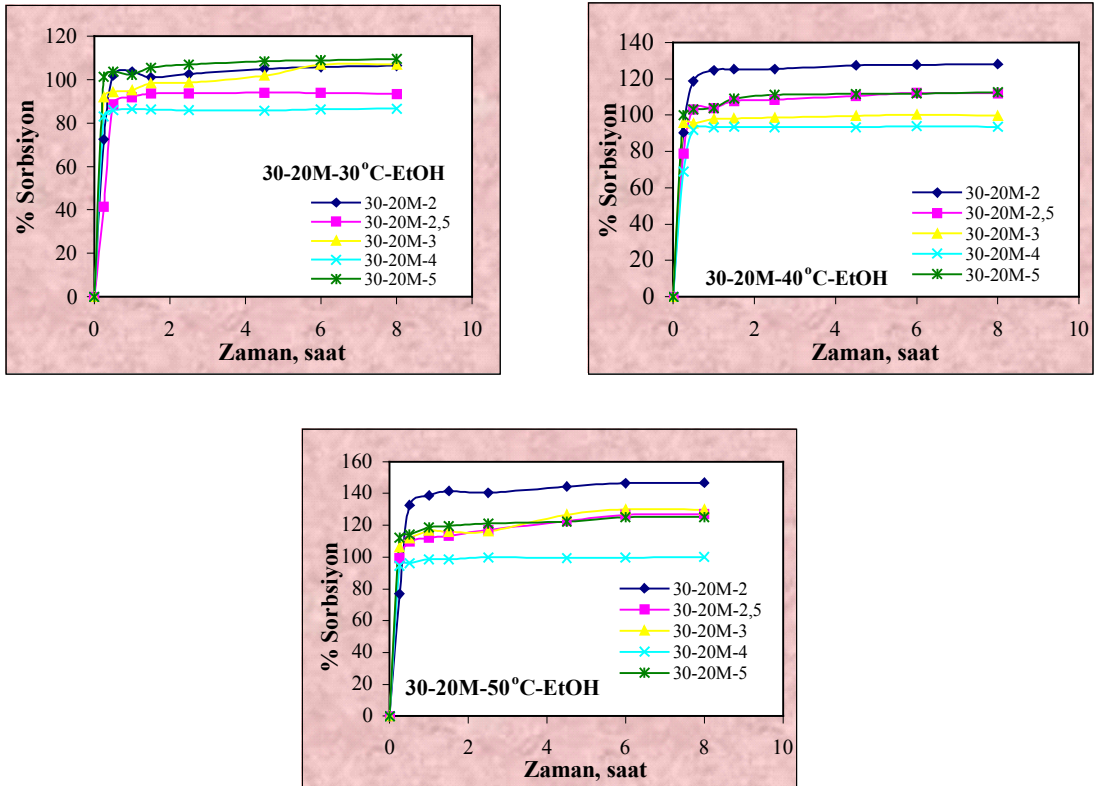
Şekil 5.35 30-6M membranlarının 30, 40, 50°C'de denge etil alkol sorbsiyonu.



Şekil 5.36 30-10M membranlarının 30, 40, 50°C'de denge etil alkol sorbsiyonu.



Şekil 5.37 30-15M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyon.

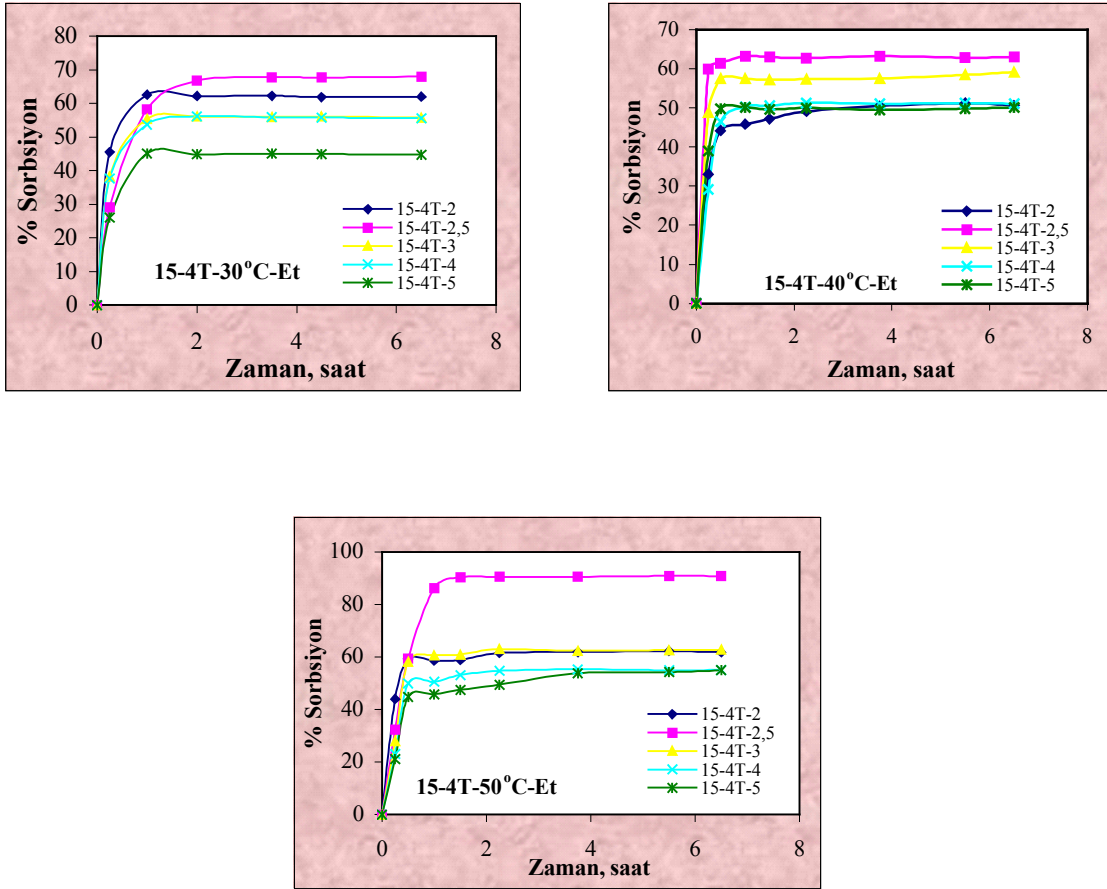


Şekil 5.38 30-20M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.



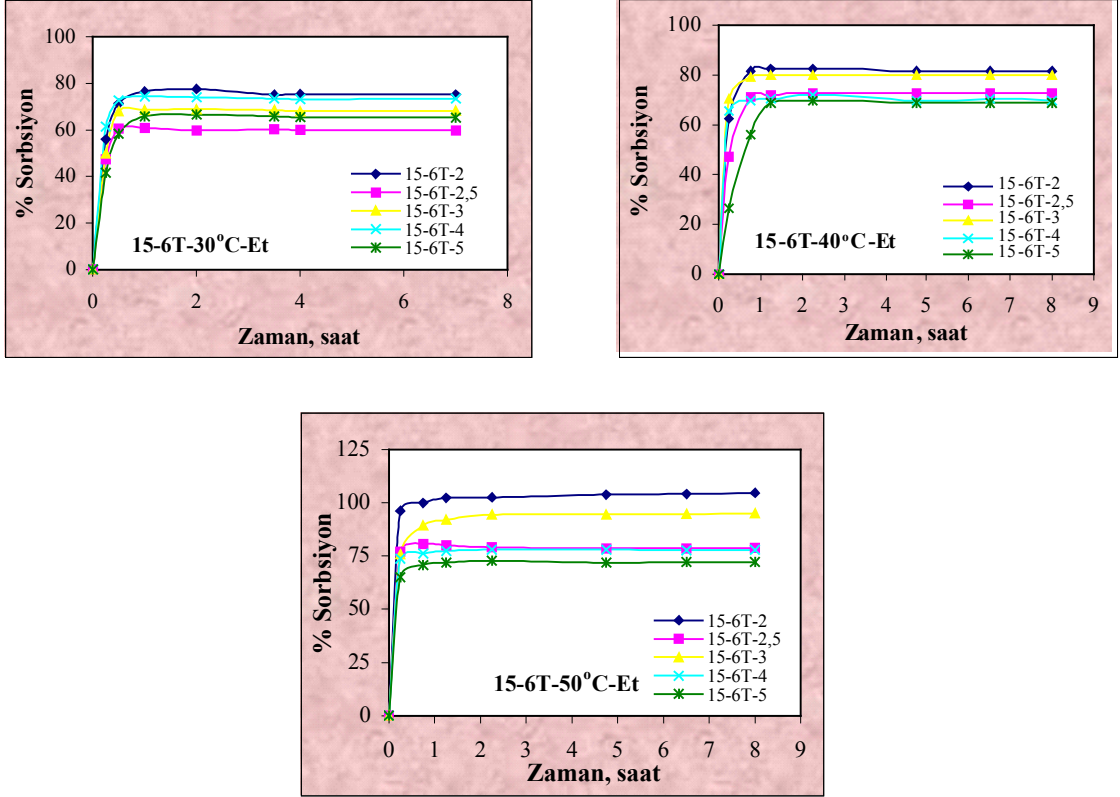
### 5.10 % 15 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Etil Alkol İçinde Sorbsiyon Davranışları

% 15 PUMAI ve TDI içerikli PUA membranlarının sorbsiyon sonuçları Şekil 5.39, 5.40, 5.41, 5.42 ve 5.43'te gösterilmiştir.

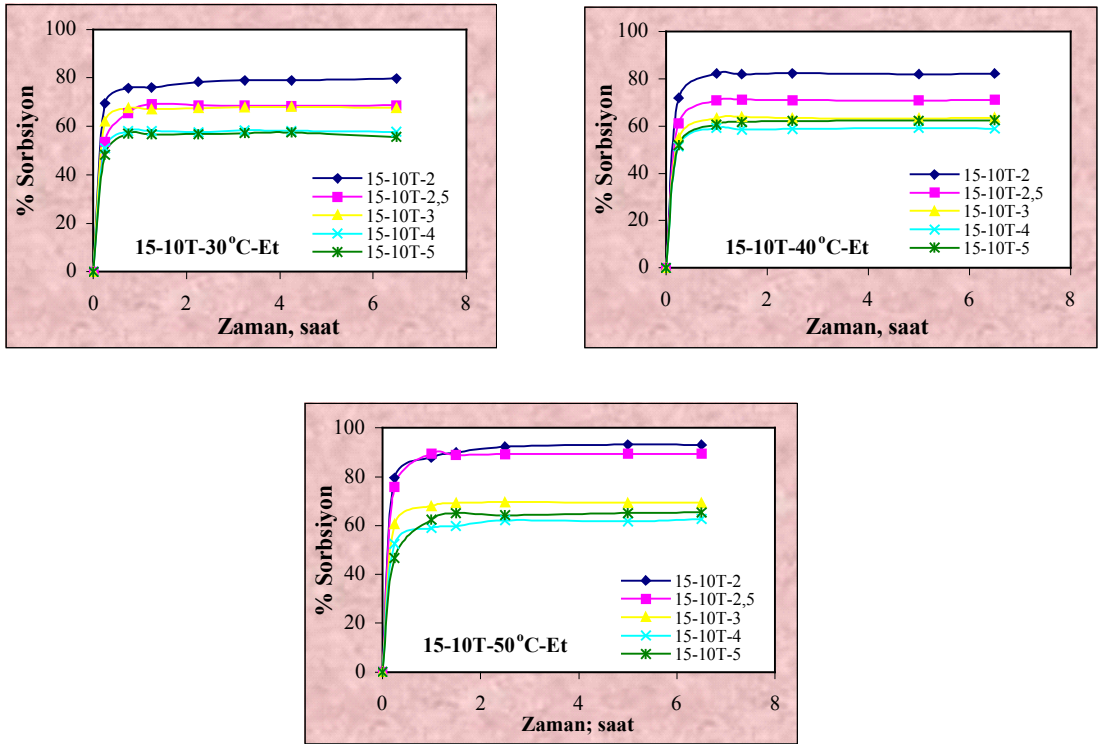


Şekil 5.39 15-4T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge etil alkol sorbsiyonu.

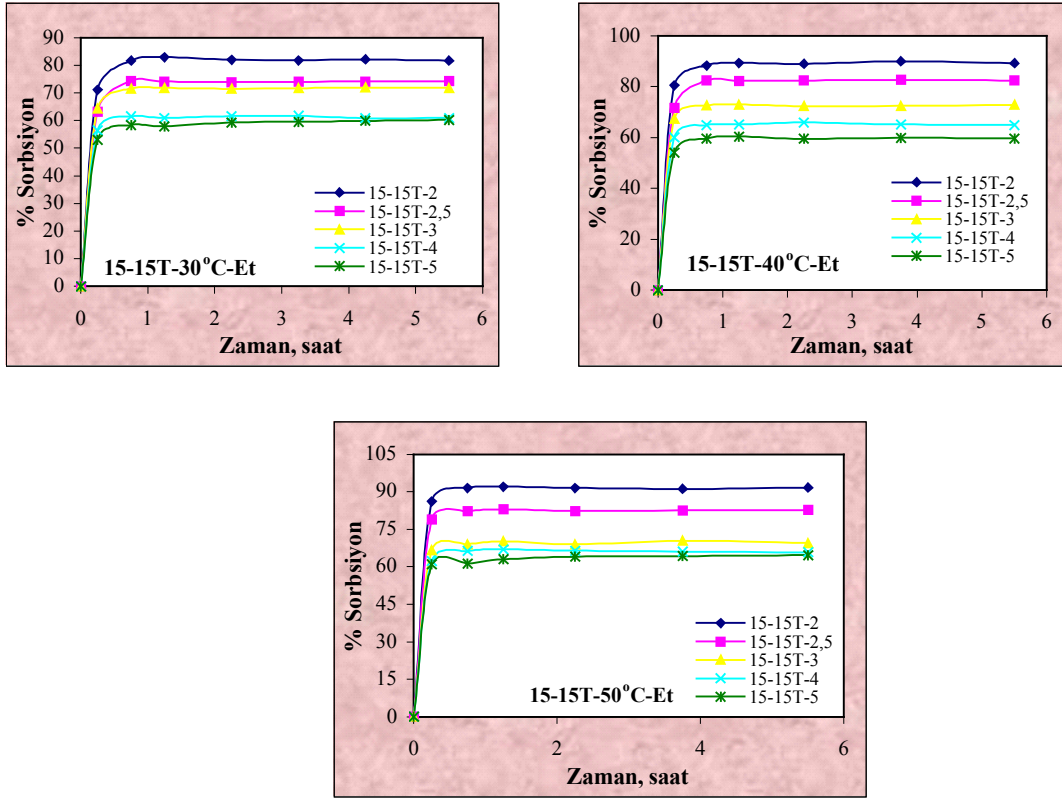
15-4T membranlarında sıcaklığın, etil alkol denge sorbsiyonlarını belirgin şekilde artırıcı bir faktör olduğu görülmektedir. Çapraz bağlayıcı miktarının artması yine membran sorbsiyonlarını düşürmüştür. Ayrıca, % 30 PUMAI oranı ile hazırlanan membranlarla karşılaştırıldıklarında, 15-T membranlarının sorbsiyon değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, PUMAI konsantrasyonundaki azalmanın sorbsiyon değerlerinin düşmesine sebep olduğu şeklinde açıklanabilir.



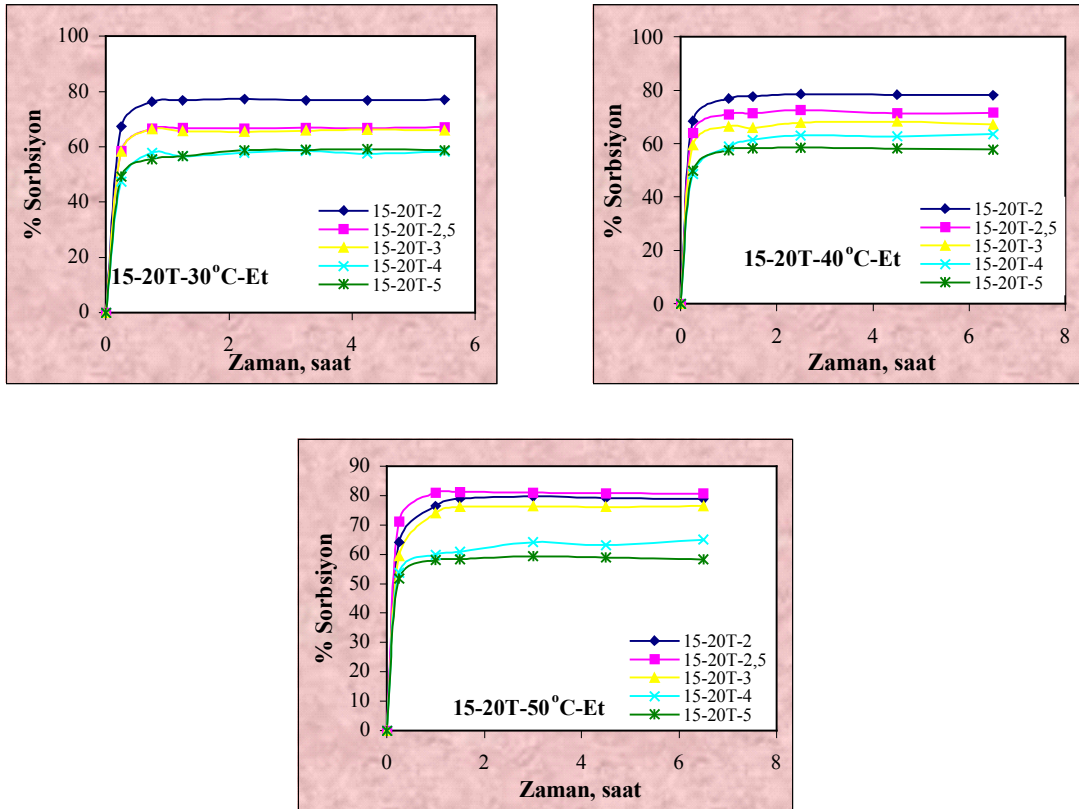
Şekil 5.40 15-6T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge etil alkol sorbsiyonu.



Şekil 5.41 15-10T membranlarının 30, 40, 50°C'de denge etil alkol sorbsiyonu.



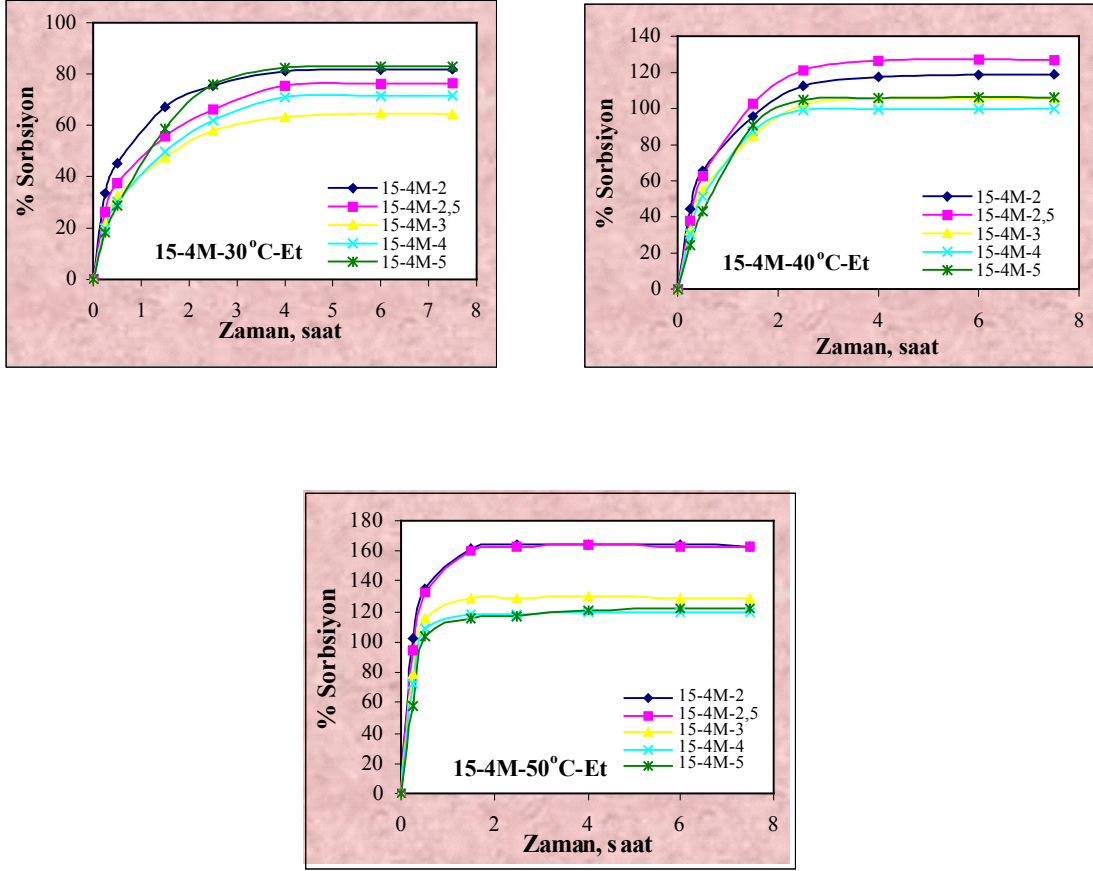
Şekil 5.42 15-15T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.



Şekil 5.43 15-20T membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.

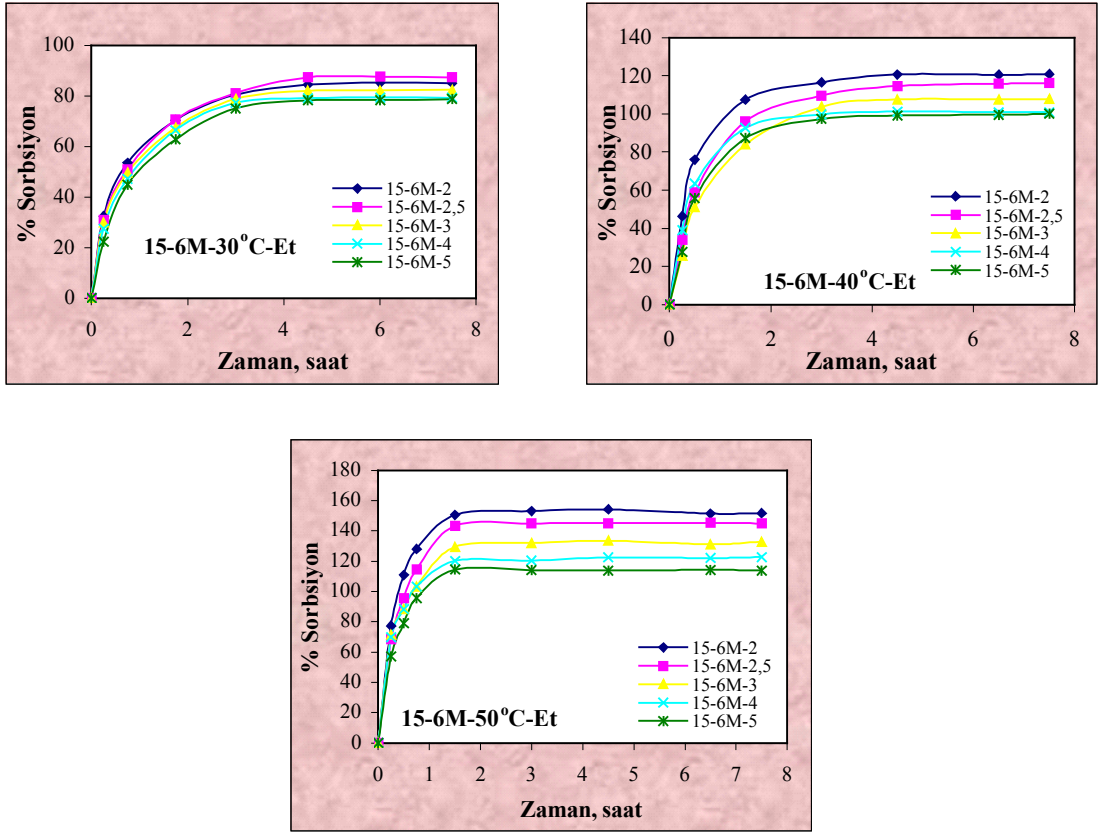


% 15 PUMAI ve MDI içerikli PUA membranlarının sorbsiyon davranışları Şekil 5.44, 5.45, 5.46, 5.47 ve 5.48’te verilmiştir.

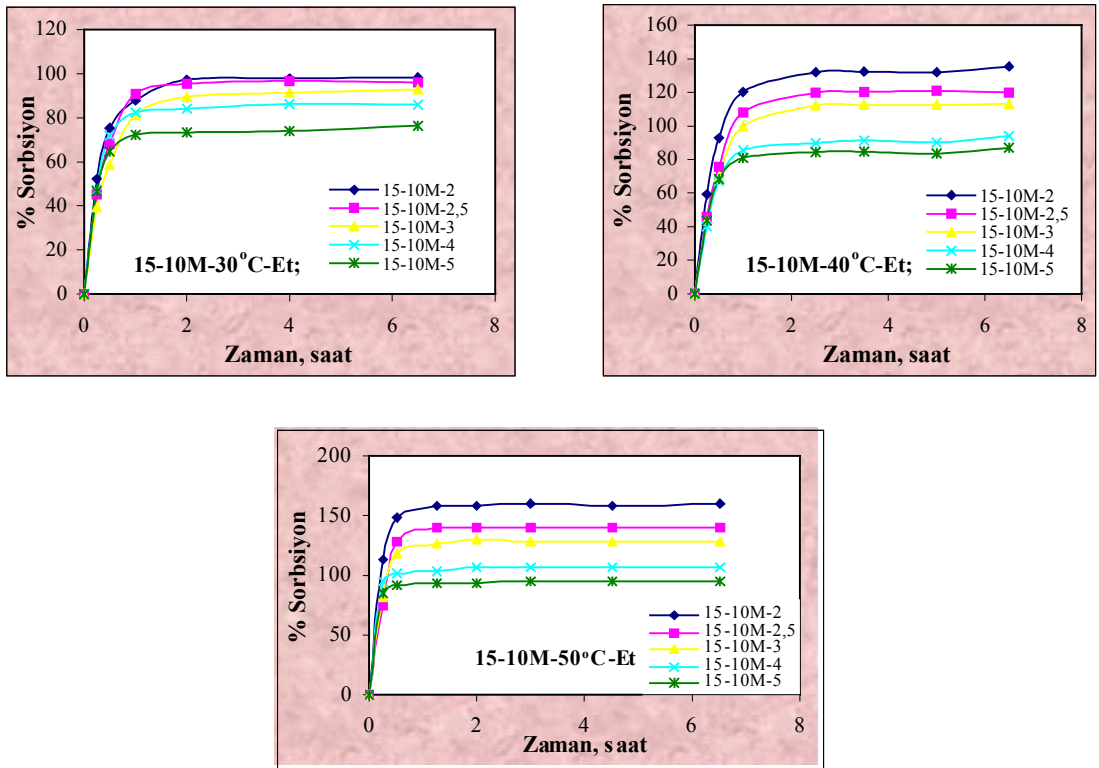


Şekil 5.44 15-4M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.

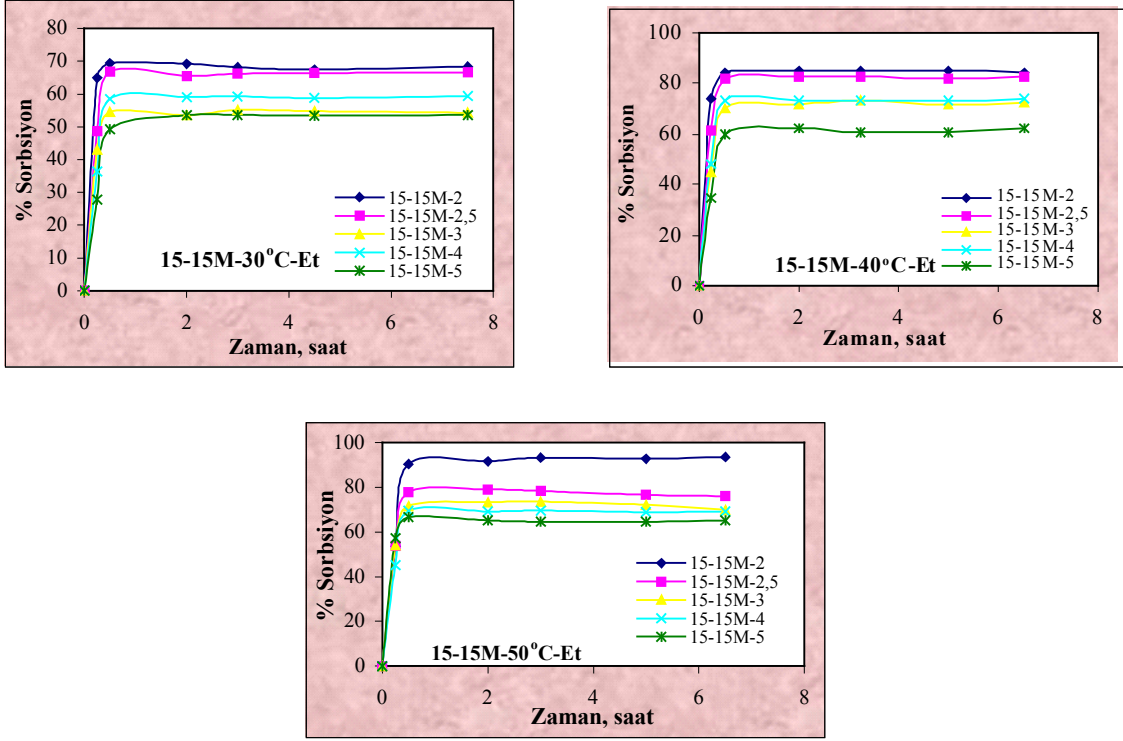
15-4M membranlarının sorbsiyon değerleri 15-4T membranları ile kıyaslandığında, 15-4M membranlarının sorbsiyon kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir ve aynı PUMAI konsantrasyonunda MDI içeriğinin sorbsiyon değerlerini artırdığı tespit edilmiştir. 30-4M ile karşılaştırılacak olursa, 15-4M’in 30-4M’e göre, tüm çapraz bağlayıcı oranlarında daha fazla etil alkol içeriğine sahip olduğu saptanmıştır. Bu membranlar ve diğer % 15’lik MDI içerikli olanlarda dahil olmak üzere, PUMAI konsantrasyonunun azalmasıyla sorbsiyon değerleri artmaktadır. Ayrıca yine sıcaklık artışı ile artan ve çapraz bağlayıcı oranının artmasıyla azalan sorbsiyon değerleri elde edilmiştir.



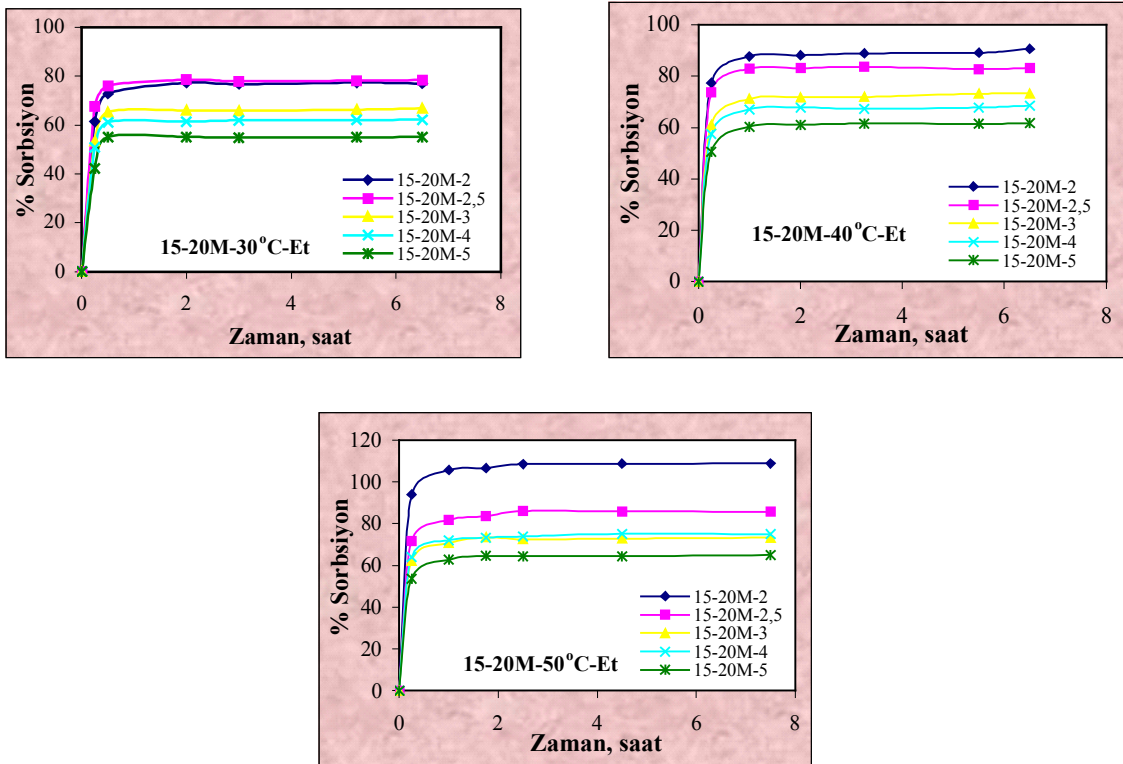
Şekil 5.45 15-6M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.



Şekil 5.46 15-10M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.



Şekil 5.47 15-15M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.



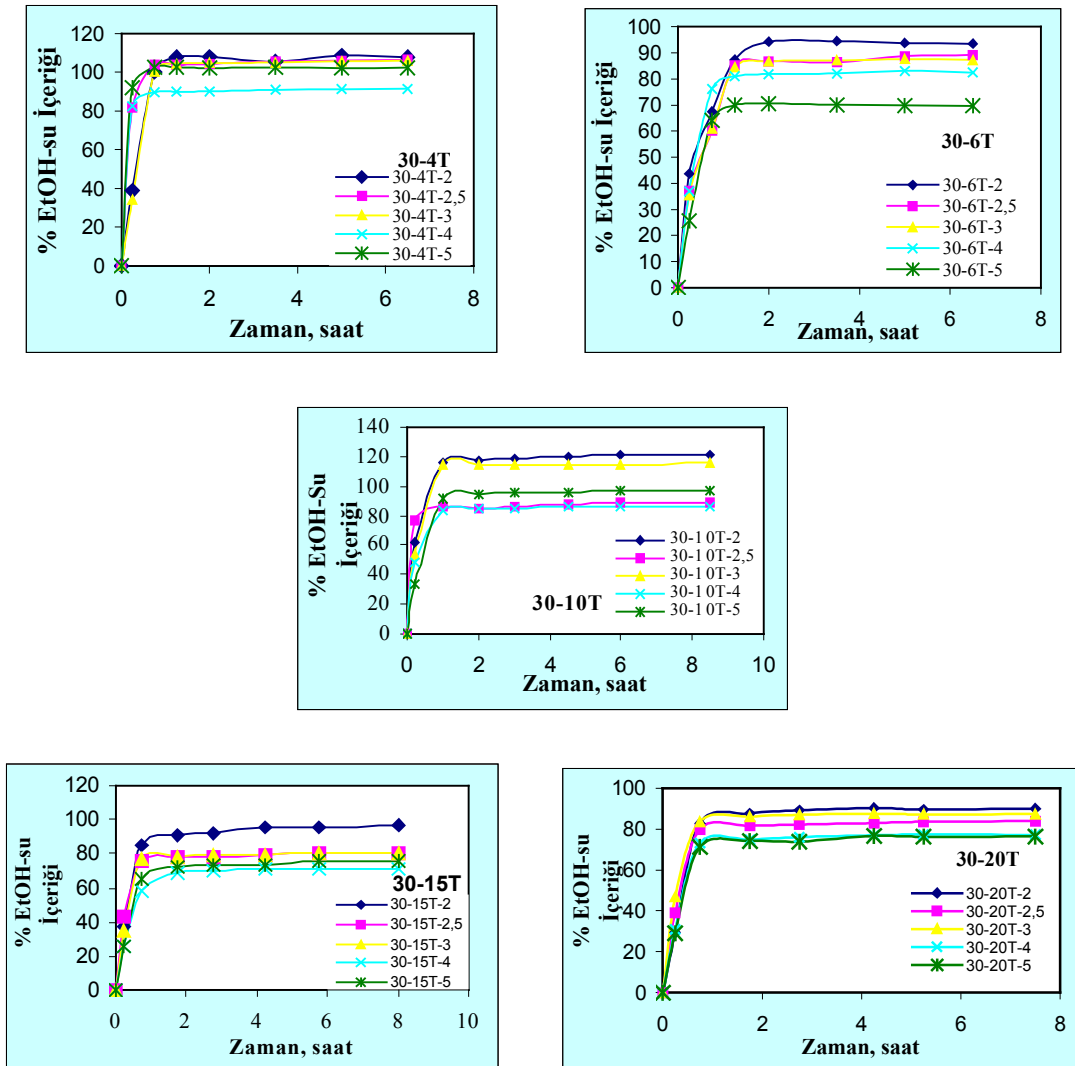
Şekil 5.48 15-20M membranlarının 30, 40, 50°C’de denge etil alkol sorbsiyonu.

## 5.11 PUA Membranlarının Etil Alkol Su Çözelti Sisteminde Sorbsiyon Davranışları

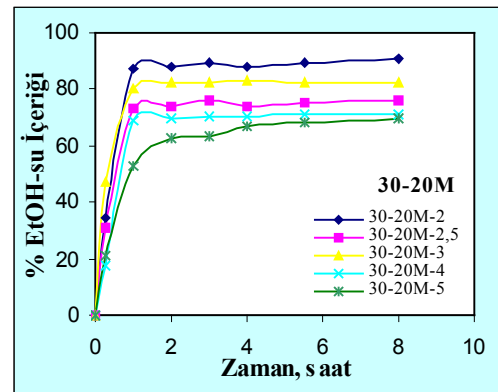
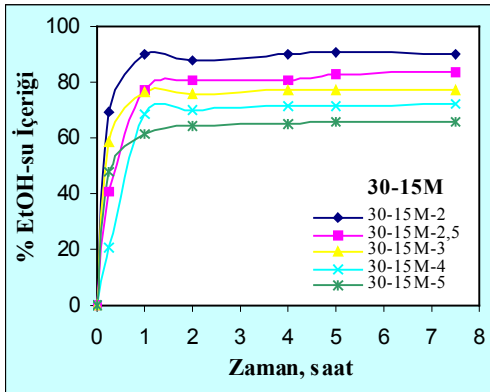
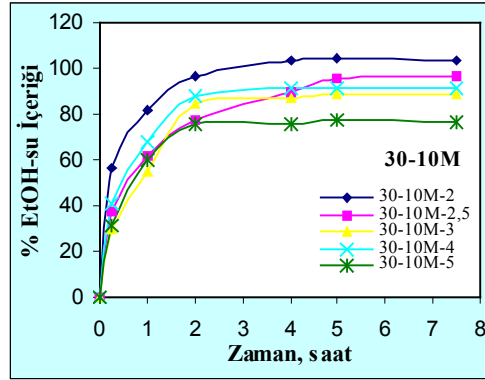
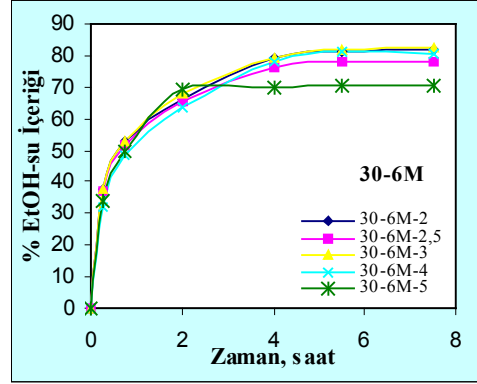
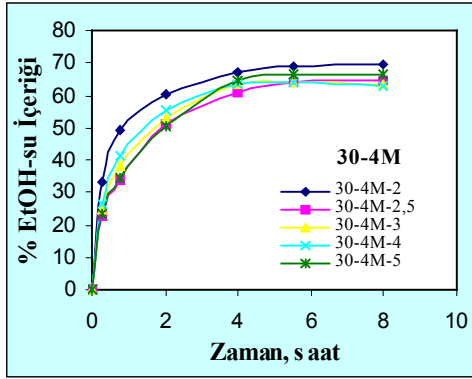
% 15 ve 30 PUMAI oranında sentezlenen PUA membranlarının % 96 etil alkol-su sistemindeki sorbsiyon davranışları 30°C'de gerçekleştirilmiştir. Ağırlığı bilinen membranlar etil alkol-su çözeltisinin 10 ml'sinde bekletilerek belli zaman aralıklarında çözülden alınarak yüzeylerindeki ıslaklık hafifçe kurularıp tartılmıştır.

### 5.11.1 % 30 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Etil Alkol-Su Çözeltisinde Seçimlilik Davranışları

% 30 PUMAI ve TDI içerikli PUA membranlarının etil alkol-su çözeltisindeki sorbsiyon davranışları Şekil 5.49'da, MDI içerikli membranların Şekil 5.50'de verilmiştir. Membranların denge çözelti içerikleri 30-4T membranlarında % 107,77 ile % 102,35 aralığındadır.



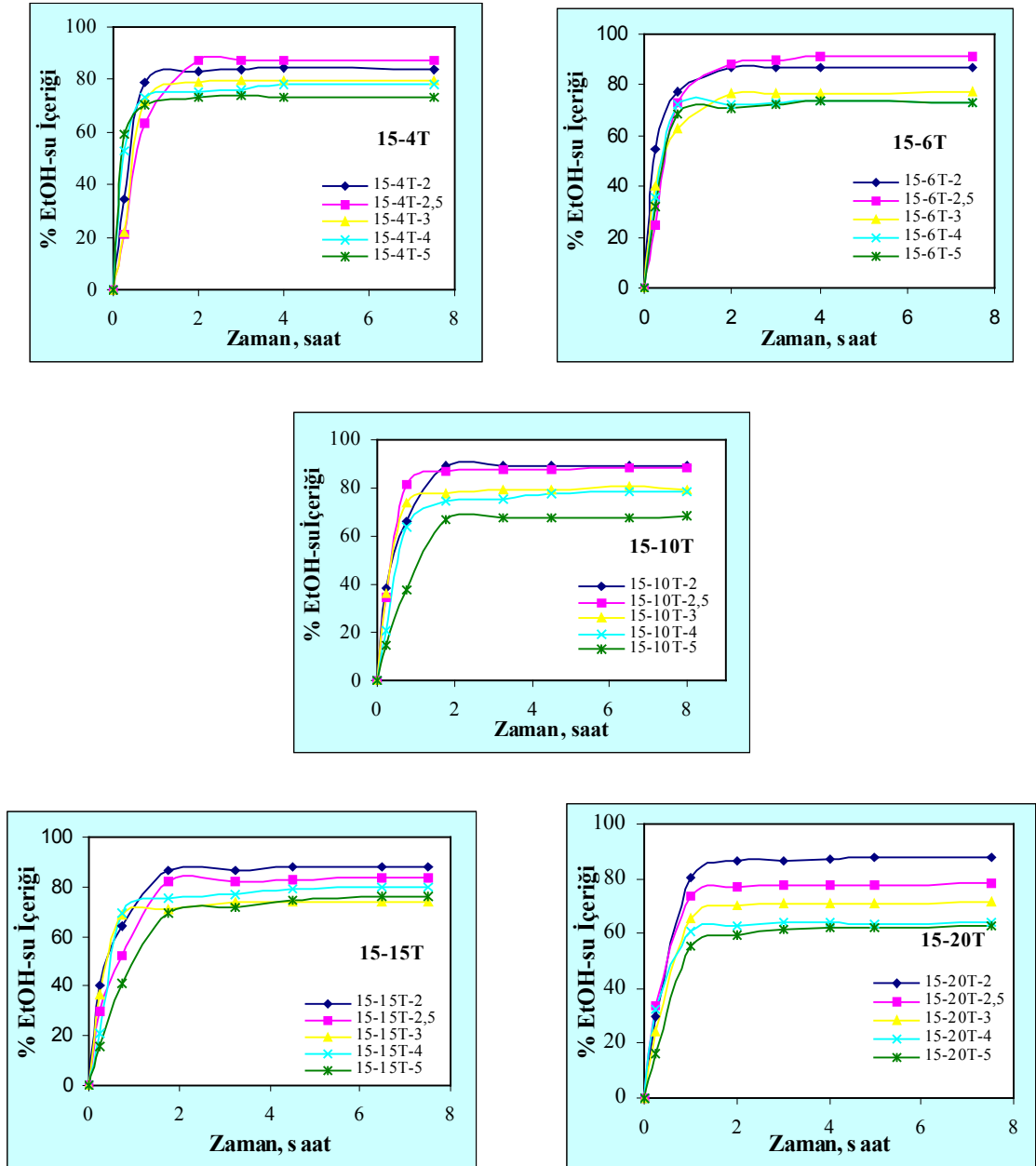
Şekil 5.49 30-T-PUA membranlarının etil alkol-su çözelti sorbsiyon davranışı.



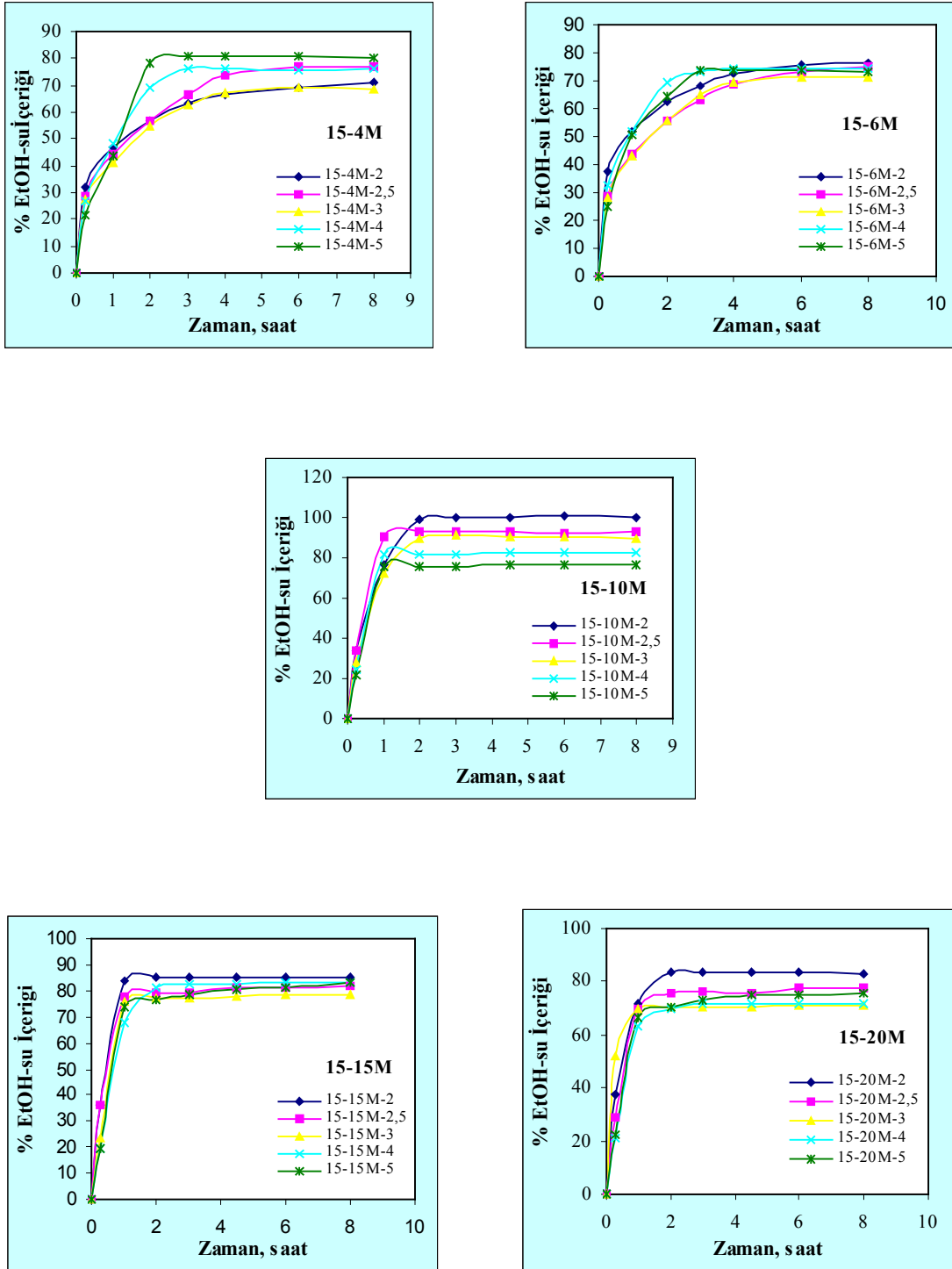
Şekil 5.50 30-M-PUA membranlarının etil alkol-su çözelti sorpsiyon davranışı.

### 5.11.2 % 15 PUMAI ile Hazırlanan PUA Membranlarının Etil Alkol-Su Çözeltisinde Seçimlilik Davranışları

% 15 PUMAI ve TDI içerikli PUA membranlarının etil alkol-su çözeltisindeki sorbsiyon davranışları Şekil 5.51’de, MDI içerikli membranların Şekil 5.52’de verilmiştir.



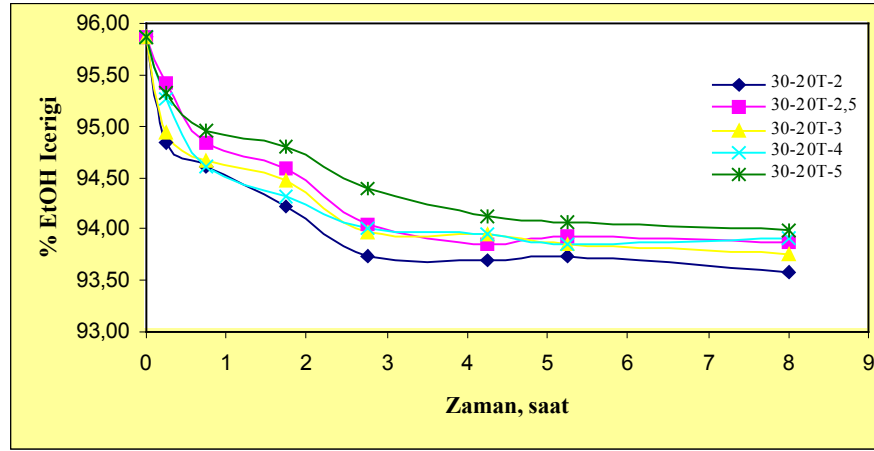
Şekil 5.51 15-T-PUA membranlarının etil alkol-su çözelti sorbsiyon davranışı.



Şekil 5.52 15-M-PUA membranlarının etil alkol-su çözelti sorbsiyon davranışı.

### 5.12 PUA Membranlarının Etil Alkol- Su Çözeltisinde Seçimlilik Davranışı

% 15 ve % 30 PUMAI oranında hazırlanan PUA membranlarının % 96 etil alkol-su çözelti sistemindeki sorbsiyonu boyunca çözelti bileşiminin değişimi zamana bağlı olarak izlenmiştir. Bu amaçla, başlangıç bileşimi (GC ile) belirlenen etil alkol-su çözeltisine ağırlığı bilinen membranlar konularak bekletilmiştir ve çözeltilerden belli zaman aralıklarında alınan numunelerin bileşimi gaz kromatografi cihazı ile belirlenerek çözelti bileşiminin değişimi incelenmiştir. Gaz kromatografinin kalibrasyonu yapılarak, çizilen kalibrasyon eğrisinin denklemi  $y = 0,9934x + 1,7506$  ( $R^2 = 0,9996$ ) olarak belirlenmiştir. Şekil 5.53'de 30-20T membranının etil alkol-su çözeltisinde zamanla çözelti bileşimindeki değişim görülmektedir.



Şekil 5.53 30-20T membranı ile etil alkol-su çözeltisinin bileşiminin değişimi.

Şekil 5.53'de görüldüğü gibi, etil alkol-su çözelti sisteminde 30-20T membranının etil alkole seçicilik gösterdiği anlaşılmaktadır. Diğer membranların çözelti bileşimleri Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.



Çizelge 5.5 30-T-PUA ve 30-M-PUA membranlarının GC ile belirlenen etil alkol-su çözelti bileşimleri.

Membran Kodu	Çözelti Bileşimi (% ağı.)		Membran Kodu	Çözelti Bileşimi (% ağı.)	
	Başlangıç	Sorbs. Sonunda		Başlangıç	Sorbs. Sonunda
30-4T-2		94,70-5,30	30-4M-2		95,07-4,93
30-4T-2.5	Etil Alkol	94,65-5,35	30-4M-2.5	Etil Alkol	95,09-4,91
30-4T-3	96,02	94,54-5,46	30-4M-3	95,70	94,98-5,02
30-4T-4	Su	94,60-5,40	30-4M-4	Su	95,09-4,01
30-4T-5	3,88	94,58-5,42	30-4M-5	4,30	95,06-4,94
30-6T-2		94,12-5,88	30-6M-2		95,02-4,98
30-6T-2.5	Etil Alkol	94,24-5,76	30-6M-2.5	Etil Alkol	95,32-4,68
30-6T-3	96,02	93,80-6,20	30-6M-3	95,70	95,24-4,76
30-6T-4	Su	93,49-6,51	30-6M-4	Su	95,01-4,99
30-6T-5	3,88	94,31-5,69	30-6M-5	4,30	95,20-4,80
30-10T-2		94,09-5,91	30-10M-2		95,06-4,94
30-10T-2.5	Etil Alkol	93,76-6,24	30-10M-2.5	Etil Alkol	95,09-4,91
30-10T-3	95,87	94,01-5,99	30-10M-3	95,93	94,90-5,10
30-10T-4	Su	94,00-6,00	30-10M-4	Su	94,96-5,04
30-10T-5	4,13	94,10-5,90	30-10M-5	4,07	94,92-5,08
30-15T-2		94,34-5,66	30-15M-2		94,52-5,48
30-15T-2.5	Etil Alkol	94,19-5,81	30-15M-2.5	Etil Alkol	94,97-5,03
30-15T-3	95,87	94,41-5,59	30-15M-3	95,93	94,43-5,57
30-15T-4	Su	94,08-5,92	30-15M-4	Su	94,64-5,36
30-15T-5	4,13	94,08-5,92	30-15M-5	4,07	94,77-5,33
30-20T-2		93,58-6,42	30-20M-2		94,95-5,05
30-20T-2.5	Etil Alkol	93,87-6,13	30-20M-2.5	Etil Alkol	94,82-5,18
30-20T-3	95,87	93,75-6,25	30-20M-3	95,92	94,65-5,35
30-20T-4	Su	93,91-6,09	30-20M-4	Su	94,77-5,33
30-20T-5	4,13	93,99-6,01	30-20M-5	4,08	95,07-4,93

Çizelge 5.6 15-T-PUA ve 15-M-PUA membranlarının GC ile belirlenen etil alkol-su çözelti bileşimleri.

Membran Kodu	Çözelti Bileşimi (% ağı.)		Membran Kodu	Çözelti Bileşimi (% ağı.)	
	Başlangıç	Sorbs. Sonunda		Başlangıç	Sorbs. Sonunda
15-4T-2		94,85-5,15	15-4M-2		95,19-4,81
15-4T-2.5	Etil Alkol	94,59-5,41	15-4M-2.5	Etil Alkol	94,90-5,10
15-4T-3	96,05	94,14-5,86	15-4M-3	95,69	94,97-5,03
15-4T-4	Su	94,63-5,37	15-4M-4	Su	94,84-5,16
15-4T-5	3,95	94,43-5,57	15-4M-5	4,31	94,71-5,29
15-6T-2		92,98-7,02	15-6M-2		94,35-5,65
15-6T-2.5	Etil Alkol	93,25-6,75	15-6M-2.5	Etil Alkol	94,93-5,07
15-6T-3	96,05	92,54-7,46	15-6M-3	95,69	94,68-5,32
15-6T-4	Su	93,46-6,54	15-6M-4	Su	94,54-5,46
15-6T-5	3,95	93,19-6,81	15-6M-5	4,31	95,01-4,99
15-10T-2		94,53-5,47	15-10M-2		94,80-5,20
15-10T-2.5	Etil Alkol	94,36-5,64	15-10M-2.5	Etil Alkol	94,79-5,21
15-10T-3	95,92	94,83-5,17	15-10M-3	95,69	94,83-5,17
15-10T-4	Su	94,54-5,46	15-10M-4	Su	94,88-5,12
15-10T-5	4,08	94,33-5,77	15-10M-5	4,31	94,89-5,11
15-15T-2		93,91-6,19	15-15M-2		94,81-5,19
15-15T-2.5	Etil Alkol	94,40-5,60	15-15M-2.5	Etil Alkol	94,75-5,25
15-15T-3	95,92	94,86-5,14	15-15M-3	95,95	94,51-5,49
15-15T-4	Su	94,17-5,83	15-15M-4	Su	94,77-5,23
15-15T-5	4,08	94,76-5,24	15-15M-5	4,05	94,83-5,17
15-20T-2		95,08-4,92	15-20M-2		94,26-5,74
15-20T-2.5	Etil Alkol	95,16-4,84	15-20M-2.5	Etil Alkol	94,83-5,17
15-20T-3	95,92	94,72-5,28	15-20M-3	95,95	94,63-5,37
15-20T-4	Su	94,76-5,24	15-20M-4	Su	94,61-5,39
15-20T-5	4,08	95,07-4,93	15-20M-5	4,05	94,57-5,43

### 5.12.1 PUA Membranlarının Üretan İçeriğinin Sorbsiyon Davranışına Etkisi

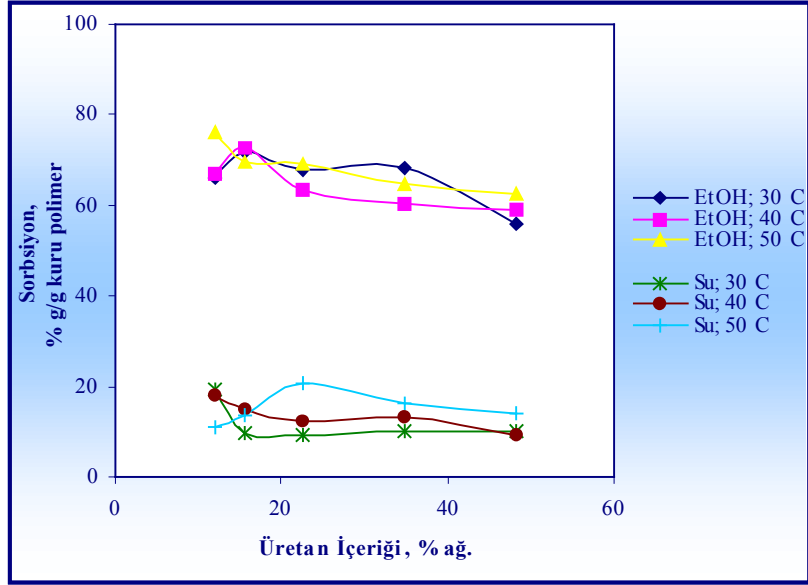
PUA membranlarının bileşimindeki üretan bağı içerikleri ile membranların saf çözelti bileşenlerinde ve etil alkol-su çözeltisinde denge sorbsiyon değerleri Çizelge 5.7’de listelenmiştir.

Çizelge 5.7 PUA membranlarının üretan içeriği ile 30°C’de denge sorbsiyon değerleri.

PUA Membr.*	Üretan İçeriği % ağı.	EtOH % ağı.		Su % ağı.		EtOH-Su İçeriği % ağı.	
		(% 15) PUMAI	(% 30) PUMAI	(% 15) PUMAI	(% 30) PUMAI	(%15) PUMAI	(% 30) PUMAI
4T	48,3	55,78	96,98	9,98	11,13	79,24	95,63
6T	34,9	68,22	96,72	18,35	13,59	77,23	87,27
10T	22,5	67,68	99,89	9,32	14,35	79,45	92,35
15T	15,6	71,80	80,13	9,61	11,00	74,24	80,75
20T	11,9	65,96	97,27	19,28	8,42	71,61	87,32
4M	66,8	64,37	59,07	22,61	21,15	68,73	63,33
6M	48,2	82,50	68,44	35,16	31,66	71,29	82,24
10M	31,1	92,88	91,70	29,75	10,28	89,96	88,37
15M	21,5	54,30	92,32	18,92	7,01	78,57	76,90
20M	16,4	66,95	99,75	12,06	15,70	71,26	82,63

\* PUA membranları % 3 çapraz bağlayıcı oranı ile elde edilmiştir.

Çizelge 5.7’de görüldüğü gibi, TDI içerikli % 15 PUMAI ile elde edilen membranların denge etil alkol içerikleri yine TDI içerikli % 30 PUMAI ile hazırlanan membranlardan daha az denge sorbsiyon değerlerine sahiptir. PUMAI konsantrasyonunun artması TDI içerikli membranların denge etil alkol değerlerini dolayısıyla etil alkol seçiciliğini bu membranlarda artırmıştır. Aynı durumun, % 96 etil alkol-su denge değerleri ve çözeltideki etil alkol seçiciliği içinde geçerli olduğu görülmektedir. MDI içerikli membranların denge sorbsiyon değerlerinde, Çizelge 5.7’de değerleri verilen membranlar için, PUMAI konsantrasyonunun çok belirgin bir farklılık meydana getirmediği söylenebilir. Şekil 5.54’te, % 30 PUMAI oranında hazırlanan TDI içerikli 30T membranlarının üretan içeriğine bağlı olarak denge çözelti sorbsiyon davranışları gösterilmiştir.



Şekil 5.54 Üretan içeriğinin değişimi ile 30-T membranlarının denge su ve etil alkol sorbsiyonları.

## 6. SONUÇLAR

Poliüretan esaslı makroazo başlatıcılar ile sentezlenen hidrofobik özelliğe sahip poli(üretan-b-akrilat) membranların etil alkol-su çözelti sisteminde ve saf çözücü bileşenlerinde 30, 40 50°C sıcaklıklarında sorbsiyon davranışları incelenmiştir. Farklı bileşimde elde edilen membranların sıcaklığın artması ile etil alkol, su ve etil alkol-su çözelti sorbsiyon değerlerinin arttığı saptanmıştır. Sorbsiyon davranışlarından görüldüğü gibi tüm membranlar beklendiği gibi etil alkole seçimlilik göstermişlerdir.

Farklı çapraz bağlayıcı içerikli membranların sorbsiyon davranışları incelendiğinde çapraz bağlayıcı oranının artması membranların sorbsiyon değerlerinin düşmesine sebep olmuştur.

Farklı molekül ağırlıklarında PEG içeren PUMAI'lerin PEG molekül ağırlığının artması membranlarda sorbsiyon değerlerini çok belirgin olarak etkilemediği görülmüştür.

% 15 ve % 30 PUMAI oranında ve TDI/MDI içerikli hazırlanan membranlar incelendiğinde, aynı PUMAI konsantrasyonunda MDI içeriğinin su sorbsiyon değerlerini artırdığı tespit edilmiştir.

15-4M ve 30-4M membranları karşılaştırılacak olursa, 15-4M'in 30-4M'e göre, tüm çapraz bağlayıcı oranlarında daha fazla etil alkol absorbladığı saptanmıştır. Bu membranlar ve diğer % 15'lik MDI içerikli olanlar da dahil olmak üzere, PUMAI konsantrasyonunun azalmasıyla etil alkol sorbsiyon değerleri artmaktadır.

% 15 PUMAI oranında TDI içerikli membranlar % 30 PUMAI oranı ile hazırlanan membranlarla karşılaştırıldıklarında, 15-T membranlarının sorbsiyon değerlerinin azaldığı görülmektedir. TDI içerikli membranlarda PUMAI konsantrasyonundaki azalmanın etil alkol sorbsiyon değerlerinin düşmesine sebep olmuştur.

30-4T membranları ile karşılaştırıldığında 30-4M membranlarının denge etil alkol içeriklerinin daha düşük olduğu görülmüştür. 30-4T-5'in 30°C'deki sorbsiyon değeri 99,64 olmasına karşılık 30-4M-5'in bu sıcaklıktaki sorbsiyonu % 64,80 değerindedir. Buna göre, PUMAI'deki MDI içeriğinin denge etil alkol sorbsiyon değerinin düşmesine sebep olduğu görülmektedir. Bir başka deyişle PUMAI'deki üretan ünitelerinin bağlı olduğu diizosyanat yapısının değişmesi membran sorbsiyon değerlerini etkilemektedir.

% 15 PUMAI ile hazırlanan MDI ve TDI içerikli membranların su sorbsiyonları kıyaslanacak olursa; MDI içerikli membranların TDI içeriklilere göre daha fazla denge su sorbsiyon değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Etil alkolde olduğu gibi diizosyanat yapısı

değiştğinde bu membranların denge su içerikleri de etkilenmekte ve özellikle MDI içeriğinin membranların su sorbsiyon değerleri artırdığı belirlenmiştir.

30-6M-5 membranının tüm sıcaklıklarda en düşük su sorbsiyon değerine ulaştığı görülmüştür (30°C'de % 11,16; 40°C'de % 18,28 ve 50°C'de % 16,55). 30-6M-2 membranı ise 30°C'de % 30,33, 50°C'de ise % 45,62 denge su içeriği ile en yüksek su sorbsiyonu davranışı göstermiştir.

30°C' de 15-10T-2( % 2 çapraz bağlayıcı oranı) membranının denge su içeriği % 17,23 iken aynı sıcaklıkta 15-10T-5 membranları için bu değer % 6,99'a düşmüştür. Çapraz bağlayıcı oranının artışı, membranın TDI/MDI içeriğine ve PUMAI konsantrasyonuna bağlı olmaksızın membranların su ve etil alkol içeriklerini her sıcaklıkta azaltıcı etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

15-6T membranlarında, sıcaklık artışının membranların sorbsiyon davranışını etkilemediği belirlenmiştir (Şekil 5.20). Şekilden de görüldüğü gibi, 15-6T-5 membranı en düşük oranda denge su içeriği değerine ulaşmıştır (30°C'de % 7,28).

PUMAI konsantrasyonunun artması TDI içerikli membranların denge etil alkol değerlerini dolayısıyla etil alkol seçiciliğini bu membranlarda artırmıştır. Aynı durumun, % 96 etil alkol-su denge değerleri ve çözeltideki etil alkol seçiciliği için de geçerli olduğu görülmüştür.

Hidrofobik özellikte hazırlanan PUA membranlarının çalışma sonucunda beklendiği gibi organik-su karışımlarında organik faza seçimli davrandıkları görülmüştür. Hidrofobik özellikleri nedeniyle sentezlenen membranların, organik faz konsantrasyonu düşük olan sulu organik karışımların ayrılmasında daha iyi sonuç vermesi gerektiği düşünülmektedir. Ayrıca gelecekte, PUA membranlarının seyreltik etil alkol-su ve diğer çözelti sistemlerinde sorbsiyon davranışlarının incelenmesi önerilebilir.

**KAYNAKLAR**

- Adhikari, R., Gunatillake, P.A., Meijs, G. F. ve McCarty, S.J., (1999a), "The Effect of Diisocyanate Isomer Composition on Properties and Morphology of Polyurethanes Based on 4,4'-Dicyclohexyl Methane Diisocyanate and Mixed Macrodiols(PDMS-PHMO), J. Appl. Polym. Sci.", 73:573-582.
- Adhikari, R., Gunatillake, P.A., McCarty, S.J. ve Meijs, G. F., (1999b), "Effect of Chain Extender Structure on the Properties and Morphology of Polyurethanes Based on H<sub>12</sub>MDI and Mixed Macrodiols(PDMS-PHMO), J. Appl. Polym. Sci.", 74:2979-2989.
- Akar, A., Acuner, A., Hizal, G. ve Öztürk, T., (1990), "Copolymers of cyclohexanone-formaldehyde resin and polystyrene, Angew. Macromol. Chem.", 168:129-136.
- Asada, T. (1991), "in Pervaporation Membrane Separation Processes", Elsevier Sci. Publishers, Amsterdam.
- Asaoka, S., Sakurai, T., Kitajima, M. ve Hanazawa, H., (1999), "Relation between the Phase Structure and Surface Structure of Films Made from Polyurethane Dispersions, J.Appl. Polym. Chem.", 73:741-748.
- Baudot, A. ve Marin, M., (1996), "Dairy Aroma Compounds Recovery by Pervaporation, J. Membr. Sci", 120:207-220.
- Baysal, B., (1981), "Polimer Kimyası", ODTÜ, Ankara.
- Cao, B. ve Kajiuchi, T., (1999), "Pervaporation Separation of Styrene-Ethylbenzene Mixture Using Poly(hexamethylene sebacate)-Based Polyurethane Membranes, J.Appl. Polym. Sci.", 74:753-761.
- Cipriano, M. M., Diogo, A. ve Norberta de Pinho, M., (1991), "Polyurethane Structure Design for Pervaporation Membranes, J.Appl. Polym. Sci.", 61: 65-71.
- Cheikhaldar, T., Massardier, V., Tighzert, L. ve Pascault, J. P., (1998), "Block Copolymers Derived from 2,2'-Azobis(2-cyanopropanol). I. Synthesis of Poly(urethane-block-methyl methacrylate) and Poly(urethane-block-styrene), J. Appl. Polym. Sci.", 70:613-627.
- Cheikhaldar, T., Tighzert, L., ve Pascault, J. P., (1996), "Polyurethane Macroazoinitiators Based on 2,2'-Azobis(2-cyanopropanol) Kinetic Studies, J. Appl. Polym. Sci.", 62:2365-2375.
- Deniz S. ve Kuyulu A., (2000) "Synthesis, Characterization and Investigation of Properties of Poly(Urethane-Acrylate) Block Copolymers by Using Diazo Macroinitiators", World Polymer Congress, 38<sup>th</sup> Macromolecular IUPAC Symposium, Warsaw/Lodz, Poland, 9<sup>th</sup>-14<sup>th</sup> July 2000,
- Furukawa, M., Shiiba, T. ve Murata, S., (1999), "Mechanical Properties and Hydrolytic Stability of Polyesterurethane Elastomers with Alkyl Side Groups, Polymer", 40, 1791-1798.
- Gunatillake, P.A., Meijs, G.F., Rizzardo, E., McCarty, S.J., Chatelier, R.C., Brandwood, A. ve Schindhelm, K., (1993), "Novel Polyetherurethaneurea Elastomers Based on  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m-Xylenediisocyanate: Synthesis, Characterization, Processability, and Hydrolytic Stability, J. Appl. Polym. Sci.", 47:199-210.
- Hamurcu, E. E., Hazer, B., Mısırlı, Z. ve Baysal, B. M., (1996), "Preparation and Characterization of Block and Graft Copolymers Using Macroazoinitiators Having Siloxane Units, J. Appl. Polym. Sci.", 62:1415-1426.
- Hazer, B., (1992), " New Macromonomeric Initiators (Macroinimers), 2 Gelation in Bulk Polymerization of Styrene with Macroinimers, Macromol. Chem.", 193:1081-1086.

- Hazer, B., Erdem, B. ve Lenz, R. W., (1994), "Styrene Polymerization with Some New Macro or Macromonomeric Azoinitiators Having Peg Units, *J. Polym. Sci.*", 32:1739-1746.
- Hazer, B., (1995), "Grafting on Polybutadiene with Macro or Macromonomer Initiators Containing Poly(ethylene glycol) Units, *Macromol. Chem. Phys.*", 196:1945-1952.
- Hoshi, M., Kogure, M., Saitoh, T. ve Nakagawa, T., (1997), "Separation of Aqueous Phenol through Polyurethane Membranes by Pervaporation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65:469-479.
- Hoshi, M., Ieshige, M., Saitoh, T. ve Nakagawa, T., (1999a), "Separation of Aqueous Phenol through Polyurethane Membranes by Pervaporation. II. Influence of Diisocyanate and Diol Compounds and Crosslinker, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71:439-448.
- Hoshi, M., Saitoh, T., Yoshioka, C., Higuchi, A. ve Nakagawa, T., (1999b), "Pervaporation Separation of 1,1,2-Trichloroethane-Water Mixture through Crosslinked Acrylate Copolymer Composite Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74:983-994.
- Huang, S.L., Ou, C. F., Chao, M. S. ve Lai, J.Y., (1999), "Structure-Protein Adsorption Relationships of Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74:297-305.
- Inoue, H., Ueda, A. ve Nagai, S., (1988), "Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. X. Synthesis of Silicone-Vinyl Block Copolymers via Polysiloxane(azobiscyanopentanamide)s, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 26:1077-1092.
- Inoue, H., Matsumoto, A., Matsukawa, K., Ueda, A. ve Nagai, S., (1990), "Surface Characteristics of Fluoroalkylsilicone-Poly(methyl methacrylate) Block Copolymers and Their PMMA Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*", 40:1917-1938a.
- Kim, Y. D., Kim, J. Y., Lee, H. K. ve Kim, S. C., (1999a), "Formation of Polyurethane Membranes by Immersion Precipitation. I. Liquid Phase Separation in a Polyurethane/DMF/Water System, *J. Appl. Polym. Sci.*", 73:2377-2384.
- Kim, Y. D., Kim, J. Y., Lee, H. K. ve Kim, S. C., (1999b), "Formation of Polyurethane Membranes by Immersion Precipitation. II. Morphology Formation, *J. Appl. Polym. Sci.*", 74:2124-2132.
- Kim, H. D., Lee, T. J., Huh, J. H. ve Lee, D. J., (1999c), *J. Appl. Polym. Sci.*", 73:345-352.
- Kinoshita, H., Tanaka, N., Arakai, T., Syoji, A. ve Ooka, M., (1993a), "Preparation and Characterization of Polyurethane-type Macroazo Initiators for Block Copolymerization, *Macromol., Chem.*", 194:829-839.
- Kinoshita, H., Tanaka, N., Arakai, T. ve Ooka, M., (1993b), "Preparation of Poly(urethane/vinyl) Block Copolymers Initiated by Polyurethane-type Macroazo Initiators, *Macromol., Chem.*", 194:2335-2347.
- Kinoshita, H., Tanaka, N., Arakai, T. ve Ooka, M., (1994), "Telechelic Polystyrene Obtained by Degradation of Polyurethane-Polystyrene Block Copolymers, *Macromol., Chem. Phys.*", 195:413-425.
- Laverty, J. J. ve Gardlund, Z. G., (1977), "Poly(vinyl chloride)-Poly(ethylene oxide) Block Copolymers: Synthesis and Characterization, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*", 15:2001-2011.
- Martin, D.J., Meijs, G.F., Renwick, G.M., Gunatillake, P.A. ve McCarthy, S.J., (1996), "Effect of Soft-Segment CH<sub>2</sub>/O Ratio on Morphology and Properties of a Series of Polyurethane Elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.*", 60:557-571.
- Matsukawa, K., Ueda, A., Inoue, H. ve Nagai, S., (1990), "Direct Polycondensation of



- 4,4'-Azobis-4-Cyanopentanoic Acid with Diols and Diamines Using 1-Methyl-2-Chloropyridinium Iodide, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*”, 28:2107-2114.
- Mishra, M. K., (1994), “Macromolecular Design Concept and Practice”, Polym. Frontiers Int. Inc., New York.
- Mulder, M.H.V., Hendrickman, J. O., Hegeman, H. ve Smolders, C.A., (1983), “Ethanol-Water Separation by Pervaporation, *J. Membr. Sci.*”, 16:269-284.
- Muszynski, J., Wolinska-Grabczyk, A. ve Penczek, P., (1999), “Synthesis, Characterization, and Pervaporation Properties of Segmented Poly(urethane-urea)s, *J. Appl. Polym. Sci.*”, 71:1615-1625.
- Nagamune, I., Ueda, A. ve Nagai, S., (1996), “Synthesis of (AB)<sub>n</sub>-Type Block Copolymers Employing Surface-Active Macro-Azo Initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*” 62:359-365.
- Pişkin, E., (1987), “Polimer Teknolojisine Giriş”, İstanbul.
- Rabek, J.F., (1980), “Experimental Methods in Polymer Chemistry”, Wiley-Interscience, New York.
- Rautenbach, R. ve Albrecht, R., (1989), “Membrane Processes”, John Wiley&Sons, New York.
- Shimura, Y. ve Chen, D., (1993), “Thermodegradable Polyurethanes Having Azo Groups in the Main Chains. 1. Synthesis and Thermal Properties, *Macromolecules*”, 26:5004-5008.
- Sikonia, J.G. ve McCandless, F.P., (1978), “Seperation of Isomeric Xylenes by Permeation through Modified Plastic Films, *J. Membr. Sci.*”, 4:229-241.
- Takahashi, H., Ueda, A. ve Nagai, S., (1997), “Synthesis of New Macro-Azo-Initiators Having Two Kinds of azo Linkages in Repeating Unit and Block Copolymerization by Two-Step Radical Polymerization Initiated with Them, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*”, 35:69-76.
- Tanihara, N., Umeo, N., Kawabata, T., Tanaka, K., Kita, H. ve Okamoto, K., (1995), “Pervaporation of Organic Liquid Mixtures through Poly(ether-imide) Segmented Copolymer Membranes, *J. Membr. Sci.*”, 104:181-192.
- Tunca, Ü. ve Yağcı, Y., (1990), “Synthesis, Decomposition, and Initiator Properties of Macroazonitriles for the Preparation of Polymers with Crown Ether Units, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*”, 28:1721-1733.
- Ueda, A. ve Nagai, S., (1984), “Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. IV. Synthesis of a Polyamide-Polystyrene Block Copolymer, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*”, 22:1611-1621.
- Ueda, A. ve Nagai, S., (1987), “Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. V. Block Copolymerization Initiated with a Polyethylene Glycol Containing Scissile Azo Linkages in Its Main Chain, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*”, 25:3495-3498.
- Ueda, A. ve Nagai, S., (1986), “Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. IV. Synthesis of a Polyethylene Glycol -Polystyrene Block Copolymer, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*”, 24:405-418.
- Walz, R. ve Heitz, W., (1978), “Preparation of (AB)<sub>n</sub>-Type Block Copolymers by Use of Polyazoesters, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*”, 16:1807-1814.
- Yıldız, U., Hazer, B. ve Capek, I., (1995), “Dispersion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Initiated by Poly(oxyethylene) Macromonomeric Azoinitiators, *Angew. Makrom. Chem.*”, 231:135-144.

Yıldız, U. ve Hazer, B., (2000), "Dispersion Redox Polymerization of Methyl Methacrylate with Macromonomeric Azoinitiator as a Macrocrosslinker, Polymer", 41 :539-544.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	07.06.1967	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1978-1984	Üsküdar Kız Lisesi
Lisans	1984-1989	Yıldız Üniversitesi, Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1989-1992	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı
Çalıştığı Kurum	1991-devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Müh. Bölümü Araştırma Görevlisi