

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ 16-KOLLU, YILDIZ, YUMAK-HBPAE-b-PCL KOPOLİMERLERİ, 16-KOLLU, YILDIZ, YUMAK-HBPAE-b-PCL- TİCARİ PORTLAND ÇİMENTO VE 16-KOLLU, YILDIZ, YUMAK-HBPAE-b-PCL-DI, POLİ ÜRETAN-TİCARİ PORTLAND ÇİMENTO (PU-OPC) POLİMERİK ÇİMENTO KOMPOZİT ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI, UYGULANMASI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ertuğrul TÜTÜNCÜ

HAZİRAN 2017
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalında
Ertuğrul TÜTÜNCÜ Tarafından Hazırlanan

YENİ 16 KOLLU, YILDIZ, YUMAK-HBPAE-B-PCL KOPOLİMERLERİ, 16 KOLLU, YILDIZ, YUMAK-HBPAE-B-PCL-TİCARİ
PORTLAND ÇİMENTO VE 16 KOLLU, YILDIZ, YUMAK-HBPAE-B-PCL-DI, POLİ ÜRETAN-TİCARİ PORTLAND ÇİMENTO
(PU-OPC) POLİMERİK ÇİMENTO KOMPOZİT ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI, UYGULANMASI VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

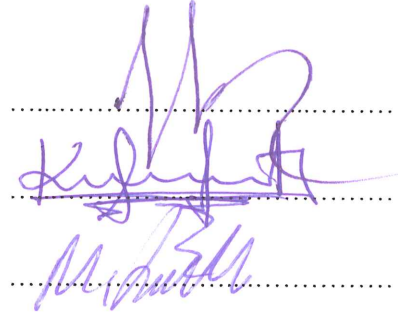
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 06 / 06 / 2017 gün ve 1705 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ

Üye : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa EMİRİK



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Anabilim Dalı, Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans tezimi danışmanlığımı üstlenerek çalışmalarımızın düzenli bir şekilde ilerlemesini sağlayan ve yapılan çalışmalarda bize desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, hocam Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ' a teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım. NMR cihazı ile spektrumların alınmasını sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Vural BÜTÜN ve Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezine teşekkür ederim. NMR yorumlamasında Prof. Dr. Olcay BEKİRCAN' a, ayrıca Doktora öğrencileri Arif MERMER ve Ergün GÜLTEKİN, TGA termogramlarını alan Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAŞOĞLU ve SEM mikrogramlarını alan Karadeniz Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalürji Mühendisliği Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Temel VAROL'a, teşekkürlerimi sunarım.

GPC, DSC, AFM ölçümlerimi alan, yorumlama ve düzenleme ve ayrıca mekanik testlerdeki yardımlarından dolayı Yüksek Lisans öğrencisi Abdulsamed KÜÇÜK'e ve Yüksek Lisans öğrencisi Yasin MISIRLIOĞLU'na teşekkürlerimi sunar akademisyen olma yolunda başarılarının devamını dilerim.

Tez süresince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli aileme en derin sevgi ve şükranlarımı sunuyorum.

Ertuğrul TÜTÜNCÜ

Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘ ‘ Yeni-16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL Kopolimerleri, 16-Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL- Ticari Portland Çimento ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-DI, Poli Üretan-Ticari Portland Çimento (PU-OPC) Polimerik Çimento Kompozit Örneklerinin Hazırlanması, Uygulanması ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi ‘ ‘ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ’ ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 22/06/2017



Ertuğrul TÜTÜNCÜ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET.....	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ	XIV
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ.....	XV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler.....	2
1.2.1.1. Organik Polimerler.....	2
1.2.1.2. İnorganik Polimerler	2
1.2.1.2.1. Organik-İnorganik Polimerler	3
1.2.1.2.2. Metal Kompleks Polimerleri	3
1.2.1.2.3. Tamamen İnorganik Polimerler	3
1.2.2. Yapılarına Göre Polimerler.	4
1.2.2.1. Zincir Yapısına Göre Polimerler	4
1.2.2.1.1. Düz Zincirli Polimerler	5
1.2.2.1.2. Dallanmış Polimerler	5
1.2.2.1.3. Çapraz Bağlı Polimerler	6
1.2.2.1.4. Ağ Yapılı Polimerler	7
1.3. Polimerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	7
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)	7
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)	8
1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (M_v)	8
1.3.4. Molekül Ağırlığı Dağılımı	9
1.4. Polimerin Isıl Davranışları	9

1.4.1.	Camsı Geçiş Sıcaklığı	11
1.4.2.	Isıl Geçişlerde Zincir Hareketleri	11
1.4.3.	Isıl Bozunma Sıcaklığı	12
1.5.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	12
1.6.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	14
1.7.	Termogravimetrik Analiz.....	16
1.8.	Beton	16
1.8.1.	Betonun Bileşenleri.....	16
1.8.1.1.	Çimento	16
1.8.1.2.	Agrega	17
1.8.1.3.	Katkı Maddeleri	17
1.8.1.4.	Karışım Suyu.....	18
1.9.	Kompozit Malzemeler.....	18
1.9.1.	Kompozit Malzemelerin Yapıları	19
1.9.2.	Polimer Beton Kompozitleri	21
1.9.2.1.	Polimer Emdirilmiş Beton (PIC)	22
1.9.2.2.	Polimer Çimento Betonu (PCC)	24
1.9.2.3.	Polimer Beton (PC)	25
1.10.	Polimerizasyon Yöntemleri.....	27
1.10.1.	Basamaklı Polimerizasyon	27
1.10.1.1.	Poliüretan ve Poliüreler.....	30
1.10.2.	Katılma Polimerizasyonu	31
1.10.2.1.	İyonik Polimerizasyon	32
1.10.2.1.1.	Katyonik Polimerizasyon	33
1.10.2.1.2.	Anyonik Polimerizasyon.....	34
1.10.2.2.	Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	35
1.10.3.	Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)	38
1.10.3.1.	Halka Açılma Polimerizasyonuna Örnekler.....	39
1.10.3.1.1.	Halkalı Eterler	39
1.10.3.1.1.1.	Epoksitler	39
1.10.3.1.1.2.	Trioksan	40
1.10.3.1.1.3.	Tetrahidrofuran	40
1.10.3.1.2.	Halkalı Anhidritler	41

1.10.3.1.3.	Laktamlar	41
1.10.3.1.4.	Laktonlar	42
1.10.3.2.	Laktonlar ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonu	42
1.10.3.2.1.	Katyonic Halka Açılma Polimerizasyonu.....	42
1.10.3.2.2.	Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu	44
1.10.3.2.3.	Koordinasyon-Araya Girme Halka Açılma Polimerizasyonu.....	45
1.10.3.3.	Laktonlar ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonu Başlatıcıları	46
1.10.3.3.1.	Kalay (II)-2-Etilhegzanoat	47
1.10.3.3.2.	Alüminyum Alkoksitler	49
1.10.3.3.3.	Lantanit Alkoksitler	50
1.10.3.4.	Transesterleşme Reaksiyonları	50
1.10.3.5.	Halka Açılması Polimerizasyonunda Makromoleküller	51
1.10.3.5.1.	Homopolimerler	51
1.10.3.5.2.	Blok Kopolimerler	52
1.10.3.6.	Poli(ϵ -kaprolakton) ve Kopolimerleri	53
1.10.3.7.	Poli(ϵ -kaprolakton) Uygulama Alanları.....	54
1.10.4.	Biyobozunma	54
1.10.5.	Biyobozunur Polimerler	55
2.	MATERYAL VE YÖNTEM	57
2.1.	Kullanılan Kimyasallar	57
2.2.	Kullanılan Cihazlar	58
2.2.1.	Rotary Evaporatör	58
2.2.2.	Vakumlu Etüv	58
2.2.3.	NMR Spektrometre	58
2.2.4.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	58
2.2.5.	Termal Gravimetrik Analiz	58
2.2.6.	FT-IR Spektrometre	59
2.2.7.	Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)	59
2.2.8 .	Kütle Spektrometresi.....	59
2.2.9.	AFM	59
2.2.10.	DSC	59
2.2.11.	Mekanik Test Cihazı	59

2.3.	Deneylerin Yapılışı	60
2.3.1.	AB ₂ Monomer Sentezi	60
2.3.2.	Yüksek Dallanmış PoliAmid-Ester (HBPAE) Makrobaşlatıcı Sentezi	60
2.3.3.	ROP ile 16 Kollu, Yıldız Yumak-HBPAE–b-PCL Kopolimer Sentezi	62
2.3.4.	16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL Esaslı Poliüretan (PU) Polimerik Alçı Sentezi	63
2.4.	Mekanik Yöntem ve Deneysel Çalışmalar.....	65
2.4.1.	Çimento Harcının Hazırlanması	65
2.4.2.	Numunelerin Deneylere Hazırlanması.....	66
2.4.3.	Mekanik Deneylerin Uygulanması	67
2.4.3.1.	Eğilme Dayanımı Deneyi Boyutları.....	67
2.4.3.2.	Basınç Dayanımı Deneyi	68
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	70
3.1.	AB ₂ Monomer Sentezi	70
3.2.	Yüksek Dallanmış PoliAmid-Ester (HBPAE) Makrobaşlatıcı Sentezi	71
3.3.	ROP ile 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL Kopolimer Sentezi	72
3.4.	16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI Esaslı Poliüretan (PU) Polimerik Alçı Sentezi.....	75
3.5.	Mekanik Test Sonuçları	76
3.5.1.	16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL Kopolimerinin Mekanik Test Sonuçları.....	76
3.5.2.	16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU Polimerik Alçı' nın Mekanik Test Sonuçları	79
3.6	16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-OPC ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-DI PU Polimerik Alçı-OPC Kompozitlerinin SEM Görüntüsü Sonuçları	80
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	82
5.	KAYNAKLAR	85
6.	EKLER.....	92
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans

ÖZET

YENİ 16 KOLLU, YILDIZ, YUMAK-HBPAE-B-PCL KOPOLİMERLERİ, 16 KOLLU, YILDIZ, YUMAK-HBPAE-B-PCL-TİCARİ PORTLAND ÇİMENTO VE 16 KOLLU, YILDIZ, YUMAK-HBPAE-B-PCL-DI, POLİ ÜRETAN-TİCARİ PORTLAND ÇİMENTO KOMPOZİT ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI, UYGULANMASI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ertuğrul TÜTÜNCÜ

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ

2017, 91 Sayfa, 32 Sayfa Ek

Bu tez, üç kısım içermektedir. Bu tezin, ilk bölümünde, AB₂ monomeri, dietanolamin ve maleik anhidritin, 25°C’ deki amitleşme reaksiyonuyla hazırlandı. Yüksek dallanmış poliamid-ester(HBPAE), AB₂ monomeri ve pentaeritritol kullanılarak pseudo-tek basamakta gerçekleşen çözelti kondenzasyon polimerizasyonu ile p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde sentezlendi. HBPAE ve ε-CL (ε-Kaprolakton) monomerlerinden, kalay oktoat katalizörlüğünde 80°C, 90°C ve 120°C’ de, ROP (Halka Açılma Polimerizasyonu) ile HBPAE merkezli, Yeni 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerleri sentezlendi. Tezin ikinci bölümünde, Yeni 16 K, Y, Y-HBPAE-b-PCL-DI-PU polimerik alçı, 16 K, Y, Y-HBPAE-b-PCL kopolimer ve 1,6 heksametilen diamin diizosyanat bileşiği kullanılarak, 80°C ‘de kondenzasyon polimerizasyonu ile hazırlandı. Tezin üçüncü bölümünde, Ticari portland çimento (OPC)’nun özelliklerini geliştirmek amacıyla Yeni 16 K, Y, Y-HBPAE-b-PCL katkısı içeren, Yeni 16 K, Y, Y-HBPAE-b-PCL-OPC ve 16 K, Y, Y-HBPAE-b-PCL-DI-PU polimerik alçı-OPC kompozitleri hazırlandı. Kompozitlerin basınç ve darbe dayanımı, eğilme mukavemet testleri incelendi.

Anahtar Kelimeler: 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL, 16 K, Y, Y-HBPAE-b-PCL-DI-PU polimerik alçı, OPC, ROP, ε-CL, 16 K, Y, Y-HBPAE-b-PCL-OPC, 16 K, Y, Y-HBPAE-b-PCL-DI-PU polimerik alçı-OPC

Master Thesis

SUMMARY

PREPARATION, IMPLEMENTATION AND INVESTIGATION OF MECHANIC PROPERTIES OF THE NEW 16 ARMS, STAR, COIL-HBPAE-B-PCL COPOLYMERS, 16 ARMS, STAR, COIL-HBPAE-B-PCL-ORDINARY PORTLAND CEMENT AND 16-ARMS, STAR, COIL-HBPAE-B-PCL-DI, POLY URETHANE-ORDINARY PORTLAND CEMENT COMPOSITE SAMPLES

Ertuğrul TÜTÜNCÜ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ
2017, 91 Pages, 32 Pages Appendix

This thesis composes of three sections. AB₂ monomer was prepared by amidation reaction of diethanolamine and maleic anhydride at 25°C, in the first section of the thesis. Hyperbranched polyamide-ester(HBPAE) was synthesized by a solution condensation polymerization through pseudo-one-step process using AB₂ monomer and pentaerythritol in the presence of p-toluene sulfonic acid as a catalyst. The new 16 Arms, Star, Coil-HBPAE-b-PCL copolymers with HBPAE core were synthesized from HBPAE and epsilon caprolactone(ϵ -CL) monomer by using Ring Opening Polymerisation(ROP) in Tin octoat catalyst at 80°C, 90°C ve 120°C. The new 16 A, S, C-HBPAE-b-PCL-DI-PU polymeric plaster was prepared by using the new 16 A, S, C-HBPAE-b-PCL copolymer and 1,6-hexamethylene-diamindiisocyanate compounds at 80°C with the condensation polymerization in the second section of the thesis. The new 16 A, S, C-HBPAE-b-PCL-OPC composites containing 16 A, S, C-HBPAE-b-PCL additive were prepared for the purpose of improve of Ordinary Portland Cement(OPC) properties in the third section of the thesis. The compressive strength and the bending resistance tests of the composites were investigated.

Key words: 16 A, S, C-HBPAE-b-PCL, 16 A, S, C-HBPAE-b-PCL-DI-PU polymeric plaster, OPC, ROP, ϵ -CL, 16 A, S, C-HBPAE-b-PCL-OPC, 16 A, S, C-HBPAE-b-PCL-DI-PU polymeric plaster-OPC

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Bazı organik polimerler	2
Şekil 2. Silikon ve silizanın yapı formülü.....	3
Şekil 3. Tamamen inorganik polimerlere örnek.....	4
Şekil 4. Düz zincirli polimer örnekleri.....	5
Şekil 5. Düz zincirli polimer yapısı.....	5
Şekil 6. Dallanmış polimer yapısı	6
Şekil 7. Çapraz bağlı polimer yapısı	6
Şekil 8. Ağ yapılı polimer yapısı.....	7
Şekil 9. Amorf, yarı-kristalin ve tam kristalin arasında sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim grafiği	10
Şekil 10. GPC çıkış sinyalinin alıkonma hacmine karşı grafiği	13
Şekil 11. GPC cihazının genel şeması	14
Şekil 12. Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram	15
Şekil 13. Şematik olarak kompozit malzemenin bileşenleri	19
Şekil 14. Kompozit malzemeyi oluşturan ana malzeme gruplarının sınıflandırılması.	20
Şekil 15. Polimerlerin betonda üç ayrı kullanımı	22
Şekil 16. Bir hidroksi asitin dimerleşmesi	28
Şekil 17. Bir dimerin trimer ve tetramerleşmesi	28
Şekil 18. Bir trimerin ortamdaki türlerle reaksiyonu	28
Şekil 19. Bir poliester polimeri	29
Şekil 20. Lakton kondenzasyon tepkimesi.....	30
Şekil 21. Bisklorformat ile diaminin örnek reaksiyonu	30
Şekil 22. Poliüretanın 1,6-hekzandiizosiyanat ile tepkime reaksiyonu.....	31
Şekil 23. Poliüre oluşumu	31
Şekil 24. Katyonik polimerizasyon monomerleri	33
Şekil 25. Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler	34
Şekil 26. Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları.....	35
Şekil 27. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.	38
Şekil 28. Etilen oksit'in halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.....	39

Şekil 29. Trioksan'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.	40
Şekil 30. Tetrahidrofuran'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.	40
Şekil 31. Adipik anhidrit'in halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi	41
Şekil 32. Kaprolaktam'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi	42
Şekil 33. ε-kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi	42
Şekil 34. Katyonik ROP için genel mekanizma.....	43
Şekil 35. Anyonik ROP için mekanizma	44
Şekil 36. ε-Kaprolakton monomerinin anyonik ROP'u.....	45
Şekil 37. Eşgüdüm-yerleştirme ROP başlatma mekanizması.....	46
Şekil 38. Koordinasyon ekleme mekanizması vasıtasıyla laktonların ROP' u	46
Şekil 39. Halka-açılma polimerizasyonunda en çok kullanılan iki ayrı katalizör.....	47
Şekil 40. Sn(Oct) ₂ ile halka-açılma polimerizasyonu mekanizması için izlenen iki farklı yol.....	48
Şekil 41. Alüminyum oksitlerin yapısı	49
Şekil 42. Halka-açılma polimerizasyonunda moleküllerarası karşılıklı esterleşme reaksiyonu	50
Şekil 43. Halka-açılma polimerizasyonunda molekülüçi karşılıklı esterleşme reaksiyonu	51
Şekil 44. Blok kopolimer zinciri	52
Şekil 45. Polikaprolakton yapısı	54
Şekil 46. AB ₂ monomer sentez reaksiyonu.....	60
Şekil 47. Yüksek dallanmış poliamid-ester (HBPAE) makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu	61
Şekil 48. ROP ile 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer sentez reaksiyonu	62
Şekil 49. Çapraz bağlı 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı mekanizması.....	64
Şekil 50. Kullanılan kalıp örnekleri	65
Şekil 51. Kalıplara dökülmüş kompozit örnekleri	66
Şekil 52. Kompozit çimento örneklerinde eğilme, direnç ve dayanıklılık testi uygulanan test cihazı	69

- Şekil 53. Portland çimentosu ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimeri kompozitlerinin mukavemet testinin sütun grafiği gösterimi 77
- Şekil 54. Portland çimentosu ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimeri kompozitlerinin karakteristik sütun grafiği gösterimi..... 78
- Şekil 55. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU kompozit kıyaslaması.. 80



TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Polimer betonların tipik özellikleri	26
Tablo 2. MTS Criterion marka 45 model mekanik test cihazının kendi standartları.....	68
Tablo 3. AB ₂ monomerinin % bozunma verileri	70
Tablo 4. HBPAE makrobaşlatıcının % bozunma sonuçları.....	72
Tablo 5. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin % bozunma sonuçları.....	74
Tablo 6. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-DI esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının % bozunma sonuçları.....	75

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

AB ₂ Monomer	: Maleik Anhidrit ve Dietanol Amin ile sentezlenen monomer
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
D-LA	: D-Laktidin
DEA	: Dietanol Amin
DI	: Diizosiyanat
DMSO-d ₆	: Döteryumlanmış dimetil sülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
H.I.	: Heterojenlik indisi
HBPAE	: Yüksek Dallanmış PoliAmid-Ester
MA	: Maleik Anhidrit
OPC	: Ticari Portland Çimento
PCL	: Poli(ε-kaprolakton)
PC	: Polimer Beton
PER	: Pentaeritritol
PIC	: Polimer Emdirilmiş Beton
PMC	: Polimer ile Modifiye Edilmiş Beton
PU	: Poliüretan
ROP	: Ring Opening Polymerization (Halka Açılma Polimerizasyonu)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
THF	: Tetrahidrofur
TGA	: Termogravimetrik Analiz
b	: Blok
T _c	: Kristalitesi
T _d	: Bozunma sıcaklığı
T _g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T _k	: Kristallenme sıcaklığı
T _m	: Erime sıcaklığı
¹³ C-NMR	: Carbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

^1H NMR : Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
 ϵ -CL : Epsilon Kaprolakton
p-TSA : Para toluen sülfonik asit



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Polimerler, kendini kovalent bağlarla tekrar eden ve bu tekrar yapılarının Van der Waals bağları ile bir arada bulunmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Kendini tekrar eden bu yapılar DNA (Deoksiribo Nükleik Asit) 'nın fiziksel ve duyuşsal karakterini belirlediği gibi polimerin ağırlığını, esnekliğini, dayanıklılığını, yalıtkanlığını, optik şekillerini ve maliyetini belirler. Kendini tekrar eden bu yapılara ise monomer adı verilir [1].

Monomerlerin kimyasal tepkime sonucu bağlanma reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları adı verilir. Polimerdeki tekrarlayan monomer sayısına ise polimerizasyon derecesi (P_n) denir ve tekrarlanan her birim monomere eşit veya yaklaşık olarak eşittir. Polimerler çeşitli monomerlerden oluşabildiği gibi tek bir tip monomerden de oluşabilir. Tek bir tip monomerden oluşmuş polimerlere homopolimer, birden fazla tip monomerden oluşmuş polimerler ise kopolimer olarak tanımlanır.

Polimerlerin molekül ağırlığı monomerin molekül ağırlığının tekrarlayan birim sayısı ile çarpımından bulunur. Bu ağırlığın kesin bir ifade olmayışı polimerin farklı ve uzun zincirlerden oluştuğundan dolayısıdır. Bu sebeple polimerin molekül ağırlığı, polimerin ortalama molekül ağırlığı olarak ifade edilmesine sebebiyet verir.

Polimerlerin molekül ağırlığı ve farklı molekül zincirlerinden dolayı kesin bir erime noktası belirlenemeyeceğinden camsı geçiş sıcaklığı (T_g) en önemli özelliğidir. Polimerlerin kullanım özellikleri ve alanları camsı geçiş sıcaklığı ile belirlenir. Camsı geçiş sıcaklığının altında polimerler, sert ve kırılğan camsı geçiş sıcaklığının üstünde olan polimerler kauçuksu ve yumuşak halde olurlar.

Polimerler doğal olarak canlı varlıkların yapısında oluşurlar. Dolayısı ile organik yapı gösterirler. Doğal polimerlere örnek olarak; deri, karbonhidrat, DNA, yün, saç, ağaç ve kauçuk verilebilir. Doğal polimerler molekül ağırlığı ve özellikleriyle kullanışlı olduğundan, çoğalan ihtiyaçlar için özelliklerinin yetersizliği ve yapılarının aydınlatılması ile geliştirilmeye açık olması, sentetik polimer üretiminin hızla gelişmesine neden olmuştur [2].

Polimerlerin bazı özellikleri uç kısımda bulunan fonksiyonel gruplar yardımıyla değiştirilebilmektedir [3].

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklerine göre birçok şekilde sıralanabilir.

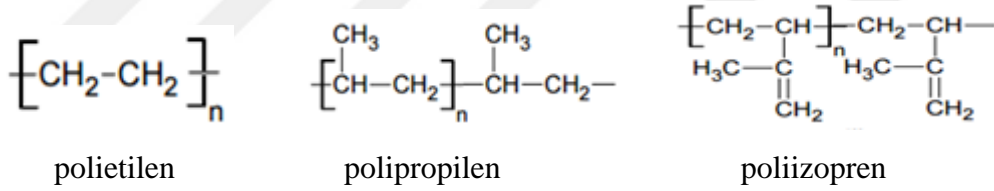
1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

Polimerleri kimyasal yapılarına göre iki sınıfta incelenir.

1.2.1.1. Organik Polimerler

Yapılarının genelinde karbon ve hidrojen atomu bulunmaktadır. Ana zincirin temel bileşeni karbon atomudur. Sentetik ve doğal polimerlerin büyük bir kısmı organik polimerlerden oluşmaktadır.

Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz v.b. gibi polimerleri organik polimerlere örnek olarak verilebilir [4].



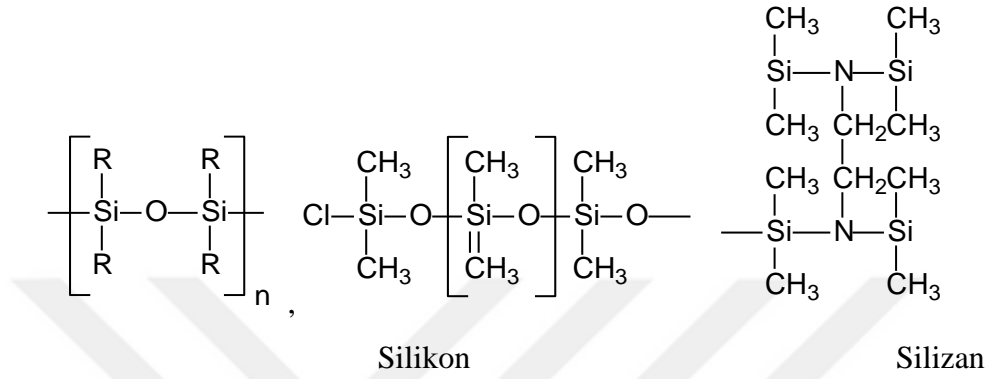
Şekil 1. Bazı organik polimerler

1.2.1.2. İnorganik Polimerler

Polimerlerinin büyük bir kısmının ana zincir temel bileşeni karbon olmasına karşın karbonun yerine silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomların bulunabildiği polimerlere inorganik polimer denir [4].

1.2.1.2.1. Organik-İnorganik Polimerler

İnorganik polimerler yapılarında organik kısımlarda bulundurabilir. Silizan ve silikon tipik örnekleridir [4].



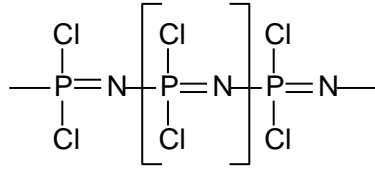
Şekil 2. Silikon ve Silizanın yapı formülü

1.2.1.2.2. Metal Kompleks Polimerleri

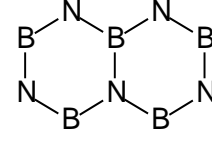
Koordinasyon polimerleri olarak da bilinen bu polimer çeşidi bünyesindeki karbonil ve siyanür gruplarının metal katyonlarıyla kompleksler vermesiyle oluşur. Asetonil asetonat ve ftalosiyanın kompleksleri tipik örnekleridir [4].

1.2.1.2.3. Tamamen İnorganik Polimerler

Silisyum-azot, bor-azot ve fosfor-azot bağlarına dayalı polimerlerdir. Polidiklorofosfonitril ve borazon (elmas yapısındaki bor nitrür polimeri) tipik örnekleridir [4].



Poliklorofosfonitril



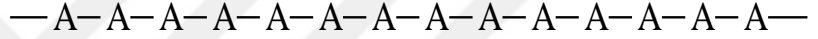
Bornitrür

Şekil 3. Tamamen inorganik polimerlere örnek

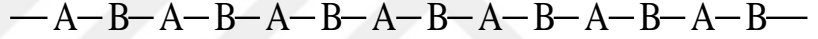
1.2.2. Yapılarına Göre Polimerler

Homopolimerler (A) ve kopolimerler (A, B gibi) tekrar birimlerinin polimer zincirindeki düzenlenmesine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [5].

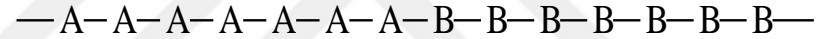
Homopolimer



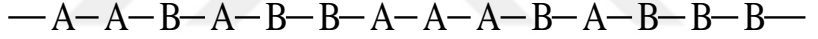
Ardışık kopolimer



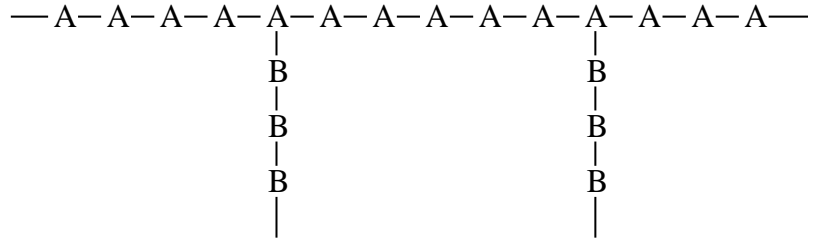
Blok kopolimer



Rastgele kopolimer



Graft kopolimer

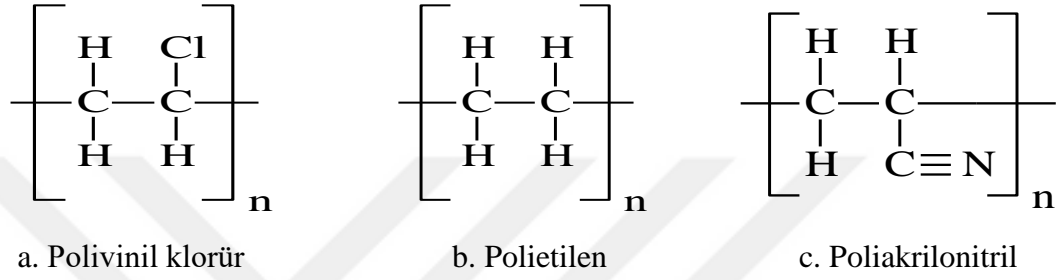


1.2.2.1. Zincir Yapısına Göre Polimerler

Monomer moleküllerinin birleşmesi, halkaların birleşerek zinciri oluşturması gibi polimeri oluşturduğundan, polimer molekülü yerine polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer zincirini şekline göre üç şekilde sınıflandırabiliriz.

1.2.2.1.1. Düz Zincirli Polimerler

Polimer düz bir zincir olarak sıralanmıştır. Ana zincirleri kovalent bağla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal olan bu polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek tekrar tekrar şekillendirilebilirler. Polivinil klorür, polietilen ve poliakrilonitril bu tip polimerlere örnektir [6].



Şekil 4. Düz zincirli polimer örnekleri



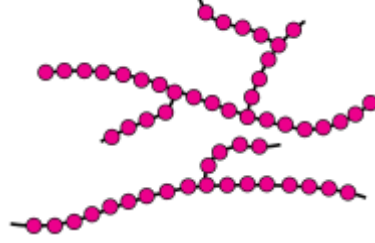
Şekil 5. Düz zincirli polimer yapısı

1.2.2.1.2. Dallanmış Polimerler

Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısına benzer dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağ ile bağlanmıştır. Bu polimerlere dallanmış zincirli polimerler denir.

Bu polimerlerin dallanmış zincirleri polimerizasyon sırasında yan tepkime veya ikincil tepkimelerin oluşumu sonucu meydana gelir. Yan dalların boyları aynı uzunlukta olmayabilir veya bu yan dalların üzerinde başka gruplarda olabilir. Dallanmış ve düz zincirli polimerlerin özellikleri genelde yakındır. Kristallenme oranlarının düşüklüğü, farklı çözeltili viskozitesi veya farklı ışık saçılması gibi özelliklerinden dolayı düz zincirli polimerlerden ayrılırlar.

Viskozitesi farklı olmak koşulu ile aynı çözücülerde çözünebilirler. Dallanmış polimerlerin yan dallarından dolayı kristallenme eğilimi azdır [6].



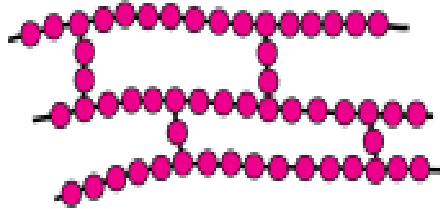
Şekil 6. Dallanmış polimer yapısı

1.2.2.1.3. Çapraz Bağlı Polimerler

Çapraz bağlı polimerlerin bağlarında birden fazla ana zincir vardır ve bu zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan ağ yapıda bir özellik gösterirler. Değişik uzunluktaki zincir parçalarının birbirine kovalent bağlar ile bağlı olduğu için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir.

Bu polimer türü çözünmez, ancak uygun çözücülerde belli miktarda şişerler. Şişme yoğunluğu çapraz bağ yoğunluğu ile değişir. Çapraz bağ miktarı arttıkça polimerin çözücüdeki şişme miktarı azalır. Çok çapraz bağa sahip polimerler çözücülerden etkilenmez.

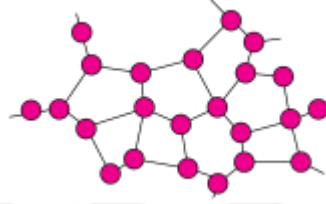
Çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler [6].



Şekil 7. Çapraz bağlı polimer yapısı

1.2.2.1.4. Ağ Yapılı Polimerler

Ağ(Network) polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Yani yapıda kullanılan monomer ikiden fazla bağ yapmaya uygundur. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar. Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle çapraz bağlanma gibi erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler [7].



Şekil 8. Ağ yapılı polimer yapısı

1.3. Polimerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı yaklaşık 10000'in üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Polimerin kullanım amacına uygun, optimum bir molekül ağırlığı bölgesi oluşturulabilir. Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıklı ortalama bir değerdir. Çoğunlukla üç çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), viskozite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı (M_v)'dir [2, 8, 9].

1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)

Kaynama noktası yükselmesi (ebülliyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi), buhar basıncı azalması ve osmotik basınç gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam

ağırlığının (W), polimerdeki toplam molekül sayısına (N_x) oranıyla bulunur. N_x , molekül ağırlığı M_x olan dağılımdaki polimer türlerinin toplam sayısı olmak üzere;

$$M_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

bağıntısı ile verilir.

1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)

Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımında büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması;

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada C_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık konsantrasyonu, W_x ise ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık kesridir.

1.3.3. Molekül Ağırlığı Vizkozite Ortalaması (M_v)

Vizkozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır:

$$M_v = \left[\sum W_x M_x^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{\alpha+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3)$$

Bu denklemdeki α bir sabittir. $\alpha = 1$ için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması eşittir. Genellikle, $\alpha = 0,5 - 0,9$ arasında değer aldığından $M_v < M_w$ olur. Heterojen (polidispers) bir polimer için; $M_w > M_v > M_n$ şeklindedir.

1.3.4. Molekül Ağırlığı Dağılımı

Molekül ağırlığı ortalamalarının birbirine oranı (M_w / M_n) ile molekül ağırlığı dağılımı hesaplanmaktadır. Bu oran, heterojenlik indisi (HI) ya da polidispersite indisi (PDI) olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değer büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir. Heterojenlik indisinin 1-2 arasında bir değere sahip olması, polimerin tüm zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Ticari polimerlerin heterojenlik indisleri elde edilme yöntemlerine göre çok çeşitlilik göstermektedir [2].

1.4. Polimerin Isıl Davranışları

Bazı polimerler enjeksiyon, ekstruzyon vb. yöntemlerle şekillendirilirken belli düzeyde kristallenirler. Ancak bu şekillendirme işlemleri sırasında büyük polimer moleküllerinin tamamının bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristalin yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerler amorf veya yarı-kristalindirler. Yarı-kristalin polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içerisinde dağıtılmış küçük kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzer.

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları, yapılarında amorf ya da kristal bölgelerin varlığına yakından bağlıdır.

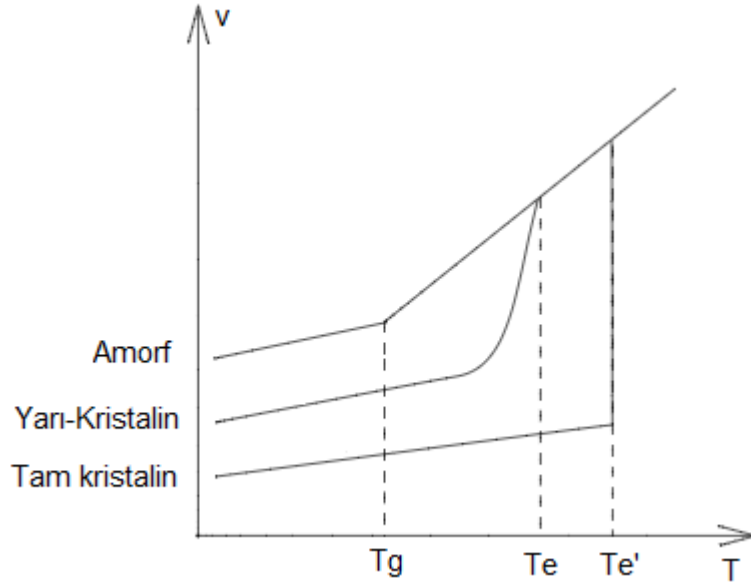
Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) adı verilen bir sıcaklıkta yumuşar ve kauçuk özellikleri gösterir (poliizobütülen, polibütadien gibi). Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecedir. Örneğin, amorf ve kırılğan olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda şekillendirilecek kıvama gelir, ileri ısıtmada sıvı gibi davranır.

Yarı-kristalin polimerlerin örgüsünde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında, amorf polimerler gibi kırılandırılar. Kırılğanlık özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik

davranışa geçerler (polietilen, polipropilen gibi). Yapıdaki kristal bölgeler, amorf bölgeler için çapraz bağlayıcı görevi yaparak polimer örgüsünü sıkıca bir arada tutar. Bu nedenle yarı-kristalin polimerler erime sıcaklığına kadar (T_e) esnek termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

Tam kristalin polimerler serttirler ve amorf bölgeler bulunmadığından camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaşıldığında kristal yapı yıkılır ve polimer erir.

Amorf, yarı-kristalin ve tam kristalin polimerlerinin yukarıda değinilen ısı geçişlerdeki davranışları Şekil 9 'da topluca gösterilmiştir.



Şekil 9. Amorf, yarı-kristalin ve tam kristalin arasında sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim grafiği

Amorf polimerinin camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde veya yarı-kristalin ve tam kristalin polimerlerin erime noktaları üzerinde ısıtılmaları sürdürülür ve yeterince yüksek sıcaklıklara çıkılırsa polimer yapısındaki en zayıf kovalent bağlar kopmaya başlar. Bir polimer moleküllerini buharlaştırmak için verilmesi gereken enerji, bağ kırılma enerjilerinden çok daha fazladır. Bu nedenle polimerler kaynamadan önce bozunurlar [2, 4, 10-12].

1.4.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Konu girişinde vurgulandığı gibi doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf, yarı-kristalin polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Sıcaklık yumuşama noktası üzerinde atırıldığında yarı-kristalin polimerler belli bir sıcaklıkta erir, amorf polimerler ise kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden geçerek sıvı görüntüsü alırlar. Sözü edilen ısı geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim ve özgül ısınma ısısı gibi bazı özelliklerinde değişme gözlenir. Isıtılan veya soğutulan bir polimer örneğinin bu tür özellikleri izlenerek camsı geçiş ve erime sıcaklıkları bulunabilir.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf bir madde ısıtıldığında özgül hacim belli bir hızla artar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısısının büyüklüğü değişmiştir.

Yarı-kristalin polimerlerin camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında polimer örgüsünde amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Erime noktasına ulaşıldığında ise polimerin kristal bölgeleri erir.

Tam kristalin maddelerin özgül hacimleri erime noktasına kadar belli bir hızla artar. Erime noktasına ulaşıldığında kristal yapı bozunur ve madde erir. Kristal yapının tamamen bozunmasını sağlayacak ısı alınana kadar yapı değişmez. Erime sırasında gerçekleşen katı-sıvı faz değişimi nedeniyle hacimde sıçrama biçiminde bir artış gözlenir [2, 4, 10-12].

1.4.2. Isıl Geçişlerde Zincir Hareketleri

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme, titreşim gibi hareketlerini sürdürürler. Ancak zincirler, eğilip-bükülme türü hareketleri yapamazlar. Bu nedenle polimer zincirleri, dışarıdan yapılan mekaniksel etkiler altında biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlamalarda kovalent bağlar üzerinden kırılırlar.

Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında amorf bölgelerdeki zincirlerin eğilip-bükülme hareketleri yapabilmesi için gerekli enerji karşılanır ve polimer yumuşar. Bu anlamda camsı geçiş sıcaklığı, zincir hareketlerinin başladığı sıcaklıktır. Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığına gelinmeden önce bir dereceye kadar yumuşama gözlenebilmektedir.

Tam amorf polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılmaları sürdürülürse, polimer zincirlerinin enerjisi dolayısıyla hareketliliği dereceli artar ve daha önce de vurgulandığı gibi polimer kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır.

Camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki yarı-kristalin polimerlerin zincirleri, kristal bölgelerin etkisinden dolayı dışarıdan kesme, koparma gibi bir etki yapılmadıkça erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar. Erime noktası üzerinde ise zincirler bağımsız hareket edebilir [2, 4, 10-12].

1.4.3. Isıl Bozunma Sıcaklığı

Polimerler yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, öncelikle polimer yapısındaki en zayıf kovalent bağlar kırılır ve polimer bozunmaya başlar. Polimerin bozunmaya başladığı sıcaklığa ısıl bozunma sıcaklığı denir. Polimerlerin buharlaştırılması için verilmesi gereken enerji, polimer moleküllerinin iriliğinden dolayı her zaman polimerin yapısındaki kimyasal bağların kırılma enerjisinden yüksektir. Bu nedenle polimerler kaynamadan önce bozunurlar. Termoplastiklerde bozunma genelde erimeden sonra, termoset polimerlerde ise katı halde başlar. Bazı termoplastikler erime sıcaklığı yakınlığında da belli düzeyde bozunmaktadırlar.

Bozunmaya uğrayan polimerin mekanik dayanım, uzama türü özellikleri değişebilir. Bağ kırılmaları sonucu sistemden gaz çıkışı gözlenebilir, dış görünüşü ve rengi değişir [2, 4, 10-12].

1.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

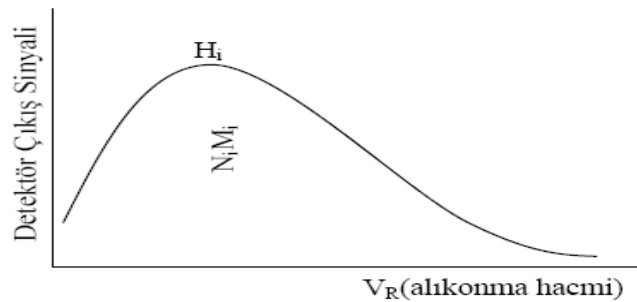
GPC, 1960'ların ortalarında geliştirilmiştir ve bir polimerin molar kütesinin tam anlamıyla belirlenmesinde oldukça kuvvetli bir metottur. Bu teknikte çok az miktarda polimer örneğine ihtiyaç olması da en büyük avantajlarından.

GPC'nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır. Bu nedenle bir GPC cihazı esas itibarı ile pompalar, kolonlar ve dedektörlerden meydana gelir. Pompalar taşıyıcı çözücünün çözücü deposu, kolon ve dedektör içinden belli bir basınç altında belli bir hızla sirkülasyonunu sağlarlar. Kolonlar

katı halde değişik büyüklükte gözeneklere sahip olan, çözücü ile temas edince şişen kolon dolgu maddeleri ile doludur. Biri örnek diğeri kıyas kolonu olmak üzere iki kolon vardır. Dedektörler ise polimerlerde bulunan belli bir spektrofotometrik özelliğe veya kırılma indisine dayanarak çözeltideki polimer miktarı ile orantılı bir sinyal oluşturan sistemlerdir.

GPC, moleküllerin büyüklüklerine göre ayrıldığı sıvı kromatografisinin bir şeklidir. Bu yöntemde, polidispers bir polimerin seyreltik çözeltisi, mikro gözenekli jel taneciklerinin bulunduğu bir kolondan akmaya bırakılır. Jel olarak, genellikle polistiren ve gözenekli cam kullanılır. GPC’de gerçekleşen temel olay, polimer moleküllerinin kolondan geçerken jeldeki mikro gözenekler tarafından tutulmasıdır. Jelin gözenek büyüklüğü kritik bir öneme sahiptir ve tipik olarak 50-106 Å aralığındadır. Küçük moleküller, büyük moleküllere oranla jeldeki gözeneklere daha kolay girerler ve bu şekilde daha uzun akış yoluna sahip olurlar. Böylece kolondan daha uzun sürede akarlar. Büyük moleküller ise büyük gözeneklerin dışında gözeneklere giremezler. Bu nedenle akış yolları ve dolayısıyla akış süreleri daha kısadır. Kolondan, çözelti akışının devam etmesiyle, önce büyük moleküller ve daha sonra küçük moleküller gelerek birbirinden ayrılırlar. GPC’de akış zamanı molekül büyüklüğü ile ters orantılıdır [13].

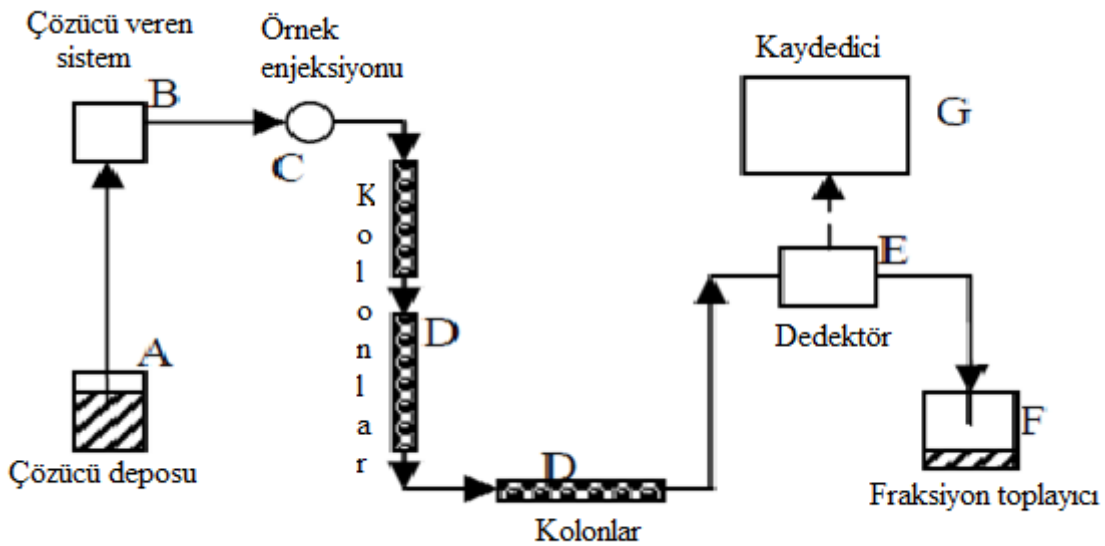
Kolondan çıkan çözelti aynı hızla dedektör hücresi içinden geçer. Bu sırada dedektörde şiddeti, içinde bulunan polimer miktarı ile orantılı bir sinyal meydana gelir. Şekil 10 ’da şematik olarak gösterilen bir GPC kromatogramı, dedektör çıkış sinyalinin alıkonma hacmine (V_R) karşı kaydedilmesi ile elde edilir. Uygulamada genelde dedektör çıkış sinyali yerine temel çizginin üzerindeki (H_i) yüksekliği kullanılır. Kromatogramları kaydederken her defasında eşit miktarda örneğin enjeksiyonu mümkün olmadığı için GPC kromatogramlarında kullanılmadan önce mutlaka bir normalleştirme yapılmalı sonra standart kromatogram ile karşılaştırılmalıdır [14].



Şekil 10. GPC çıkış sinyalinin alıkonma hacmine karşı grafiği

Bu metot, kullanılan jelin tipine göre birçok değişik çözücü ve polimerlere uygulanabilir. Polistiren jel için, tetrahidrofuran, toluen veya yüksek sıcaklıklarda o-diklorobenzen gibi çözücülerde apolar polimerler çözülebilir. Gözenekli cam jeli için, sulu çözücüler içeren daha polar sistemler kullanılabilir [15].

GPC, molekülleri büyüklüklerine göre ayırıp, sonuçları bir büyüklük dağılım eğrisiyle verse de, bu teknik kesin bir molekül ağırlığı değeri veremez. Molekül ağırlığı kesin olarak bilinen bir polimer standardı ile kalibrasyon yapmak gerekir. Bunun için kullanılan çeşitli polimerler vardır. En çok kullanılan standart polistirendir. Molekül ağırlığı $500-15 \times 10^6$ arasında olan ve $M_w / M_n \approx 1.05$ olan polimer örneği bu iş için oldukça uygundur. Kalibrasyon için kullanılan diğer polimer standartları arasında polimetil metakrilat, poli (α -metil stiren), cis-poliizopren, polietilen oksit, polietilen glikol ve polietilen sayılabilir.



Şekil 11. GPC cihazının genel şeması

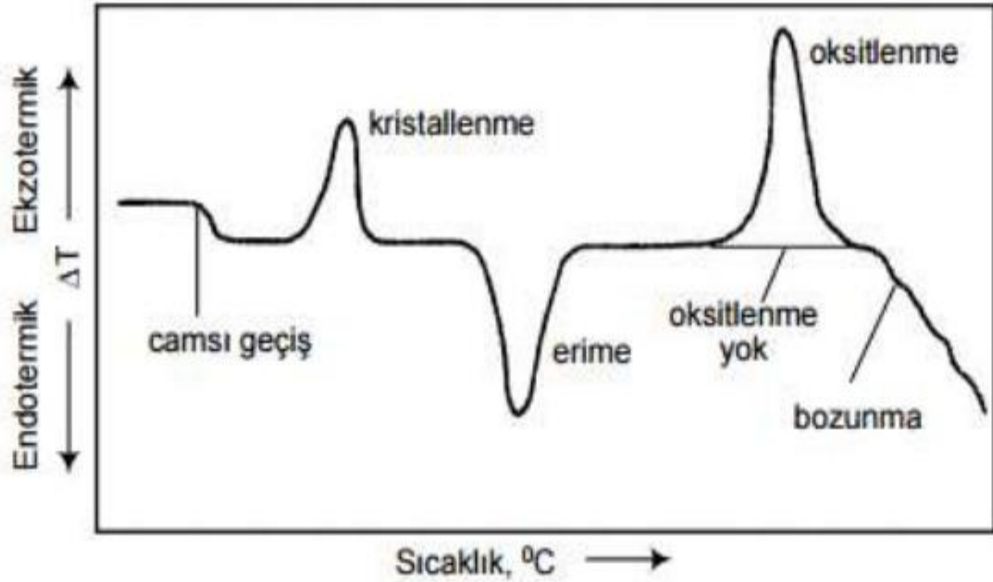
1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre bir malzemenin bazı karakteristik özelliklerini ölçmek için kullanılır. Kullanılan bu teknik maddenin; fiziksel özellikleri olan T_g (camsı geçiş sıcaklığı), T_m (erime sıcaklığı), T_c (kristalitesi) hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlar.

Ayrıca fiziksel özelliklerin yanı sıra kimyasal bir özellik olan T_d (bozunma sıcaklığı) da DSC ile gözlemlenebilir [16].

Diferansiyel taramalı kalorimetri veya DSC termal analizde kullanılan termo analitik bir yöntemdir. Numune ve referansın sıcaklığını arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans deney süresince aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılır. DSC analizi için sıcaklık programı genellikle numune tutucunun sıcaklığının zamana karşı lineer bir şekilde artacak şekilde dizayn edilmiştir. Referans malzemesinin ısı kapasitesinin taranan sıcaklık aralığı üzerinde iyi bir şekilde tanımlanmış olması gereklidir [16].

DSC'nin temel uygulama alanları ekzotermik ayrışma, erime gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. Bu geçişler enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimleri içerir ve DSC tarafından büyük bir hassasiyetle ölçülebilir. DSC deneylerinden ısı akışının zamana veya sıcaklığa göre çizilen eğrisi elde edilir. İki farklı eğilim vardır: Numunedeki ekzotermik reaksiyonlar deney yapmak için kullanılan ölçüm cihazlarında kullanılan farklı teknolojilere bağlı olarak negatif veya pozitif tepe noktası olarak gösterilir. Bu eğri hal değişimlerinin entalpilerini hesaplamak için kullanılabilir [16].



Şekil 12. Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram

1.7. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz veya TGA, numunede sıcaklığa bağı olarak meydana gelecek ağırlık değişikliklerini tanımlamaya yarayan bir test yöntemidir. Bu analiz ağırlık, sıcaklık ve sıcaklık değişiminin yüksek kesinlikli ölçümlerine bağıdır. Birçok ağırlık kayıp eğrisi birbirlerine benzediğinden ağırlık kayıp eğrisinin sonuçları yorumlanmadan önce bir dönüşüme ihtiyaç duyulabilir. Ağırlık kayıp eğrisinin türevi hangi noktalarda ağırlık kaybının daha belirgin olduğunu anlatmak için kullanılabilir. Yine de daha ileri düzenlemeler ve çakışan tepe noktalarının ters evrimi yapılmadan yorumlanması sınırlandırılmalıdır [16].

TGA, polimer gibi materyallerin karakteristiklerinin belirlendiği araştırma ve testlerde bozulma sıcaklığı, materyal tarafından emilmiş nem, materyal içindeki inorganik ve organik komponent seviyesi, patlayıcıların ayrışma noktaları ve çözücü tortularının tanımlanması için kullanılır. Ayrıca yüksek sıcaklıklı oksidasyondaki aşınma kinetiğinin tahmini için kullanılır [16].

1.8.Beton

Beton, inşaat işlerinde çok yaygın kullanım alanı bulan bir yapı malzemesidir. Beton karışımı temel olarak çimento, su, agrega ve üretilecek betonun amacına uygun katkı maddeleri içerir. Beton elde etmek için betonun bileşenlerinin özellikleri belirlenir. Belirlenen bu özellikler uygun ise, beklenen özellikleri yerine getirecek şekilde beton karışım oranları hesaplanır. Bu işlem genellikle 1 m³ karışım için gerekli olan çimento, kum, agrega, su ve katkı maddesi miktarlarının hesaplanması neticesinde gerçekleşir [17].

1.8.1. Betonun Bileşenleri

1.8.1.1. Çimento

Çimento ana hammaddesi kil, kalker ve alçıtaşı olan hidrolik bir bağlayıcıdır. Dolayısıyla çimentonun beton içerisinde bağlayıcı özelliği gösterebilmesi için su ile reaksiyona girmesi gerekmektedir. Beton içeriğindeki çimento, su ile reaksiyona girerek

çimento hamurunu meydana getirir; oluşan bu hamur, karışımın içindeki agrega yüzeylerini kaplar ve taneler arası boşlukları doldurur; böylece bağlayıcı görevini üstlenmiş olur [18]. Çimento parçacıklarının su ile teması sonucu oluşan kristaller kenetlenerek katılaşır. Katılaşma sonucu betonun doluluğu artar; ayrıca, beton içerisindeki boşlukların dolması ile geçirgenlik azalır [19]. Betonda kullanılan Portland çimentosunun elde edilmesi; kırılmış kalker, kil ve gerekli ise demir cevheri ve/veya kumun öğütülerek toz haline getirilmesinin ardından 1400-1500°C 'de pişirilerek "klinker" adı verilen malzemenin elde edilmesini takiben bu malzemeye % 4-5 oranında alçıtaşı eklenip toz haline getirilmesi ile gerçekleşir [20].

1.8.1.2. Agrega

Agrega beton içerisinde bir dolgu malzemesi olarak kabul edilmektedir. Beton katkıları üretilecek betonun özelliklerini belirlemeye yardımcı olsa da; betonun karışımına hacimce ortalama % 60 ile % 85 oranında giren agrega, betonun nihai karakteristik özelliklerini belirlemede etkin rol oynar [21]. Amaca uygun beton elde edebilmek için o amaca hizmet eden agreganın kullanılması gerektiği bilinen bir gerçektir. Üretilecek betona uygun agrega seçimi yapılırken; agreganın kimyasal yapısı, özgül ağırlığı, dayanımı, boşluk yapısı, tane şekli ve boyutları, yüzey yapısı ve su emmesi gibi özellikleri göz önüne alınır [22].

1.8.1.3. Katkı Maddeleri

Beton katkı maddeleri, betona üretim esnasında katılan; taze haldeki ve/veya sertleştikten sonraki özelliklerini belirleyen kimyasallardır. Bu katkıları tek başlarına kullanılabilecekleri gibi birkaçı bir arada da karışıma eklenebilirler. Karışım içerisine daha kolay eklemek amacı ile sıvı halde kullanılırlar [21]. Beton katkı maddeleri genellikle ; priz süresini kısaltmak veya uzatmak, karışım suyunu azaltmak ve sertleşmeyi kontrol etmek, beton içinde hava sürüklemek, hava oranını azaltmak ve betonu yoğunlaştırmak, betonu daha akışkan bir hale getirmek, genleşmeyi sağlamak, betonun su ve buhar geçirimsizliğini sağlamak, aderansı arttırmak, alkali-silika reaksiyonunu azaltmak, donatı korozyonunu

önlemek, beton terlemesini kontrol etmek, istenen rengi vermek amaçları doğrultusunda beton karışımına eklenirler [19].

1.8.1.4. Karışım Suyu

Doğada bulunan her çeşit su, betonun karışım suyu olarak kullanılabilir. Fakat, karışım suyunun beton prizini ve katılaşmayı etkileyecek, donatının korozyonuna sebep olacak maddeler ile bitkisel ve hayvansal yağlar, alkali tuzlar ve amino asitler içermemesine dikkat edilmelidir. Betonun karışımındaki su çimento ile reaksiyona girerek katılaşmanın yanında işlenebilirliği de sağlamaktadır. Beton karışım hesapları yapılırken su/çimento oranı iyi ayarlanmalıdır. Çünkü su/çimento oranı betonun basınç dayanımını ve dış etkilere karşı dayanıklılığını önemli oranda etkiler. Betonun karışımında kullanılan su/çimento oranı arttıkça basınç dayanımı azalır. Beton karışımında bulunan suyun temel işlevlerinden biri kuru halde bulunan çimento ve agregayı plastik, işlenebilir kütle haline getirmek iken ikincisi ise çimento ile kimyasal tepkimeye girerek plastik kütlelerin katılaşmasını sağlamaktır [19].

1.9. Kompozit Malzemeler

İki ya da daha fazla malzemenin makro seviyede, birbiri içerisinde çözünmeyecek şekilde, özelliklerinin geliştirilmesi amacı ile birleştirilmesinden oluşan malzemeye kompozit malzeme denir.

Kompozit malzemelerde, malzeme üzerinde oluşacak gerilimi taşıyan ve mukavemeti arttıran bir takviye elemanı ile bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak genellikle çoğunluğu oluşturan bir ana malzeme (matriks) bulunmaktadır. Bu iki malzeme grubundan, takviye elemanı kompozit malzemenin mukavemet, yük taşıma özelliğini ve tokluğunu arttırmak, yüksek sıcaklıkta çalışma özelliklerini iyileştirmek amacı ile kullanılırken, ana malzeme (matriks) ise deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını ya da kırılmasını geciktirmektedir. Ana malzeme (matriks) olarak kullanılan malzemenin bir amacı da takviye elemanı olarak kullanılan malzemeleri yük altında bir arada tutabilmek ve yükü homojen olarak dağıtmaktır [23].

1.9.1. Kompozit Malzemelerin Yapıları

Kompozit malzemeler en az bir ana malzeme ve yine en az bir takviye fazından oluşacak şekilde imal edilmektedirler. Kompoziti oluşturan takviye ve ana malzeme, kompozitin yapımı esnasında kullanılan üretim yöntemine ve tasarlanan şekle bağlı olarak fiziki bir birliktelik sergilemektedir. Çeşitli yöntemlerle bir araya getirilmiş olan ana malzeme ve takviye elemanı, kendi özelliklerini tamamı ile kaybetmeden sergilemek üzere, aralarında ara yüzey olarak adlandırılan bir bağlantı bölgesi oluşturarak, tasarlanan formlarını korumaktadırlar [24].



Şekil 13. Şematik olarak kompozit malzemenin bileşenleri [25].

Takviye ve ana malzeme olarak kullanılabilen malzemeler amacına uygun olarak çok çeşitli olabilmektedirler. Fakat genellikle cam, seramik, plastik ve metaller kullanılmaktadır [25]. Kompoziti meydana getiren, ana malzeme, takviye malzeme ve ara yüzey bağının, tasarlanan malzeme formunu korumada üstlendikleri birtakım görevler mevcuttur. Bunlar;

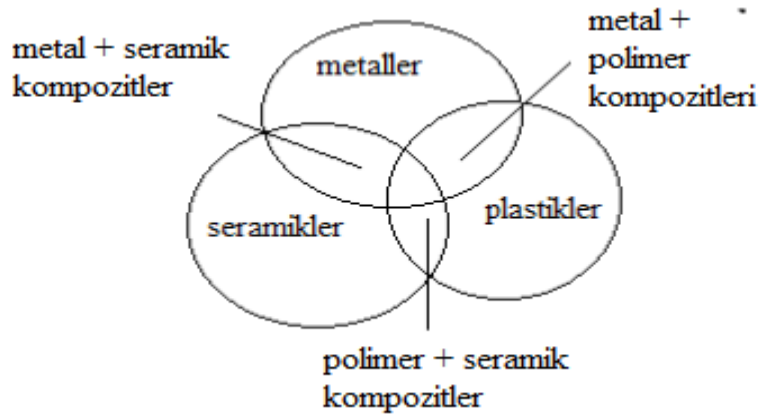
Ana malzemenin görevi, takviye fazını tasarlanan malzeme formunu koruyarak bir arada tutmak ve uygulanan herhangi bir kuvveti, tahribata uğramadan, ara yüzey bağı vasıtası ile takviye fazına iletmek ve dağıtmaktır. İdeal bir ana malzeme başlangıçta düşük viskoziteli bir yapıda iken daha sonra elyafları sağlam ve uygun şekilde çevreleyebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir. Kompozit yapılarda yükü taşıyan takviye elemanlarının fonksiyonlarını yerine getirmeleri açısından ana malzemenin (matrix) mekanik özelliklerinin rolü çok büyüktür.

Takviye fazının görevi ise üretim esnasında ana fazın tane büyüklüğünü kontrol etmek, tane sınırlarındaki hareketleri engellemek ve ana faz tarafından iletilen yükleri paylaşarak, karşı koymakla sorumludur. Kompozit malzemelerde takviye fazı daima gelen kuvvetleri karşılayacak diye bir şey söylenemez. Örneğin; elyaf takviyeli kompozitlerde, malzemeye

gelen yükün birçoğunu elyaflar üstlenirken, parçacık takviyeli kompozitlerde ise yük paylaşımından söz etmek mümkündür [26].

Ana malzeme ile takviye elemanı arasında bağlayıcılık görevi yapan ara yüzey bağıda, genellikle seramik gibi kırılğan özellik sergilemesine rağmen, ana fazın takviye elemanına iletmek istediği yükü, herhangi bir çözülme ya da kırılmaya uğramadan, takviye fazına iletmekle görevlidir. Aynı zamanda malzemenin elastikiyet modülünü etkileyen en önemli bölgedir. Çünkü bilindiği üzere geleneksel bir malzemenin rijitliği, atomlar arası bağın bir göstergesidir. Atomlar arası bağ kuvvetini de, metalin erime sıcaklığının derecesi belirler. Kompozit malzemelerde elastikiyet modülünü ve tokluğu daha çok ara yüzey bağı belirlemektedir. Bu yüzden kompozitin dayanımının iyi olması için ara yüzey bağının istenilen şekilde oluşması beklenir [24, 26].

Elyafın yönlendirilmesi, ana malzemenin (matrix) mekanik özellikleri ve elyaf ile ana malzeme arasındaki bağ kuvvetleri, kompozit yapının mukavemetini belirleyici önemli hususlardır. Ana malzeme olarak kullanılan malzeme, elyaf ile mukayese edildiğinde zayıf ve daha sünektir. Bu özellik kompozit yapıların tasarımında dikkat edilmesi gereken bir husustur. Ana malzemenin kesme mukavemeti ile ana malzeme ve elyaf arası bağ kuvvetleri çok yüksek ise elyaf ya da ana malzemede oluşacak bir çatlağın yön değiştirmeksizin ilerlemesi mümkündür. Bu durumda kompozit gevrek bir malzeme gibi davrandığından kopma yüzeyi temiz ve parlak bir yapı gösterir [26].



Şekil 14. Kompozit malzemeyi oluşturan ana malzeme gruplarının sınıflandırılması [26].

Eğer bağ mukavemeti çok düşükse, elyaflar boşluktaki bir elyaf demeti gibi davranır ve kompozit zayıflar. Orta seviyede bir bağ mukavemetinde ise, elyaf veya ana malzemeden başlayan enlemesine doğru bir çatlak elyaf/ana malzeme ara yüzeyine dönüp elyaf doğrultusunda ilerleyebilir. Bu durumda kompozit sünek malzemelerin kopması gibi lifli bir yüzey sergiler. Kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan ana malzeme (matriks) tipleri; polimer esaslı, metal esaslı ve seramik esaslıdır [24].

1.9.2. Polimer Beton Kompozitleri

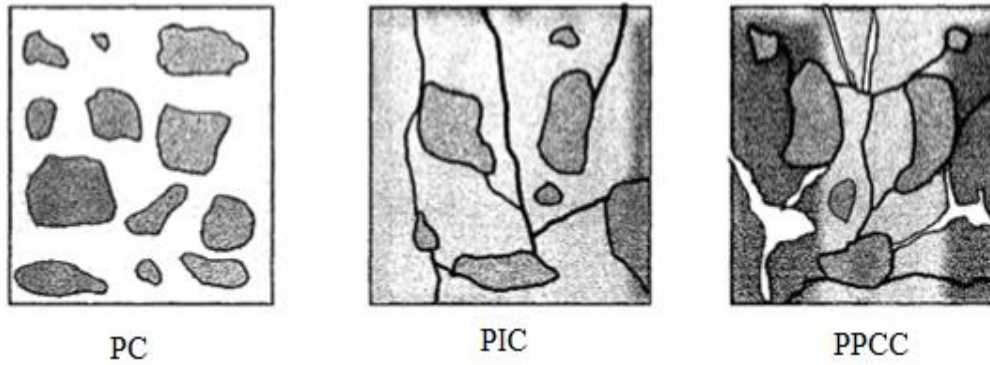
Son yıllarda inşaat sektöründe elde edilen deneyimler sonucu, gelişen yeni inşaat yöntemlerinde; sadece teorik çalışmaların değil, buna paralel olarak da yapı malzemelerinin iyileştirilmesi ve yeni inşaat malzemelerinin geliştirilmesi ile sağlanabileceği yönündedir. Polimer betonun kullanım alanları, gövde olarak (takım tezgâhı, dişli kutusu, pompa ve hassas cihazlarda), boru imalinde; yapıştırıcı ve kaplama malzemesi olarak, yüzeylerde; istenilen boyut ve renklerde, yapı endüstrisinde; kaldırım malzemesi, yaya yolu, ara bölme, prefabrik yapı panelleri imalinde; makine parçası olarak; çimeno bağlayıcısına alternatif olarak; izolatör ve optik aletlerde şeklinde sıralanabilir [27].

İnşaa edilen yapılardan beklenen önemli husus, yapının ekonomik ömrü boyunca herhangi bir onarım maliyeti gerektirmeksizin kullanılması ve ekonomik olarak imal edilmesidir. Bu nedenle çeşitli yapı malzemeleri insan hayatına girmiş ve kullanılmaya başlanmıştır. Çimento bağlayıcısına alternatif olarak kullanılan polimerli betonlar da bu malzemelerden biridir. Daha önceleri genellikle gövde malzemesi olarak kullanılmaya başlanan polimer betonlar, gelişen teknoloji ve yapılan araştırmalar ve çalışmalar doğrultusunda ilk önce çimento ile birlikte kullanılmış daha sonra ise çimentonun yerini almaya başlamıştır [27].

Polimer betonlar tarihsel gelişime göre incelendiğinde; betonların “Beton” CC (çimento betonu) ve “Polimer Kompozitleri” PCC (Polimer çimento betonu) olarak iki ana grupta ifade edildiği görülmektedir. Çimento betonları bağlayıcı malzeme olarak çimentonun kullanıldığı, polimer beton kompozitleri ise gözenekleri polimer ile doldurulan malzemelerdir. Betonun zayıf olan çekme dayanımı, düktil (kırılma ve aşınma süresi uzun olan malzemeler) ve betona kıyasla çekmede daha güçlü olan polimerik malzemelerin kullanımıyla iyileştirilebilir. Polimerlerin betonda kullanımı üç ana grupta toplanabilir:

- a) Polimer Beton (PC),
- b) Polimer ile Modifiye Edilmiş Beton (PMC),
- c) Polimer Emdirilmiş Beton (PIC).

Polimer beton, bağlayıcı olarak sadece polimerlerin kullanıldığı betonlardır. Monomer ve agrega karışımının polimerizasyonu ile elde edilir. Polimer ile modifiye edilmiş betonlar arasında en yaygın olarak kullanılan lateks modifiye betonlar (LMC) olup, karışım suyunun bir kısmı yerine lateks adı verilen polimer emülsiyonlarının kullanıldığı betonlardır. Polimer emdirilmiş beton ise, sertleşmiş portland çimentosu betonu içerisine bir monomerin emdirilmesi ve daha sonra polimerize edilmesi ile üretilen betonlardır [28]. Şekil 15’de bu üç ana gruba ait beton türlerinin farklılığı görülmektedir [29].



Şekil 15. Polimerlerin betonda üç ayrı kullanımı [29].

Taralı alanlar agregaları, siyah çizgili kanallar polimerle doldurulmuş boşlukları, noktali alanlar çimento fazını ve beyaz kalan alan ise polimer fazını göstermektedir.

Polimer çimento betonda agregalar çevresinde bir polimer filmi oluşmuş, kılcal damarların bir bölümü de doldurulabilmiştir. PIC’de tüm kılcal boşluklar hatta jel boşluklarının bir kısmı dahi polimerle doldurulmuştur. PC’de ise agregaları çeviren matris tümüyle polimer olup, portland çimento hamuru mevcut değildir [27].

1.9.2.1. Polimer emdirilmiş beton (PIC)

Polimer emdirilmiş beton PIC (Polimer Impregnated Concrete); sertleşmiş çimento betonuna monomer emdirilmesi ve müteakiben polimerizasyon işlemi gerçekleştirilerek

üretileen betondur. Polimer emdirilmiş betonların üretiminde en önemli konu uygun monomerin seçilmesi ve polimerleşme işlemdir. PIC'te basamaklı polimerleşmeden ziyade, katılma polimerleşmesi uygulanması uygundur. Çünkü basamaklı polimerleşmede oluşan yan ürün kompozitin özelliklerine zarar verir. PIC'lerde önceden dökülmüş betonlara polimer emdirilmektedir. Proses'e bağlı olarak betonun en ince kılcal boşluklarına kadar nüfus eden polimer buralarda polimerize olmakta, geçirimsiz, çok yüksek dayanımlı betonlar elde edilebilmektedir [27].

Normal yöntemlerle hazırlanan beton veya harçlarda bulunan kılcal boşluklar genellikle çimento hamuruyla doludur. Betonun daha iyi mukavemetli olabilmesi için su/çimento oranları mümkün olduğu kadar küçük tutulur. Kılcal boşluklarda suyun fazla olması zamanla o kılcal boşlukların boşalması demektir ki bu durum mukavemet kaybına sebep olur. Böyle boşluklu olan bir betonun dayanımının ve mukavemetinin artırılması için mümkün olduğu kadar kılcal boşlukları azaltmak gerekir. Bu husus, Polimer Emdirilmiş Betonların (PIC) genel özelliğidir. Gözenekli sistem içerisine sıvı halde monomer enjekte edilir ve monomerin betonun bünyesinde polimerleşmesi (katılaşması) sağlanırsa, betonun birtakım özelliklerinde önemli düzeyde iyileşme sağladığı görülmektedir [30].

1965'de A.B.D.'de Brookhaven National Laboratory'de PIC konusunda ilk somut çalışmalar yapılmıştır. İlk dayanımı 35 N/mm² olan bir betonun dayanımı 140 N/mm²'ye ilk dayanımı 85 N/mm² olan ısıtılmış betonun dayanımı 270 N/mm²'ye kadar yükseltilmiştir. Aynı betonun çekme dayanımı ise 25 N/mm² olmuştur. Bu değerler beton teknolojisinde hayal edilmesi dahi güç yüksek değerlerdir. Betonlar kurutulmuş, vakumla havaları boşaltılmış, 8 atmosfer basınç altında PMMA (polimetilmetakrilat) enjeksiyonuna tabii tutulmuştur. Betonlar hacimlerinin % 8'i oranında PMMA emmişlerdir. Elde edilen PIC'lerde sünme sıfırdır. Gerilme-deformasyon bağıntısı kırılmaya kadar doğrusaldır ve elastisite modülü normal betonunkinin iki katıdır [27].

PIC'de çok farklı monomerler kullanılmaktadır. Kullanılan monomerde; düşük viskozite, yüksek kaynama derecesi, düşük zehirlilik, kolay polimerleşme, daha ucuz ve sağlam olma özellikleri aranmaktadır. Genellikle PIC için metil metakrilat (MMA), fenil etilen gibi monomerler bu iş için çok uygundur. Kılcal boşluklara daha iyi nüfus edebilmesi monomerin viskozitesine bağlıdır. Polistiren ve polimetilmetakrilat (PMMA) yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini sürdürmezler. Bunun için genelde metilmetakrilat (MMA), vinil asetat (VAC), butil asetat (BA), akrilonitriller (AN) gibi malzemeler sentetiklerdir. Günümüzde PIC' te kullanılan en uygun monomerler sıvı olanlardır. Bu

alandaki kullanılabilecek başlıca monomerler metil metakrilat (MMA), stiren, vinil asetat, % 60 stiren % 40 akrilonitril, kloro stiren, vinil klorür, % 10 polyester-% 90 stirendir [27].

Fabrikasyon yapı malzemelerinde ve elemanlarında (pis su tesisat boruları, tünel astarları, prefabrik iskeleler ve temel kazıklarında, prefabrik tüm yapı elemanları) polimer emdirmeye yapılabilir. Kısmen doyurulmuş beton, muhtemelen daha geniş sahada avantajlara sahiptir. Köprü ve güverte betonlarında çok iyi sonuç vermektedir [30].

1.9.2.2. Polimer çimento betonu (PCC)

PCC, polimer portland çimento betonlarında, polimer malzeme normal taze betonla karıştırılmakta, betonun prizi sırasında polimer de polimerize olarak istenilen süneklikte ve geçirimsizlikte beton elde edilmektedir. Üretim süreci dikkate alınırsa kullanılan polimerin önce emülsiyon (suda erimiş süspansiyon yapı) haline getirilmesi, sonra da bu emülsiyondaki organik polimerin çimentonun kireci ile reaksiyona girip koagüle olmaması ve nihayet polimerizasyonun sulu ve alkali ortamda oluşması gerekir. Bu şartlar ancak önceleri PVA (Polivinil Asetat) ile mümkün olabilmiştir. PVA emülsiyonu sodyum parafinat türü bir transioaktif madde ile sağlanabilir. Stabilizan olarak nişasta, kazein veya sodyum, potasyum hidratlar kullanılır. Polimer katılması ile yeni hidrate ürünler oluşabilir, bunların oluşumunu önlemek üzere prizi hızlandırmak (CaCl_2 katarak) yoluna gidilmektedir. Amaçlanan geçirimsizliği ve sünekliği sağlayabilmek için, PVA yüzdesi oldukça yüksek tutulur (Çimentonun % 20'si kadar). Mukavemetlerde ve elastisite modüllerinde önemli düşmeler meydana gelir. Zamanla PCC'nin suya direnci de azalmaktadır. Bu bakımdan çimentoyla uyum sağlamasına rağmen PVA dışında polimerler aranmıştır. Bunların sayıları oldukça fazladır: PVP (Polivinil Propionat), SBR (Stiren Butadien Lateks), NBR (Akrilonitril Butadien Lateks), PVC (Vinil Klorür + Viniliden Klorür) emülsiyonları, PAE (Poliakrilik Ester) emülsiyonları, epoksi emülsiyonları, vb. gibi.

PIC'ler PCC'lere oranla çok daha üstün nitelikli malzemelerdir. Ancak PCC'lerin yerinde dökülme niteliğine sahip olmaları, bunlardan vazgeçilmeyi önler. Yeni patentler üzerinde de çalışmalar sürdürülmektedir. Örneğin jeotermal kaynaklarda yüksek sıcaklık ve zararlı tuzlara dayanıklı yarı organik bir PCC üretilmiştir. Bu PCC iki siloksan'ın kopolimerizasyonu ile elde edilmektedir. Ticari ad olarak OSPC (Organo Siloxane Polymer Concrete) adını alan bu malzemedeki iki siloksan;

1. Tetrametil tetravinil cyclotetra siloxane,

2. Dimetil siloxane'dır.

Katalizör DTBP (Ditert Butyl Peroxyde) 'dir. American Society for Testing and Materials (ASTM)'de tip II olarak adlandırılan nispeten sülfata dayanıklı normal portland çimento kullanılarak üretilen harçlarda, agrega silis unudur. Çimento/silis unu oranı 1/9'dur. Katkı olarak $MgSiO_3$, $CaSiO_3$ ve Fe_2O_3 ilave edilmektedir. Harç dört saat süreyle pompa betonu kıvamını koruyabilmektedir. $25^{\circ}C$ ile $350^{\circ}C$ arasında basınç dayanımı $72 N/mm^2$ değerinde olup, jeotermal ortamda stabilite kaybı yoktur [27].

PPCC (Polimer portland çimentolu beton); kaplamalar, kaldırım taşları, birleşik su yapıları, dekoratif yüzey kaplamaları, aşınmaya karşı dayanıklı astar, tamir malzemeleri ile köprü malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda ise; döşeme kaldırımalarında, mağaza, normal mesken ve dükkân döşemelerinde, tuvalet döşemeleri, pasajlar, merdivenler ve fabrika döşemeleri, garaj, demiryolu platformu ve yollar gibi yerlerde kaplama olarak kullanılmaktadır. Su geçirimsizliğini sağlamak amacıyla su yapılarında, beton çatılarda, yüzme havuzları, su tankları ve benzeri yerlerde kullanılmaktadır.

Çimento sıva yerine kaplamalarda, sulu harç yaparak çatlakların tamirinde, hasara uğramış yapılar için yama malzemelerinde, hafif agregalı malzemelerde, çimento dolgu bileşikleri ve yüzey bitirmelerinde tesviye etmek amacıyla kullanılmaktadır. Akıcı lağımlarda, kimyasal ya da mekanik fabrika döşemeleri için koruyucu astar, asitlere dayanıklı kiremitler için astar, kimyasal laboratuvarların döşemeleri, atık tankları, sıcak su kaplıcaları, vb. yerlerde koruyucu astar gibi görev görür. Gemilerin içi ve dış güverteleri, köprü güverteleri vb. yerlerde güverte kaplaması olarak uygulamaları mümkündür.

Okada ve Ohama'nın yapmış oldukları bir çalışmada ticari adı SBR-EVA ve PAE olan polimerlerle modifiye edilmiş harçların; kaplama, su izolasyonları, yapışkan dekoratif kaplamalar, yüzey bitirme malzemeleri, aşınmaya dayanıklı güverte kaplamaları gibi çok yönlü uygulamalarda kullanılması rapor edilmektedir [31].

1.9.2.3. Polimer Beton (PC)

PC polimer reçinesi ile agrega karışımıdır. Polimer agregaları birbirine bağlayan bir tutkal gibi davranır. Polimer beton üretiminde dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan bir tanesi, kütle agregalar arasındaki boşluk hacminin en aza indirilmesidir. Çünkü, bir tutkal gibi kullanılan polimer reçinesi agrega boşluklarını dolduracağından

ihtiyaç duyulan polimer miktarı artacak ve maliyet artışı olabilecektir. Monomerin agrega karışımının içine yayılması sonucu kimyasal değişim meydana gelir.

Normal olarak polimer ile agrega arasındaki bağ kuvvetini artırabilmek için karışıma monomer ilave edilir. Polimer beton üretiminde birçok polimer tipi kullanılabilir. Kullanılan polimer tiplerine örnek olarak çoğu zaman monomer ve reçineler, metil metakrilat (MMA), polyester stiren ve epoksidir. Furan, üretan, polyester amid ve vinil asetat gibi monomerler de kullanılmakla beraber, bunlar maliyeti çok arttırdığından pek tercih edilmezler. PC yapımında genellikle maliyeti düşük olan MMA ve polyesterler kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde MMA daha çok prefabrikasyon yapı elemanlarının üretiminde tercih edilir.

Polimer betonlar 1410 kgf/cm^2 basınç mukavemetine erişebilirler. Bu betonların fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri Tablo 1’de verilmiştir [32].

Tablo 1. Polimer betonların tipik özellikleri [32].

Basınç Mukavemeti	40-150 MPa
Eğilme Mukavemeti	8-35 MPa
Elastisite Modülü	700-35000 MPa
Isıl Genleşme Katsayısı	$5-10 \times 10^{-6} /C$
Su Emme	$\ll \% 1$
Dona Dayanıklılık	İyi
Asite Dayanıklılık	Çok İyi

Polimer beton yapmak amacı ile pek çok malzeme kullanılırsa da önemli iki sistem ön plana çıkar. Bu sistemler kür maddeleri içeren epoksi sistemlerle, başlatıcı (zincir reaksiyonunu başlatan madde) ve geliştirici (reaksiyonun ilerlemesini sağlayan madde) içeren metilmetakrilat monomerlerdir. Epoksi sistemler hazır formülasyonlar halinde bulunur. Metilmetakrilat sistemler ya önceden paketlenmiş halde bulunur veya isteğe göre formülize edilir.

Polimer betonların kullanım alanları şunlardır;

1. Portland çimentolu betonlara katkı malzemesi olarak,
2. Beton yüzeyi üzerinde aşınmaya ve kaplamanın kaymasına karşı,

3. Yapısal ve dekoratif konstrüksiyon panellerinde,
4. Kanalizasyon borularında, yer altı tünel ekipmanlarında, drenaj kanallarında v.s.,
5. Jeotermal uygulamalarda karbon-çelik boruların astarlanmasında,
6. Yüzme havuzlarında ve güvertelerde.

Buradan da anlaşıldığı gibi, polimer betonların çok çeşitli kullanım alanları vardır. Böylece polimer beton terimi asla bir üretim grubunun faaliyeti olmadığı açıkça görülmektedir. Uygulanabilirliği ve performansı agreganın şekli ve tanecik büyüklüğü dağılımına bağlıdır. Polimer tabakasının özellikleri ve kopolimerizasyon tekniklerine bağlı olarak farklı üretimler elde edilebilmektedir. Polimer beton kullanan mühendisler karışımın performansı için laboratuvar verilerine ihtiyaç duyarlar [33].

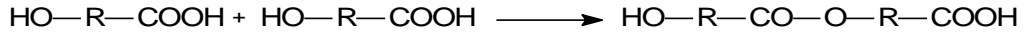
1.10. Polimerizasyon Yöntemleri

Monomer molekülleri birtakım tepkimeler sonucu polimere dönüşür ve bu olaya polimerizasyon (polimerleşme) denir. Polimerizasyonda mekanizmalar göz önüne alındığında basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu olarak iki ana grupta incelenir. Kontrollü radikal polimerizasyonu, atom transfer radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu gibi polimerleşme yöntemleri de alt gruplar olarak incelenir [12].

1.10.1. Basamaklı Polimerizasyon

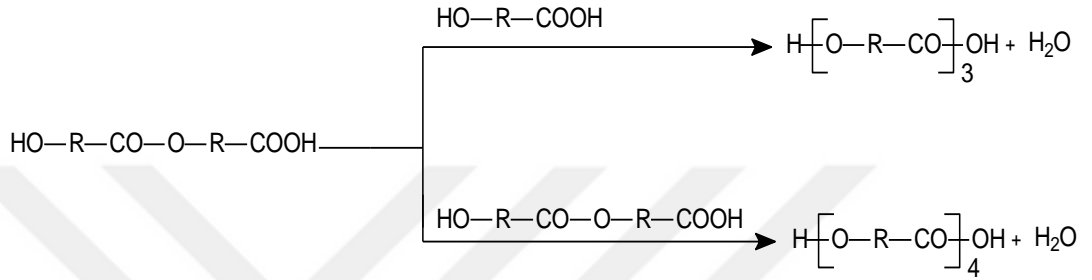
Basamaklı polimerizasyon, laboratuvar ve endüstriyel polimer üretimine en uygun olan, kondenzasyon yönteminin kullanılmasıyla dolaylı kondenzasyon polimerizasyonu olarak da bilinir. Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme v.b gibi reaksiyonlarla küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar [34].

Basamaklı polimerizasyonu iki fonksiyonel grubu olan HO-R-COOH gibi hidroksi asitten poliester senteziyle örnekleyecek olursak ilk dimerleşme tepkimesi Şekil 16'daki gibidir.



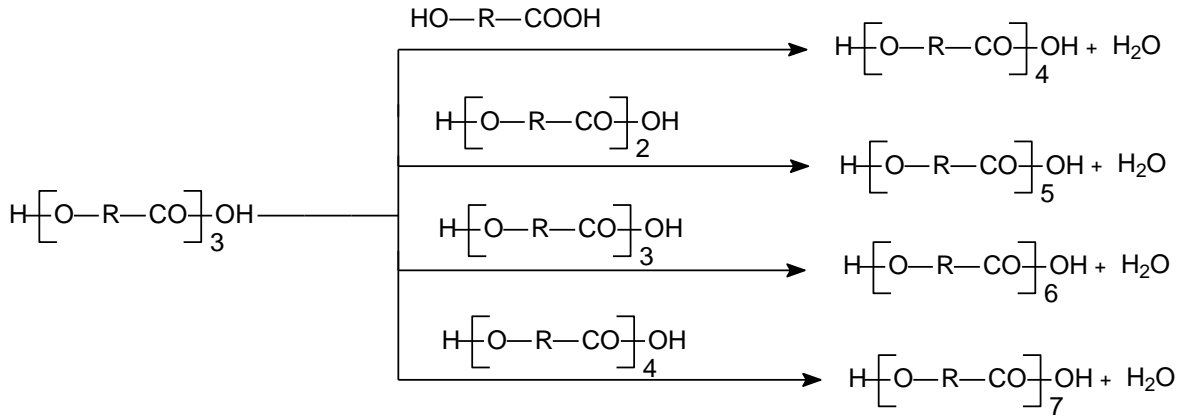
Şekil 16. Bir hidroksi asitinin dimerleşmesi

Dimerler; monomer veya kendisiyle girerek Şekil 17'deki gibi trimer ve tetramer verirler.



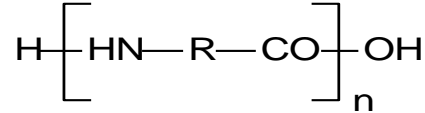
Şekil 17. Bir dimerin trimer ve tetramerleşmesi

Trimerler ve tetramerler; monomer, dimer, trimer veya tetramerleriyle ileri tepkimelere girerek zinciri büyütür. Trimerin ortamda bulunan farklı türlerle vereceği basamaklı polimerizasyon ilerleyişi ise Şekil 18'deki gibidir.



Şekil 18. Bir trimerin ortamdaki türlerle reaksiyonu

Benzer tepkimeler her büyüklükteki moleküller arasında beklenir. Polimerizasyonun henüz başlangıcında ortamda monomer kalmaz ve farklı oligomerler ve kısa polimer zincirleri bulunur. Bu zincirlerin birbirleriyle verdikleri ileri tepkimelere bağlı olarak polimerizasyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli artar ve yinelenen birimi aşağıdaki verilen bir poliester şeklinde olur.



Şekil 19. Bir poliester polimeri

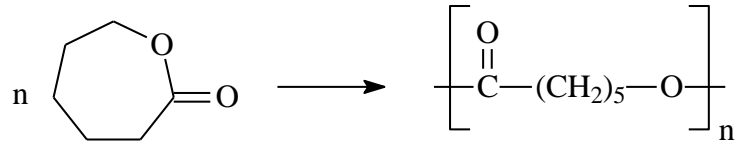
Ortamda bulunabilecek safsızlıklar ve çıkış maddelerin stokiyometrisindeki küçük oynamalar polimerin molekül ağırlığı üzerinde önemli etkiler yapar. Uygulamada, çıkış maddelerinin yeterince saf olmasını ve başlangıç derişimlerinin eşitliğinin tam kontrolü pek olası değildir ve genelde basamaklı polimerizasyon yöntemi düşük molekül ağırlıklı polimerler verir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı 25000'den büyük olan kondenzasyon polimerleri verebilen dört teknik vardır. Bu teknikler; Schotten-Baumann tepkimesi, tuz dehidratasyonu, üretan oluşumu ve ester değişimi.

Kullanım yerine bağlı olarak bazı durumlarda daha düşük molekül ağırlıklı polimerlerin sentezlenmesi gerekebilir. Kondenzasyon polimerizasyonunda kullanılan çıkış maddelerinin stokiyometrisindeki değişim polimerin molekül ağırlığını etkiler ve bu özellik molekül ağırlığı kontrolünde kullanılabilir.

Polimerizasyon sisteminin, istenilen molekül ağırlığına ulaşıldıktan sonra ani soğutulması bir diğer molekül ağırlığı kontrol tekniğidir.

Kondenzasyon tepkimeleri bir denge üzerinden yürüdüğünden dolayı, yüksek molekül ağırlığına ulaşabilmek için kondenzasyon ürünlerinden olan su, HCl gibi maddelerin polimerizasyon sırasında ortamdan sürekli uzaklaştırılması gerekir. Ayrıca kondenzasyon tepkimelerinin hızı düşük olduğu için çoğu kez yüksek sıcaklıklarda katalizör varlığında tepkimeler yürütülür.

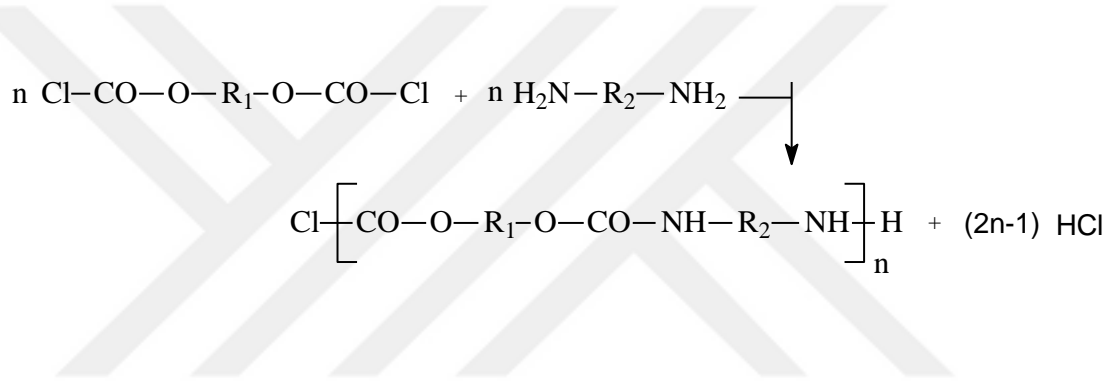
Kondenzasyon polimerlerinin sentez tepkimelerinde her zaman yan ürün olarak küçük bir molekül ayrılması gözlenmeyebilir [12].



Şekil 20. Lakton kondenzasyon tepkimesi

1.10.1.1. Poliüretan ve Poliüreler

Poliüretanlar, diol ve diizosiyanatlardan sentezlenen ve karbamatlar olarak da bilinen polimerlerdir.

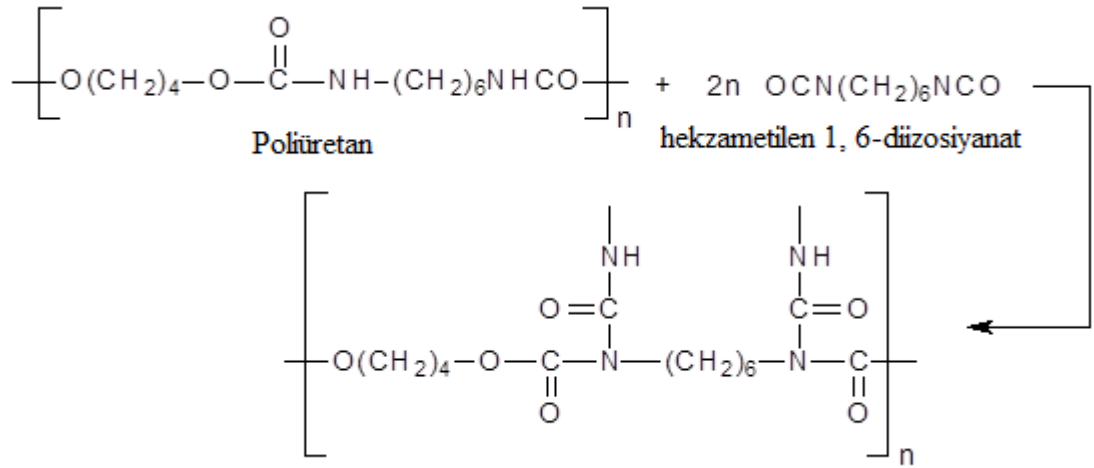


Şekil 21. Bisklorformat ile diaminin örnek reaksiyonu

Zincirdeki metil grubu sayısındaki artış poliüretanların erime noktalarını düşürür, halkalı yapılar ise erime noktalarını yükseltir. İzosiyanatlar su ile tepkimeye girerek karbamik asitler verirler. Karbamik asitler ise ileri tepkimeyle şişirme ajanı olarak etkiyen diamin ve karbondioksite dönüşür. Bu özellikten yararlanarak, başlangıçta polimerizasyon ortamına konacak az orandaki su yardımıyla poliüretan köpükleri üretilir.

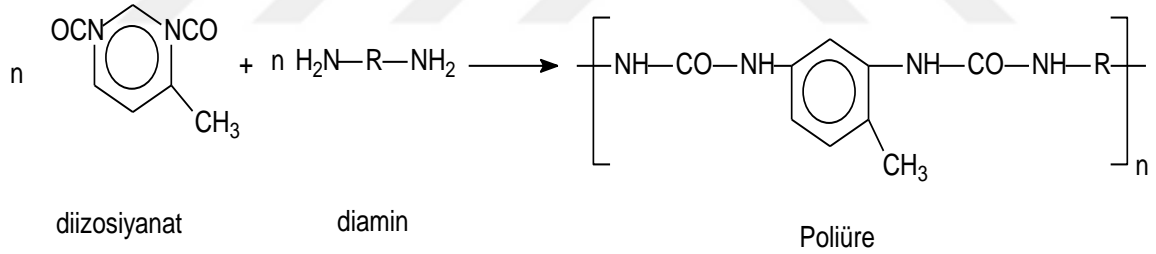
Çapraz bağlı poliüretan kaplama, köpük ve elastomerlerinin üretimi, başlangıçta fazlaca diizosiyanat kullanılarak gerçekleştirilir.

Aşırı diizosiyanat, üretan hidrojenleriyle tepkimeye girerek çapraz bağlar oluşturur.



Şekil 22. Poliüretanın heksametilen 1, 6-diizosiyanat ile tepkime reaksiyonu

Çapraz bağlanma gliserol, pentaeritrol gibi polioller kullanılarak sağlanabilir. Karbamik asidin bozunmasıyla oluşan diamin, diizosiyanatla poliüre oluşumuna yol açar [12].



Şekil 23. Poliüre oluşumu

1.10.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonun en önemli tiplerinden biri çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler.

Polimerizasyon, basit gaz fazı zincir reaksiyonları için kullanılan ultraviyole radyasyon aktivasyonu yöntemi kullanılarak başlatılabilir.

Reaksiyon geciktirici ve inhibitörlerden kolayca etkilenir. Tipik bir zincir polimerizasyonunda başlatıcı etkisi binlerce monomer molekülünün polimerizasyonuna neden olabilir.

Polimerizasyonda, zincirin büyümesi aktif merkez içeren zincire pek çok monomerin katılmasıyla büyür. Aktif merkez katyonik, anyonik ve serbest radikaller içerebilir.

Genellikle en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Çift bağ içeren bu bileşikler, π bağlarının özelliği nedeniyle, serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler. Zincir büyümesi, aktif merkezlerin nötrleşmesine neden olan sonlanma tepkimeleriyle son bulur. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir tepkimeleri gibi başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını izler. Başlatıcı türünün seçimi monomerin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir. Başlatıcının etkisiyle π bağı homolitik ya da heterolitik açılmaya uğrayabilir.

Elektriksel nötrallikten dolayı serbest radikaller seçici değildir ve karbon-karbon çift bağıyla kolayca etkileşirler. Bu nedenle çoğu vinil monomeri radikalik başlatıcılar kullanılarak polimerleştirilebilir. Radikal karakterli aktif merkezin rezonans kararlılığında çoğu sübstituent tarafından kolayca sağlanır [12].

1.10.2.1. İyonik Polimerizasyon

Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir.

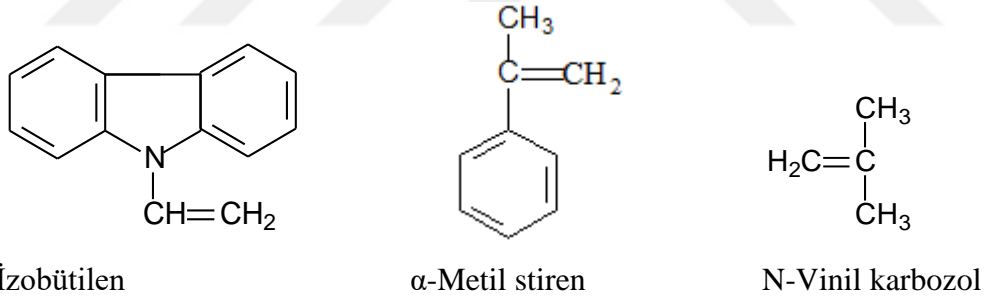
İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin etkisi monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz, diğer basit tepkimelerin gidişini de etkilerler.

Tepkime ortamında heterojen inorganik katalizörlerin ve diğer safsızlıkların bulunması, çok hızlı ilerleyen iyonik polimerizasyonun ilerleme koşullarını zorlaştırır. Oluşan aktif merkez yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerizasyon türü vardır. Bunlardan biri, pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik, diğeri ise negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik polimerizasyondur.

Serbest radikal polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici olmamasına rağmen iyonik polimerizasyon seçicidir. Alkoksi, alkil, alkenil, 1,1-dialkil ve fenil türü elektron verici gruplar katyonik polimerizasyon, 16 siyano ve karbonil (ester, keton, asit ya da aldehit) gibi elektron çekici gruplar ise anyonik polimerizasyon vermeye yatkındır. İyonik polimerizasyon, pentan, nitrobenzen gibi polarlığı düşük çözücülerde yapılır. Bu tür çözücülerde iyonlar birbirine kuvvetle bağlı iyon çiftleri oluşturur ve polimerizasyon bu iyon çiftleri üzerinden ilerler. Sonlanma genelde büyüyen zincirin ya monomere ya da çözücüye transferi ile gerçekleşir [8, 9, 35-37].

1.10.2.1.1. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler. Katyonik polimerizasyona uğrayan bazı monomerler;



Şekil 24. Katyonik polimerizasyon monomerleri

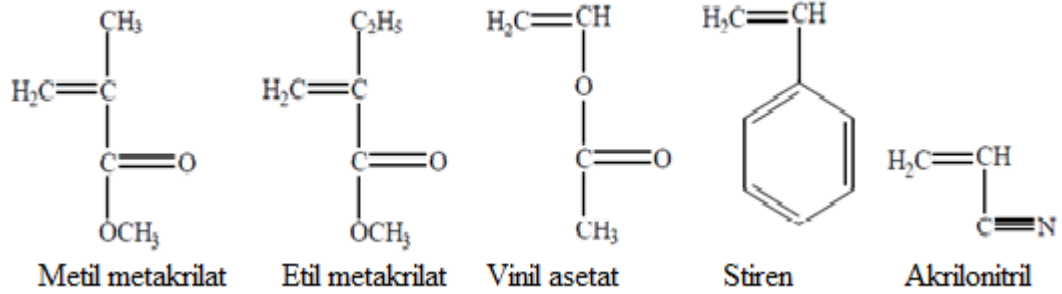
Katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan üç çeşit katalizör sistemi vardır.

- Kuvvetli (protonik) asitler: H₂SO₄, HClO₄, Cl₃CCOOH, H₃PO₄ v.b.
- Lewis asitleri: BF₃, TiCl₄, AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂ v.b.
- Diğer katalizörler: HI / I₂ çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b

Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu gibi katyonik polimerizasyon da bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon içinde geçerlidir [9, 13, 38].

1.10.2.1.2. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak ilk önce negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu tür aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir. Böyle bir elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğer bir deyişle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin, aminlerin, alkoksitlerin, alkillerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir [39]. Amin ve amid gibi gruplarda bulunan azot atomunda elektron yoğunluğu fazla yani monomere verilecek elektron fazlalığı olduğu için, monomerlere kolayca elektron verilerek anyonik polimerizasyon başlatılabilir. Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler aşağıda verilmektedir (Şekil 25).



Şekil 25. Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler

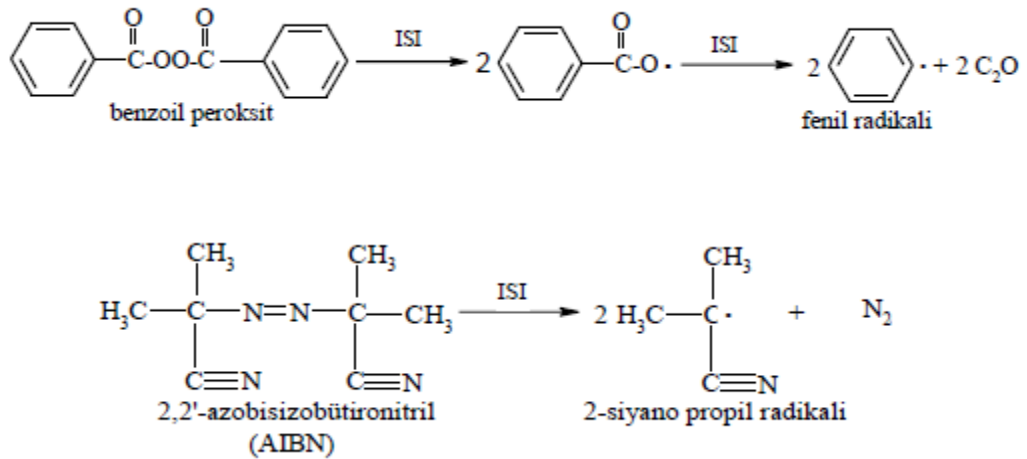
Diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde anyonik polimerizasyon başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve bu tepkimelerin olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur. Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma bulunmadığından, bazı koşullarda elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirine yakındır (monodispers, $M_n = M_w$). Çünkü başlama

reaksiyonu yeterince hızlı ise, bütün aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaklardır [9, 35].

1.10.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu adları da kullanılmaktadır. Bu polimerizasyonda serbest radikaller monomer katan aktif merkezlerdir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler veya fiziksel etkenler kullanılarak üretilir [40]. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar ve π elektronu zincir ucuna aktarılır.

Polimerleşmenin radikal karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve bu radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile yavaşlamasıyla kanıtlanır. Bu polimerizasyon türünde başlatıcılardan ısıtma, ışınlandırma ve redoks reaksiyonu sonucu elde edilen serbest radikaller kullanılır. Organik peroksit ya da hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal şartlarda, kendiliğinden, ısı ve ışık etkisiyle parçalanarak radikaller oluşturabilirler. Bu başlatıcıların en önemlileri benzoil peroksit ve 2,2'-azobisisobutironitril (Şekil 26) [41].



Şekil 26. Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları

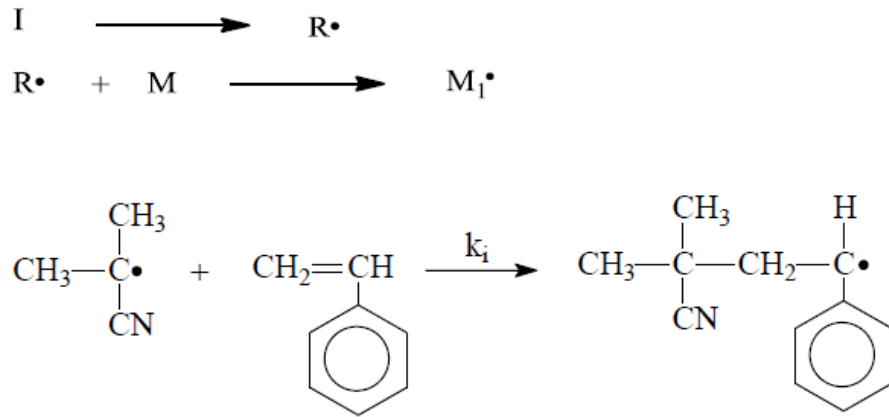
Isı etkisiyle parçalanarak serbest radikal verebilecek bileşiklerin, başlatıcı olarak kullanılmaları için, tepkimenin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretmeleri gerekir. Bu nedenle, bir başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı bilinmelidir. Başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı, sıcaklık aralığını belirler. Sıcaklığın yükseltilmesi de başlatıcının bozunma hızını artırarak polimerizasyonu hızlandırır. Ancak, sıcaklık ve başlatıcı derişimi artışı polimerizasyonu hızlandırırken elde edilecek polimerin mol kütlelerini düşürür.

Serbest radikaller bir redoks reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Bu amaçla bir yükseltgen ve bir indirgen kullanılır. Redoks başlatıcılarının en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir [41].

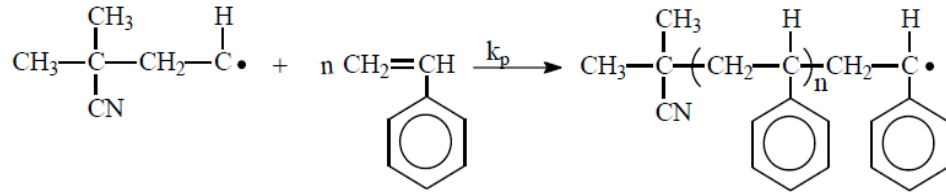
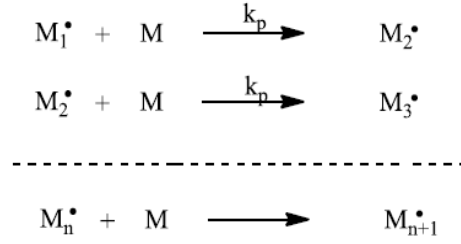
Stiren ve metil metakrilat gibi bazı monomerler depolanmaları sırasında ısı ya da ışık etkisiyle kendiliğinden polimerleşirler. Bu sıvı monomerlerin içlerine polimerizasyonu engellemek için önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler katılır. Önleyici molekülleri, monomerlerin depolanmaları sırasında oluşabilecek radikal türleri yok ederler. Hidrokinon, benzokinon gibi maddeler önleyicilere örnek verilebilir.

Başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları adımları serbest radikal polimerizasyonunu oluşturur [42].

Başlama reaksiyonu: Aşağıdaki bu reaksiyonda başlatıcı radikal vermek üzere parçalanır. Daha sonra oluşan radikal monomere katılarak $M_1\cdot$ radikalinin oluşmasını sağlar.

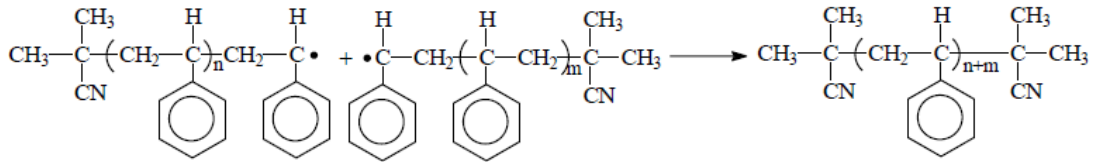
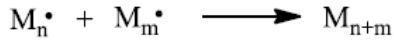


Çoğalma reaksiyonu: Aşağıdaki zincir radikali, monomer molekülündeki çift bağa etki ederek makro radikalın oluşmasını sağlar. Bu reaksiyonda çok sayıda monomer katılarak zincir uzaması sağlanır.

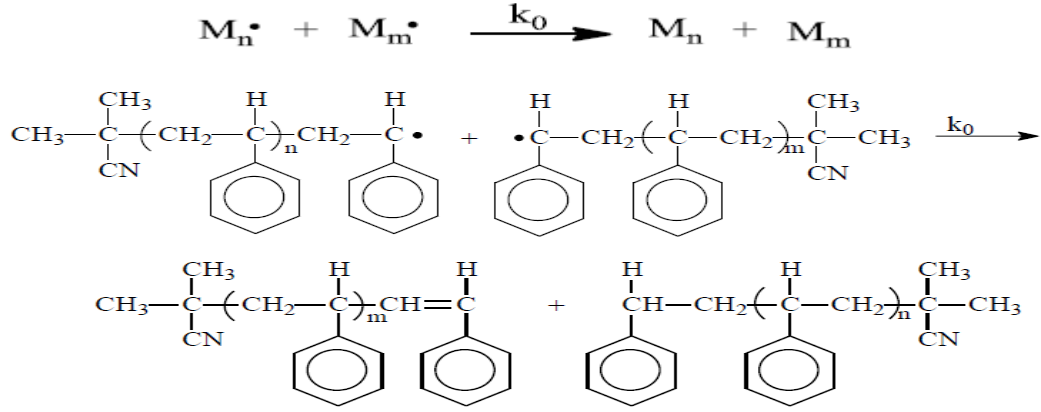


Sonlanma basamağı: Aşağıdaki radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanır. Radikallerin sonlanması, iki tek elektronun ortaklanmasıyla “birleşerek” ya da “ayrılarak” olmaktadır.

Birleşme ile sonlanma: Aşağıdaki iki zincirin serbest radikal uçlarındaki elektronların çiftleşmesi ile homopolar bir bağ oluşumuyla zincir sonlanır.

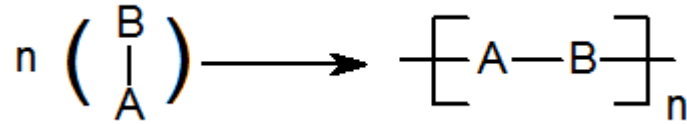


Orantısız sonlanma: Aşağıdaki bir hidrojen atomu bir radikalın ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekisinde ise doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanmaya “disproporsiyonla sonlanma” denir ve iki polimer molekülü oluşur.



1.10.3. Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)

Biyobozunur ve biyoyumlu özelliğe sahip birçok polimerin özellikle de poliesterlerin halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmesi nedeniyle halka açılma polimerizasyonuna ilgi giderek artmaktadır. Poli (ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(laktit) (PLA), poli (glikolik asit) (PGA), poliesterler ve bunların kopolimerleri kontrollü salım sistemlerinde ve biyomedikal materyal olarak günümüzde sıkça kullanılmaktadır [43].



Şekil 27. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Şekil 27'deki genel gösterimden anlaşılacağı gibi halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir, monomerden büyük iki molekül tepkimeye girmez. Halka açılma polimerizasyonu birçok yönden katılma polimerizasyonuna benzemekle birlikte aşağıda sıralanan bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır [44].

a) Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur.

b) Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir.

c) Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi söz konusu değildir, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler.

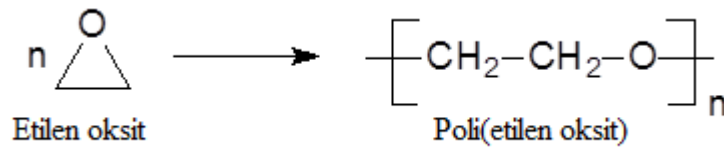
Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler [45].

1.10.3.1. Halka Açılma Polimerizasyonuna Örnekler

1.10.3.1.1. Halkalı Eterler

1.10.3.1.1.1. Epoksitler

Etilen oksit, hem anyonik hem de katyonik katalizörler yanında polimerleşir [44].

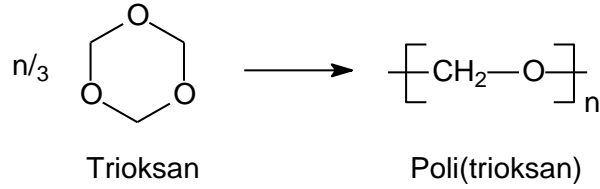


Şekil 28. Etilen oksit'in halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi

Polimerizasyonda alkoksit iyonları, hidroksitler, metal oksitler ve bazı organometalik bileşikler anyonik katalizörler olarak kullanılır. Katyonik katalizör olarak ise Lewis asitleri ve protonik asitler kullanılabilir.

1.10.3.1.1.2. Trioksan

Trioksan, polioksimetilen yapısında polimer verecek şekilde katyonik mekanizma üzerinden polimerleşir.

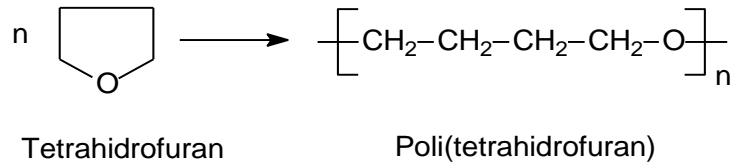


Şekil 29. Trioksan'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi

Polimerizasyon, Lewis asit katalizörleri varlığında halkalı trimerin süblimleştirilmesi veya kristal trimerin γ -ışınları etkisinde bırakılmasıyla yapılabilir [44].

1.10.3.1.1.3. Tetrahidrofuran

Tetrahidrofuran, fosfor veya antimon pentaflorür türü katalizörlerle katyonik yolla polimerleşebilir.



Şekil 30. Tetrahidrofuran'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi

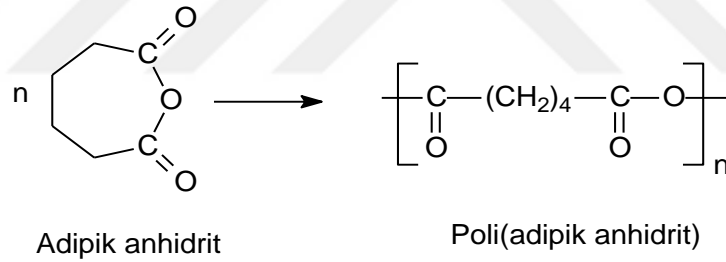
Poli-THF üzerine yapılmış birçok çalışma vardır [44, 46-54]. Poli-THF farklı başlatıcılarla sentezlenmiştir. Tetrahidrofuran'ın (THF) katyonik polimerizasyonu iki fonksiyonel gruba sahip peroksidik, bis(4-bromometilbenzoil) peroksit ve 2,5-dimetil 2,5-di (4-bromometilbenzoil peroksi) heksan, başlatıcılarıyla gerçekleştirilmiştir. Poli-THF'deki

peroksit grupları 80°C’de kırılarak yüksek verimde PTHF-b-PSt blok kopolimerleri elde edilmiştir [47].

Yapılan başka bir çalışmada, fenilazotriphenil metan ve difenilyodonyum hekzaflorofosfat ile foto başlama ile katyonik olarak yaşayan poli-THF sentezlemiş, elde edilen poli-THF’i kümen hidroperoksidin sodyum tuzu ile inaktive etmiş ve 80°C’de stiren veya metil metakrilat ile blok kopolimerlerini hazırlamıştır [49].

1.10.3.1.2. Halkalı Anhidritler

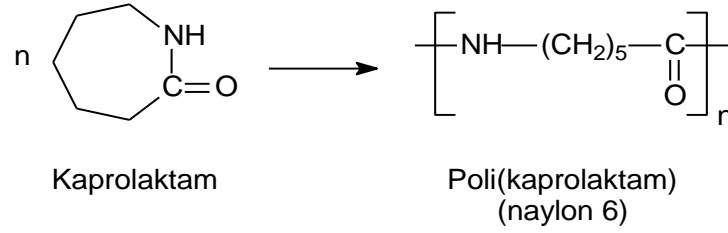
Adipik anhidrit gibi halkalı anhidritler, çözeltilerinde polianhidritler vermek üzere halka açılma polimerizasyonuna uğrarlar. Sodyum hidrür veya potasyum asetat gibi anyonik başlatıcılar, AlCl₃ veya bortriflorür dietileterat (BF₃.OEt₂) gibi katyonik başlatıcılarla ve kalay(II)-2-etil hekzanoat gibi koordinasyon başlatıcılarıyla yüksek mol kütleli polianhidritler elde edilir [38].



Şekil 31. Adipik anhidrit’in halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi

1.10.3.1.3. Laktamlar

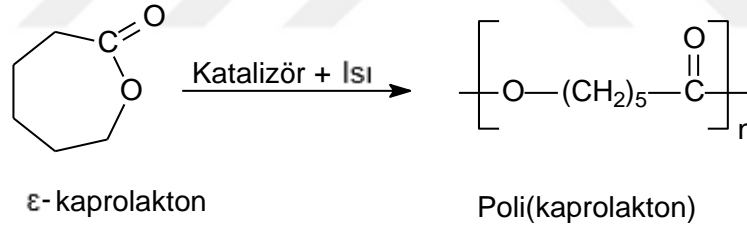
Laktamların halka açılma polimerizasyonu ile naylonlar elde edilir (poliamitler). Bu yöntem, kondenzasyon tepkimeleri dışında naylonların sentezlendiği önemli bir yoldur. Polimerizasyon; güçlü bazlar (metal hidrürler, alkali metaller veya metal amitler, organometalik bileşikler), protonik asitler, aromatik aminler veya su ile başlatılabilir [55].



Şekil 32. Kaprolaktam'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi

1.10.3.1.4. Laktonlar

Laktonlar halkalı esterlerdir, moleküllerinde hem nükleofilik hem de elektrofilik kısımlar bulunur. Bu yüzden hem anyonik hem de katyonik katalizörlerle poliester verecek şekilde polimerleştirilebilirler. Polimerizasyonda alkol, aminler, organometalik bileşikler ve alkoltitanyum alkoksit karışımları başlatıcı olarak kullanılır. Halkanın büyüklüğü laktonların polimerizasyonunda önemlidir [55].



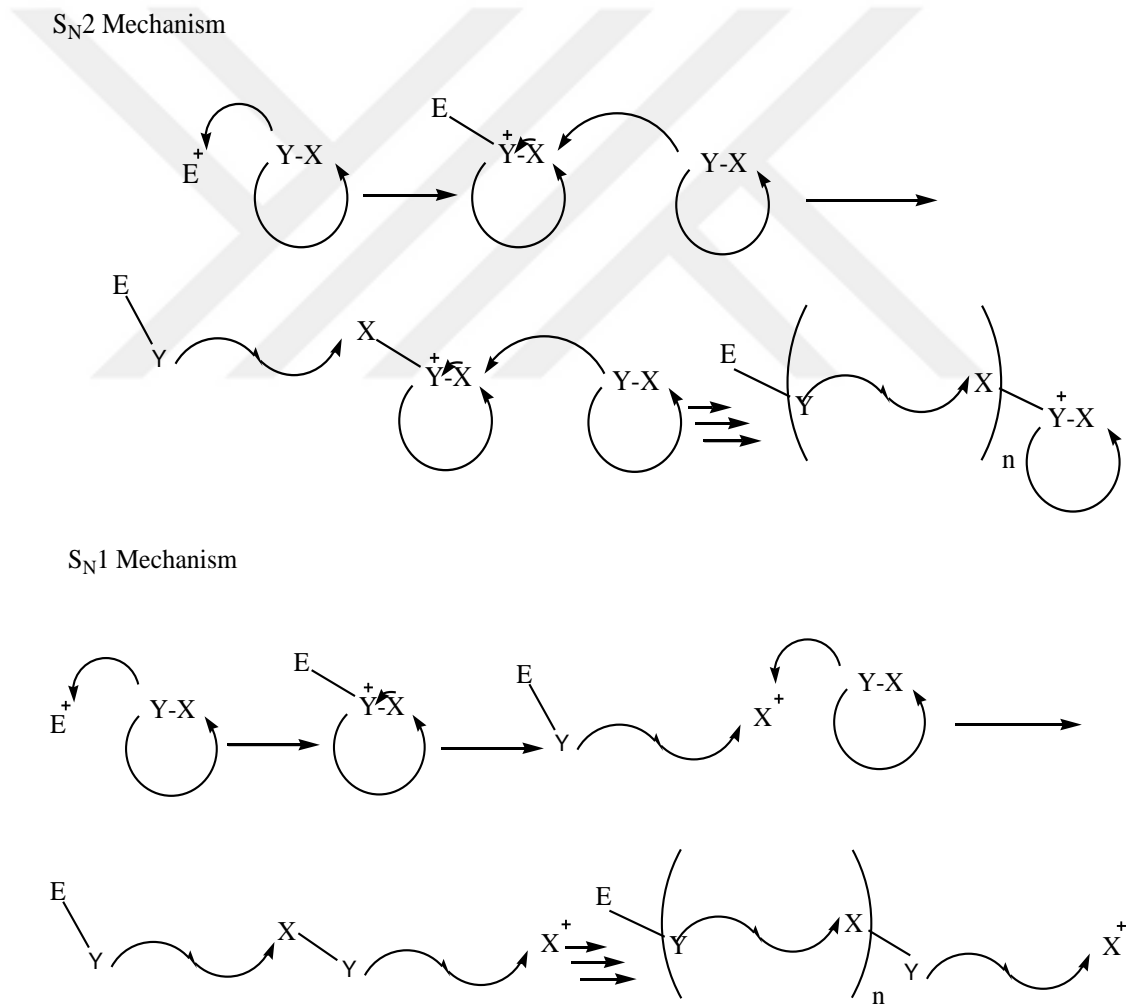
Şekil 33. ϵ -kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi

1.10.3.2. Laktonlar ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonu

1.10.3.2.1. Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

Katyonik ROP'da monomerin karbonil oksijeni elektrofilik reaktiflere ve katyonik türlere saldırır. Katyonik ROP başlatıcıları Brønsted asitleri, Lewis asitleri ve güçlü organik asitlerin alkil esterleridir [56-58].

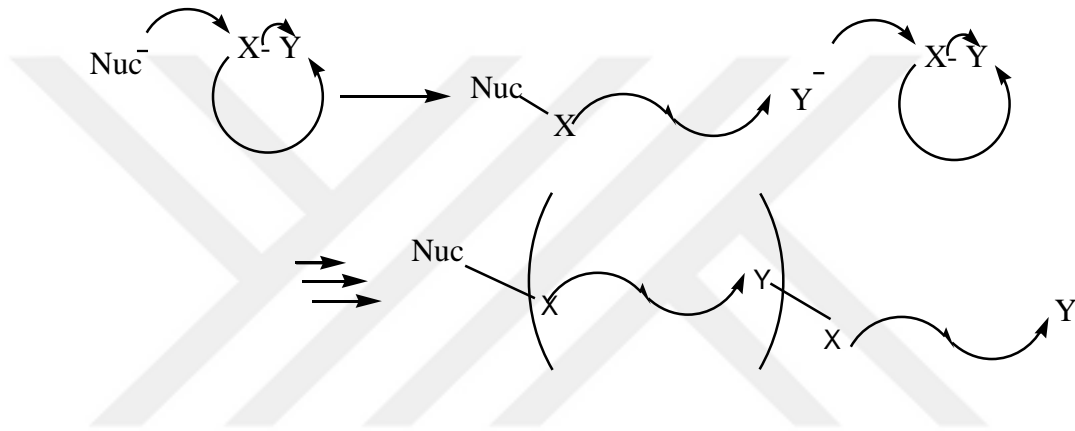
Şekil 34'de genel bir mekanizma verilmektedir. Y-X kutuplaştırılmış bağları temsil eder, burada Y, X ve E^+ sırasıyla bir atom veya fonksiyonel grup, katyonik merkez ve elektrofilik başlatıcıyı belirtir. Y eşleşmeyen elektronlarından dolayı elektrofiller ile reaksiyona girmek için Lewis bazına benzer davranır. Y'nin E^+ yönündeki nükleofilik saldırısı, monomerin halka açılma reaksiyonunu indükler ve X, bir katyonik merkez haline gelir. Bu nihai katyonik türler, başka bir Y tarafından, halka açma reaksiyonuna (S_N2 mekanizması) tabi tutulmak üzere saldırıya geçebilir veya monomer tarafından saldırıya tâbi tutulacak olan bir açılmal katyonik tür oluşturmak üzere bir halka açma reaksiyonuna girebilirler [57].



Şekil 34. Katyonik ROP için genel mekanizma [57].

1.10.3.2.2. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

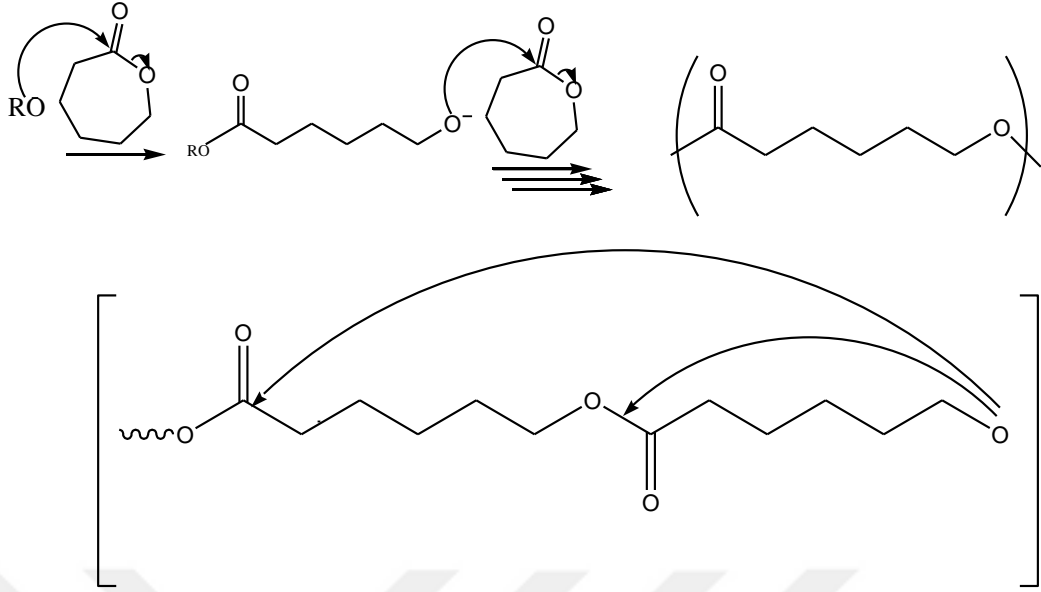
Anyonik ROP, zincir ucunu monomer haline getiren nükleofilik saldırıya dayanır. Bu tür mekanizmalar için başlatıcılar, alkil lityum, alkil magnezyum bromür, alkil alüminyum ve metal amidleri, alkoksitleri, fosfinleri, aminleri, alkolleri ve su gibi organometallerdir. Genel reaksiyon mekanizması Şekil 35 'de verilmiştir. X-Y, X ve Y, siklik monomerlerdeki fonksiyonel gruba, elektron eksik atomu genellikle karbon atomuna ve oksijen, azot ve kükürt gibi elektron çeken atomlara atıfta bulunmaktadır [57].



Şekil 35. Anyonik ROP için genel mekanizma [57].

Negatif yüklü başlatıcının atom X'e nükleofilik saldırısı ile monomer halkası açılır ve Y serbest bırakılır. Bu, oluşan anyonik türlerin, başka bir monomer molekülüne ait X atomunu tekrar saldırıya uğrattı. Böylece, polimer zinciri yayılır ve doğrusal poliyester formları oluşur [57].

Şekil 36'da gösterilen, ϵ -kaprolakton (CL) monomerinin anyonik ROP'unda polimerizasyon bir alkoksit fonksiyonu (RO⁻) ile başlatılır. Halka açma reaksiyonu, alkoksit başlatıcı maddenin CL karbonil grubunun karbon atomuna nükleofilik saldırısı ile tetiklenir. Zincirin sonunda bulunan bu yeni oluşan alkoksit, başka bir lakton molekülü ile reaksiyona girer ve polimerizasyon reaksiyonu yeni monomerler ilavesiyle ilerlemektedir [57, 59, 60].

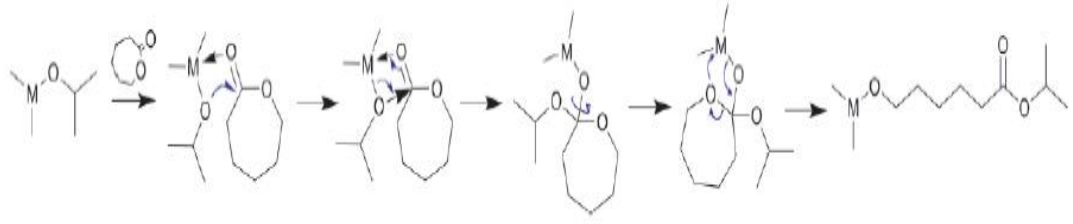


Şekil 36. ε-Kaprolakton monomerinin anyonik ROP'u [57].

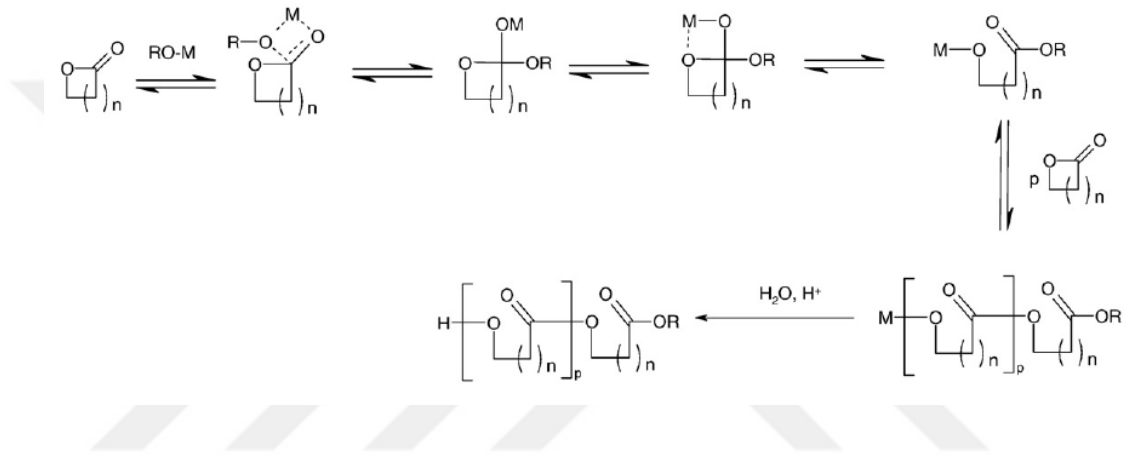
1.10.3.2.3. Koordinasyon-Araya Girme Halka Açılma Polimerizasyonu

Koordinasyon-araya girme polimerizasyon mekanizması yoluyla iyi tanımlanmış yapıya sahip alifatik poliesterlerin sentezi yaygın olarak incelenmiştir. Eşgüdüm-yerleştirme mekanizması için kullanılan yaygın başlatıcılar, çeşitli alüminyum ve kalay alkoksitleri ve karboksilatlardır. Geniş başlatıcı aralığı, iyi tanımlanmış mimarı, kontrollü molekül ağırlığı, dar moleküler ağırlık dağılımı ve arzulanan uç grupları ile polimerlerin hazırlanmasına olanak tanır [59].

Eşgüdüm-yerleştirme polimerizasyon mekanizması içinde ekzosiklik oksijenin metal atomuna koordinasyonu ile monomerin karbonil karbonu daha polarize olur ve nükleofilik saldırı için duyarlı hale gelir. Giriş mekanizması şekil 37'de verilmiştir. Üretim, monomerin asil-oksijen bağının bölünmesi ve eş zamanlı olarak metal-oksijen bağına sokulması yoluyla ilerlemektedir [58, 59]. Polimerizasyon mekanizması Şekil 38'de gösterilmektedir.



Şekil 37. Eşgüdüm-yerleştirme ROP başlatma mekanizması [58].

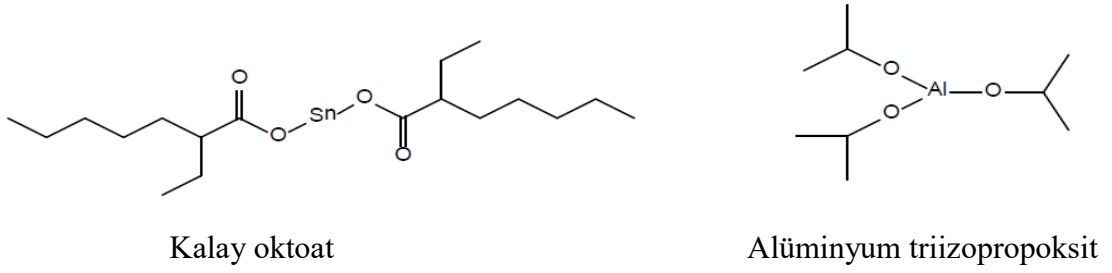


Şekil 38. Koordinasyon ekleme mekanizması vasıtasıyla laktonların ROP'u [61].

1.10.3.3. Laktonlar ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonu Başlatıcıları

Yeni başlatıcı ve monomerlerin sentezi, mevcut veya yeni monomerlerin halka açılma polimerizasyonu, yapısal olarak gelişmiş makromoleküllerin üretilmesi için ilginç ve umut verici strateji sağlar.

Metal alkoksit ve metal karboksilatlar gibi organometalik bileşikler etkin bir polimer sentezi için başlatıcı veya katalizör olarak kullanılmaktadır [62]. Metal ve ligand seçimi önemlidir ve metal kompleksle katalizlenen reaksiyonlar spesifikdir. Serbest p ve d orbitallerine sahip kovalent metal alkoksitler koordinasyon başlatıcısı olarak reaksiyon verirler. Halka açılma polimerizasyonunda en çok kullanılan iki ayrı katalizör Şekil 39'da gösterilmektedir.



Şekil 39. Halka-Açılma polimerizasyonunda en çok kullanılan iki ayrı katalizör

1.10.3.3.1. Kalay (II)-2-Etilhegzanoat

Genelde kalay oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) olarak bilinen kalay(II)-2-etilhegzanoat laktonların ve laktidlerin halka açılma polimerizasyonunda sık kullanılan katalizörlerden biridir [63].

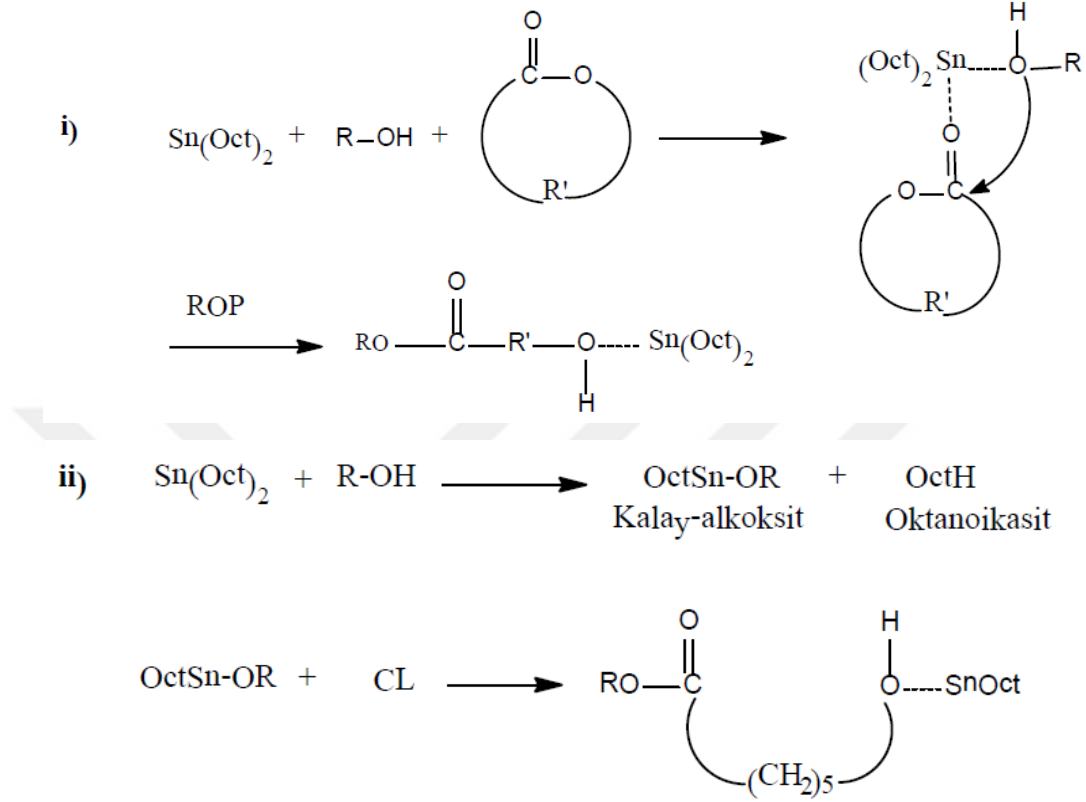
$\text{Sn}(\text{Oct})_2$, Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından onaylanmış bir gıda katkı maddesidir. Kalay oktoatın katıldığı halka açılma polimerizasyonunda polimerizasyon mekanizması oldukça tartışmalıdır. Kalay oktoatın mol ağırlığı, monomer/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ derişim oranına bağlı olmadığından, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ gerçek bir başlatıcı olarak düşünülmemektedir. Kalay oktoatın kullanıldığı halka açılma polimerizasyon mekanizmaları için önerilen farklı mekanizmalar literatürlerde mevcuttur. Bu mekanizmaların içinde en uygun olan ve benimsenen koordinasyon-araya girme mekanizmasıdır. Bu mekanizmada bir hidroksil fonksiyonel grubunun $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'a koordine olduğu ve başlatıcı olarak kalay alkoksit kompleksi oluşturduğu düşünülmemektedir.

Koordinasyon-araya girme mekanizması üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda mekanizmanın birbirinden çok az farklı iki ayrı mekanizma ile yürüdüğü düşünülmemektedir [63-66].

Önerilen birinci mekanizmada, çoğalma adımı boyunca bir alkolün fonksiyonel grubu ve monomerin birlikte her ikisinin $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kompleksine koordine olduklarını varsayan bir yolla gerçekleşmektedir. İkinci mekanizmada ise, kompleks oluşumu ve monomer halkası açılmadan önce $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın kalay alkoksit kompleksine dönüşmektedir ve ϵ -CL ve laktid monomerleri ile yapılan çalışmalarda, kalay alkoksit kompleksi oluşumu, MALDİ-TOF spektroskopisi ile gözlenmiştir [67]. Şekil 40'da $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın bir katalizör olarak kullanıldığı ROP mekanizması için iki farklı öneri sunulmaktadır.

i.Halka açılma polimerizasyonundan önce bir alkol ve monomerin kompleks oluşturması

ii. ϵ -kaprolaktonun halka açılmasından önce bir kalay alkoksit oluşumu



Şekil 40. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ile Halka-Açılma polimerizasyonu mekanizması için izlenen iki farklı yol

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü, kuvvetli bir transesterleşme ajanıdır ve sentezlenen kopolimerler normalde gelişigüzel mikroyapılara sahiptirler. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artması transesterleşme reaksiyon miktarını artırır [68, 69].

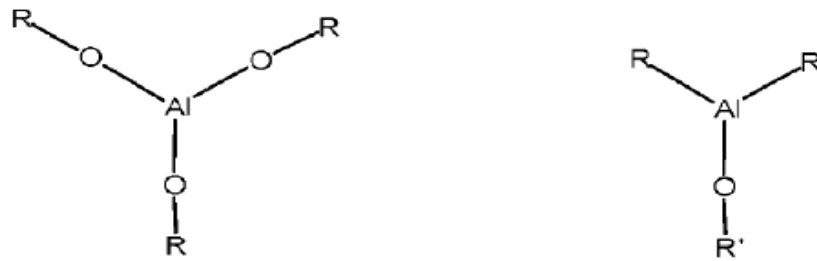
Trifenil fosfin ilavesi ile laktidlerin halka açılma polimerizasyonunda yavaş olan reaksiyon hızı artırılır ve molekül içi transesterleşme reaksiyonu oluşumunu geciktirir.

Laktonların polimerizasyonunda alüminyum alkoksitler oldukça etkin başlatıcılarıdır. Alüminyum tri-isopropoksit ile halka açılma polimerizasyonu koordinasyon-araya girme mekanizması üzerinden yürür. Alüminyum-alkoksitler, açıl-oksijen bağının kırılması adımını başlatır ve başlatıcıdaki alkoksit grubunun polimer ucunda olması bu mekanizmanın kanıtıdır. Alüminyum alkoksitler moleküler yapı ve molekül ağırlığının kontrol edilmesi gereken yaşayan ROP yönteminde kullanılır. Reaksiyonları genelde düşük sıcaklıklarda

çözelti ortamında gerçekleştirilir. Hidrolize karşı duyarlılığı alüminyum alkoksitlere karşı daha az olan kalay alkoksitler (tri-blok ve star gibi) gelişmiş mimariye sahip makromoleküllerin sentezinde kullanılabilir. Lantanit bazlı başlatıcı sistemleri ise laktonların metilmetakrilat, tetrahidrofuran gibi monomerlerle blok kopolimerizasyonunda önerilmektedir. Halkalı esterlerin polimerizasyonunda alüminyum triisopropoksitin yanı sıra, kalay(IV) alkoksitler, kalay(II) alkoksitler, lantanit alkoksitlerin farklı çalışma grupları tarafından katalizör olarak kullanıldığı çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür [70-72].

1.10.3.3.2. Alüminyum Alkoksitler

Alüminyum bazlı katalizörler, reaksiyon üzerinde iyi kontrol kabiliyetine sahip oldukları için, laktonların ROP'u için yaygın olarak kullanılırlar. Laktiyonların ve laktitlerin ROP'unun başlatılması, katalizörler olarak alüminyum trialkoksitler ve alüminyum alkil dialkoksitler (Şekil 41) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Laktonların alüminyum alkoksit tarafından başlatılan ROP, koordinasyon-araya girme mekanizması yoluyla ilerlemektedir. Başlatma reaksiyonu çoğaltma reaksiyonuna kıyasla daha hızlı olduğu için, polimerler dar moleküler ağırlık dağılımı ile elde edilebilir. Ek olarak, alüminyum alkoksit katalizörlerini kullanarak, tarak benzeri, yıldız şekilli, graft ve aşırı dallı gibi alifatik poliesterler elde edilebilir [59, 73].



Şekil 41. Alüminyum oksitlerin yapısı [59].

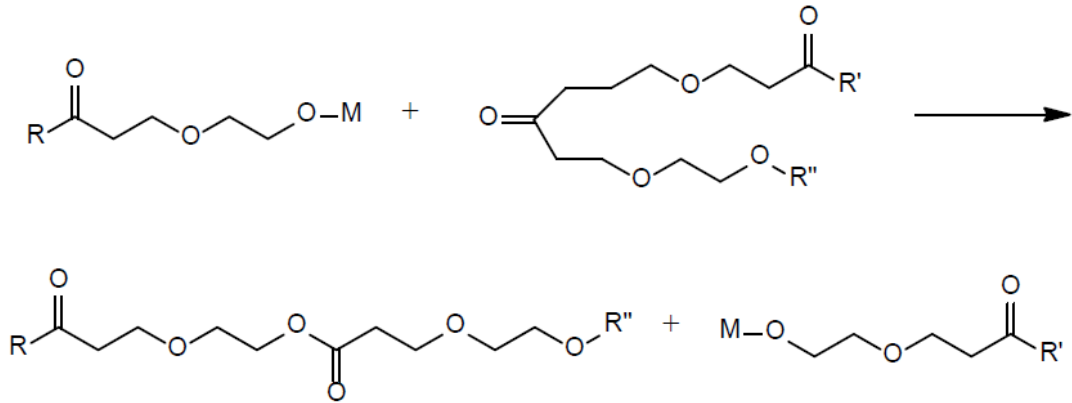
1.10.3.3.3. Lantanit Alkoksitler

İtriyum izopropoksit ve itriyum 3-oksapentoksit kaprolakton ve laktitlerin ROP için kullanılan lantanit alkoksitlerin iki örneğidir. Bu nadir toprak metallerinin ligandları ve oksidasyon durumu, sonuçtaki polimerin verimini, molekül ağırlığını, polidispersitesini ve stereo- düzenliliğini etkiler [59].

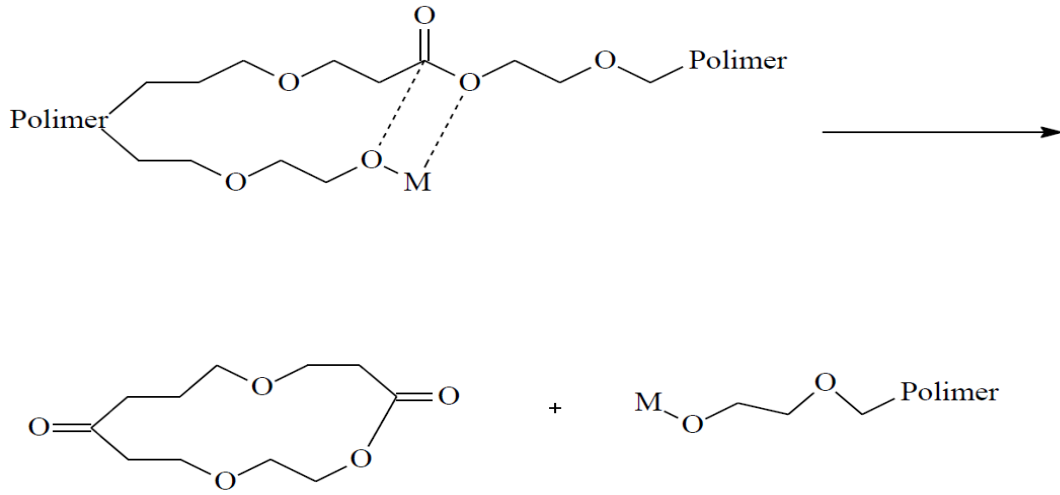
1.10.3.4. Transesterleşme Reaksiyonları

Lakton ve laktidlerin halka açılma polimerizasyonunda, başlatıcı veya katalizörün yüksek sıcaklıklarda veya çok fazla reaksiyon sürelerinde trans esterleşme reaksiyonlarına neden olduğu bilinmektedir [74].

Moleküller arası transesterleşme reaksiyonları, blok kopolimerlerin oluşmasını önler. Molekül içi transesterleşme reaksiyonları polimer zincirinin degradasyonuna ve halkalı oligomerlerin oluşumuna neden olur. Her iki tip transesterleşme reaksiyonu sonucu molekül ağırlığı dağılımı genişler.



Şekil 42. Halka-Açılma polimerizasyonunda moleküller arası karşılıklı esterleşme reaksiyonu



Şekil 43. Halka-Açılma polimerizasyonunda molekül içi karşılıklı esterleşme reaksiyonu

Önerilen şemada gösterildiği gibi, her bir molekül içi transesterleşme polimer zincirini gelişigüzel kırar. Polimer zincirine saldırı ile bir serbest atık polimer ve yeniden modifiye edilmiş polimer oluşumuna neden olur.

Sıcaklık, reaksiyon süresi, başlatıcının veya katalizörün türü ve derişimi, transesterleşme sayısını etkileyen parametrelerdir. Metal kullanılması durumunda başlatıcılar transesterleşme gibi yan reaksiyonlara karşı az ya da daha çok aktiflik gösterebilirler.

1.10.3.5. Halka Açılması Polimerizasyonunda Makromoleküller

Birbirinden farklı mekanizmalarla ilerleyen yeni kontrollü polimerizasyon sistemlerinin gelişimi polimer sentezinde yeni gelişmelerin kapısını açmıştır. Farklı stratejiler yeni polimerik malzemelerin dizaynı için uygulanabilir.

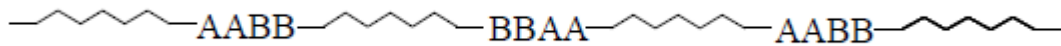
1.10.3.5.1. Homopolimerler

Halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonunda, başlatıcının doğası, çözücü tipi, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan monomerin halka boyutu ve monomer halkası üzerindeki substitüentler gibi pek çok faktör etkilidir [75].

4-, 7- ve 8- üyeli siklik esterler polimerleşebilirler. 5- üyeli esterler polimerleşmezken, altı-üyeli esterlerin polimerleşebilmesi halkanın üzerinde bulunan substitüentlere bağlıdır.

1.10.3.5.2.Blok Kopolimerler

Blok kopolimer sentezi, farklı polimerlerin kimyasal olarak karışımını sağlama metodlarından birisidir. Farklı homopolimerlerin özelliklerini blok kopolimerlerde koruyabilmeleri nedeniyle bu durum polimer karakteristiklerinin modifikasyonuna kolaylıkla izin verir. Blok kopolimerler yaşayan polimerizasyon koşulları altında monomerlerin ardı ardına katılmaları ile kolaylıkla hazırlanabilirler. İlgili monomerler tercih edilen çoğalma mekanizmasıyla polimerleşebilme yeteneğinde olmalıdır. Monomerlerin katılma sırası öncül monomerle oluşturulan makrobaşlatıcının, sonradan katılan monomeri hızla polimerizasyonunu başlatabilme yeteneğine sahip olabilmesine bağlıdır. Bu koşul blok kopolimerizasyonda kullanılan monomerlerin kombinasyonunu sınırlar. 1, 5-Dioksepan-2-on (DXO) ve Laktidin (LA), alüminyum isopropoksit ile kopolimerizasyonunda, P(L-LA) makromerine DXO monomerinin katılması reaktiflik oranları arasındaki farkın büyük olması nedeniyle katılması uygun değildir. L-LA yerine ϵ -CL'un kullanıldığı bir çalışmada PCL makromerinin DXO polimerizasyonunu başlatabildiğinden kopolimer elde edilebilmektedir.



Şekil 44. Blok kopolimer zinciri

Makrobaşlatıcıların modifikasyonu için homopolimerlere fonksiyonel uç grup takılabilir. Aynı şekilde kopolimerleşmeyen bazı monomerler modifiye edilerek bir kopolimere katılabilir. Yıldız şekilli kopolimerlerin sentezi yeni mekanik, termal ve bozunma özelliklerine sahip polimerlerin araştırılması amacıyla gerçekleştirilir. Multifonksiyonel bir başlatıcı ve katalizör kullanılarak seçilen monomerin halka açılma polimerizasyonu gerçekleştirilebilir. Dallanma derecesinin artması ile şişme ve kristallik

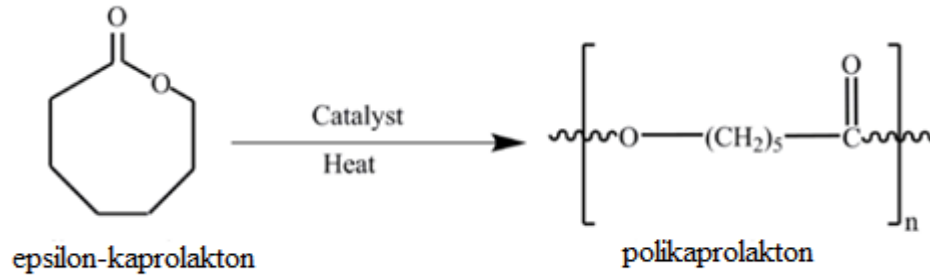
oranının düşmesi gibi elde edilen sonuçlar, polimerlerin ilaç salınım sistemleri üzerine uygulamalarında kullanılabilmektedir [76-78].

1.10.3.6. Poli(ϵ -kaprolakton) ve Kopolimerleri

PCL ilk kez Carothers tarafından sentezlenmiş olup alifatik poliester ailesinin bir üyesidir. PCL erime sıcaklığı (T_m) yaklaşık 60°C civarındadır ve bu düşük erime sıcaklığı kompozit sistemleri için uygun olmasını sağlar. Camsı geçiş sıcaklığı (T_m) $\sim -60^\circ\text{C}$ olan biyobozunur bir polimerdir. Bunun yanında yarı kristalindir, hidrofobik karakterlidir, toksik değildir, tamamen degrades olabilir ve kolaylıkla proses edilebilir. PCL homopolimerinin yapısında polar olmayan beş metilen grubu ve nispeten daha polar bir ester grubu mevcuttur. Yüksek olefinik karakter içeriğiyle mekanik özellikleri poliolefinlere benzerler. Alifatik-ester bağının hidrolitik olarak kararsız olması nedeniyle polimer biyobozunurdur. Bu özellikler PCL' nin diğer polimerle ve alifatik poliesterlerle kopolimerlerinde uyumlu olması ve karışarak blend oluşturabilmesini sağlar. PCL oldukça esnek ve prosesi kolay bir malzemedir. ϵ -CL'nin yüksek molekül ağırlığına sahip kopolimerleri halka açılma ve katılma polimerizasyonu ile elde edilebilir. Kopolimer eldesinde monomer reaktivitesi önemli bir parametredir. Alifatik ester bağının hidrolize yatkınlığı nedeniyle biyobozunur özellik gösterir. PCL' nin homopolimeri kristalinitesi ve yüksek olefinik karakterinden dolayı biyobozunurluğu poli laktid gibi poli (α -hidroksi asitlere) göre biyobozunurluğu nispeten daha yavaştır. PCL, PVC ve bisfenol A polikarbonat gibi pek çok ticari polimerle kopolimerleşebilir. Bozunabilir olması ve bozunma ürünleri toksik olmaması nedeniyle ilaç salınım sistemleri, ameliyat ipliği biyomedikal uygulamalarda ve ambalaj sektöründe kullanılmaktadır. PCL'nin dezavantajı; medikal uygulamalarda uzun degradasyon süresine sahip olmasıdır.

Daha hızlı bozunması için kopolimerleri sentezlenebilir. ϵ -CL ve D-LA'nın oluşturdukları kopolimer homopolimerlerinden daha hızlı bozunduğunu göstermiştir. Bu davranış şekli morfolojik farklılıklarına özellikle kristalinitedeki azalma ve camsı geçiş sıcaklığındaki düşüğe bağlanabilir.

PCL' nin, evsel atık su arıtma çamuru, evsel atık, deniz suyu ve aktif çamur gibi mikroorganizma varlığında biyobozunurluğu detaylı şekilde incelenmiştir [79-82].



Şekil 45. Polikaprolakton yapısı.

1.10.3.7. Poli (ϵ -kaprolakton) Uygulama Alanları

Dikiş ipliği kaplamaları, absorblanabilen medikal cihazlar, mikro gözenekli intravaskular stentler, damar nakilleri gibi uygulama alanlarına sahip olan PCL'nin ilaç salınım sistemleri için matris olarak, kırılan kemiklerin iyileşmesi süresince katkı maddesi ve dental baskı tablaları uygulama alanları arasında sayılabilir.

Laktid ve lakton segmentlerini içeren blok kopolimerler bu blokların biyokimyasal bozunabilmesi nedeniyle ilgi çekmektedir ve medikal cihazlarda geniş bir kullanım alanları bulunmaktadır [83-86].

1.10.4. Biyobozunma

Biyobozunma enzimlerin etkisi ile yaşayan/yaşamayan organizmaların katkısıyla gerçekleşen kimyasal dekompozisyon olayıdır. Kolaylıkla hidrolize olabilen ester veya amid gibi fonksiyonel grupları içeren polimerler biyodegradasyona uğrayabilirler, yani biyolojik olarak parçalanabilirler. Oldukça kararsız olan biyobozunur polimerlerin degradasyonunda suyun polimerik matris nüfuzu ve polimerik zincirin hidrolizi adımları gerçekleşir. Bozunma ürünleri matris yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşırlar. Biyobozunur polimerin degradasyon hızını genelde hidrolitik kararsız bağlar, su geçirgenliği ve çözünürlük gibi parametreler etkiler. Degradasyon, yığın hidroliz veya yüzey erozyonu olmak üzere iki yolla gerçekleşebilir. Yığın hidroliz degradasyonu polimerin içine suyun giriş hızı, polimerin hidroliz hızından büyük olduğu durumlarda geçerlidir. Polimerin difüzyon hızı suyun difüzyon hızından büyükse polimer yüzey erozyonu ile bozunur.

Asit, baz ve enzimler tarafından hidroliz yolu ile polimerlerin degradasyonu katalizlenebilir. Poliesterlerde ester gruplarının hidrolitik bölünmesi, karboksilik asit uç gruplarının oluşması ile otokatalizlenmektedir. Su geçirgenliği ve çözünürlük, kimyasal yapı, molekül ağırlığı, hidroliz mekanizması, katkı maddeleri, morfoloji, camsı geçiş sıcaklığı biyodegradasyon hızına etki eden parametreler olarak verilebilir.

Polimerik biyomateryaller, biyolojik uygulamalarda yüzey özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal olarak modifiye edilebilen, kullanım amacına uygun boyut, şekil ve bileşimlerde hazırlanabilen, vücudun herhangi bir fonksiyonu, dokusu, organını iyileştirmek veya yenilemek için dizayn edilen tıbbi araç ve cihazlarda kullanılan malzemelerdir.

Polimerik biyomateryaller, vücudun veya organın hastalıklı veya hasarlı bölgelerinin yer değiştirilmesinde (yapay kalp damarı vb.), yara tedavisinde (ameliyat iplikleri vb.) estetik operasyonlarda; tedaviye yardımcı olmakta (ilaç salınım sistemleri vb.); teşhis amacıyla (radyoaktif işaretli maddeler vb.) kullanılmaktadır.

Kontrollü ilaç salınım sistemlerinde dikkat edilecek en önemli husus, kullanılan polimerin bozunma ürünlerinin yol açabileceği toksisite, alerjik ve kanserojik etkilerdir. Suda çözünebilir polimerler suda şişerler ve ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabilirler.

Vücuda yerleştirilerek istenilen sürede fonksiyonunu yerine getirdikten sonra hidrolitik olarak parçalanan ve metabolik yollarla vücut dışına atılabilen materyallere biyobozunur polimerler denilir. Biyobozunur polimerlerin, molekül ağırlıkları ve kopolimerlerin bileşimleri değiştirilerek biyobozunma süreleri, birkaç haftadan ve bir yıla kadar ayarlanabilmektedir. Poliglukolik asit ve polilaktik asit esaslı kopolimerler ameliyat ipliği olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda amaç, biyo uyumluluğu yüksek, doku tahribatı oluşturmayan polimerler sentezlemektir. Polimerik biyomateryallerde sentez sonrası yapısında kalabilen ve dışarı verilebilen safsızlıklar, katkı maddeleri ve diğer maddelerin arındırılmaması önemli yan etkilere yol açabilir [87-89].

1.10.5. Biyobozunur Polimerler

Biyobozunma doğaya bırakılan organik bileşiklerin daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürüldüğü ve sonunda karbon, azot ve kükürt çevrimlerine katıldığı bir doğal süreçtir. Belirli çevresel koşullar altında bırakıldığında fiziksel özelliklerinde standart test metodları ile gözlenebilen değişimler gösteren polimerler ise biyobozunur polimerlerdir.

Biyobozunur polimerlerde kimyasal yapıda gerçekleşen değişim ortamda doğal olarak bulunan mikroorganizmalardan kaynaklanır. Biyobozunur polimerler için tüm standartları kapsayan genel bir tanım yapılmak istenirse doğaya bırakıldıklarında çeşitli mikroorganizmalar varlığında düşük moleköl ağırlıklı bileşenlere dönüşen ve parçalandıklarında toksik olmayan yan ürünler açığa çıkaran polimerler denilebilir [90].

Biyobozunur polimerler doğal ve yapay polimerler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Hayvan ve bitki kaynaklı doğal polimerlere polisakkaritler (nişasta vb.), proteinler (ipek vb.), mikrobiyal poliesterler (polihidroksialkanoatlar vb.) örnek olarak verilebilir. Doğada kontrollü ve istenilen hızda degradasyonu sağlamak amacıyla sentetik polimerler tercih edilmektedir. Poli (α -hidroksi asitler), poli (α -amino asitler), polianhidritler, poli (ortoesterler), poli (kaprolakton) ve kopolimerleri, poli (hidroksibütirat) ve kopolimerleri sentetik biyobozunur polimerlere örnek olarak verilebilir.

Doğal polimerler sentetik polimerlere göre son derece ucuz olmalarına karşın, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri yetersizdir ve işlenmeleri oldukça zordur. Doğal polimerlerdeki bu dezavantajı ortadan kaldırmak için biyobozunur yapay polimerlerle karıştırılmaktadır. Biyobozunur PCL/nişasta karışım özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır [91-93]

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

1. Maleik Anhidrit, Aldrich A. G. % 99'luk ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
2. Dietanolamin, Sigma – Aldrich A.G. % 98'lik ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
3. Pentaeritritol, Aldrich A. G. % 98'lik ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
4. Para-Toluensülfonikası, Sigma – Aldrich A.G. % 98.5'luk ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
5. N, N- Dimetil-Formamid, Sigma – Aldrich A.G. % 99'luk ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
6. Diklorometan, Sigma – Aldrich A. G. % 99'luk ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
7. Aseton, Birpa A. G. % 99'luk ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
8. Etilendiamin, Merck A. G. % 99'luk ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
9. Alüminyum Oksit, Sigma – Aldrich A. G. ürünü kullanıldı.
10. Kalay oktoat.
11. ε-Kaprolakton, ABCR GmbH & Co. KG. ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
12. Tetrahidrofuran, Carlo Erba ürünü olup saflaştırma yapılmadan kullanıldı.
13. Hekzametilen 1, 6- Diizosiyanat Homopolimer, Bayer Materyalbilimi ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.
14. Dietil Eter, EMSURE ACS, ISO, Reag, Ph Eur, Merck ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.
16. Azot ve argon gazı, Erkuloğlu A.Ş. 'den alınan Habaş A.Ş ürünüdür.

2.2. Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Rotary Evaporatör

Buchi marka 110-R model evaporatör olup, çözücülerim buharlaştırılması ve yoğunlaştırılmasında kullanıldı.

2.2.2. Vakumlu Etüv

Nüve marka EV 018 model etüv olup, sıcaklık ve manometre ayarları ürünleri kurutmak için kullanıldı.

2.2.3. NMR Spektrometre

NMR spektrumları JEOL ECZ500R (11.75 Tesla) marka, yüksek performanslı ultrashield™ 500 MHz süper iletken mıknatıs NMR cihazı ile DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak alındı.

2.2.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

GPC cihazı shimadzu marka CTO-10AS column oven, RID-10A model RI dedektör ve LC-20AT model bir LC pompasından oluşmakta olup LC solution programı kullanılmıştır. GPC kalibrasyonu için polistiren standartları kullanıldı. Kullanılan taşıyıcı faz THF ve THF akış hızı 2 mL.dk⁻¹ olarak uygulandı.

2.2.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen bileşiklerin termik analiz (TG/DTA) çalışmalarında, fizik bölümünde bulunan Seiko II Exstar 6300 TG/DTA EXSTAR termik analiz cihazı kullanılmıştır. Ölçümler azot atmosferinde, 10°C.dk⁻¹ ısıtma hızında, referans olarak Al₂O₃ kullanılarak her bir polimer numunesinde platin kapsül içerisinde 3-5 mg arasında ve 30-600°C aralığı taranarak yapıldı.

2.2.6. FT-IR Spektrometre

Sentezlenen başlatıcı, makrobaşlatıcı ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı. IR spektrumları ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği kullanılarak Perkin-Elmer Frontier FT-IR spektrofotometresinden alınmıştır.

2.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Numuneler Emitech marka altın kaplama ünitesi kullanılarak altın kaplandı. Altın kaplanan numuneler Zeiss marka EVO LS 10 model olan elektron mikroskobu ile sentezlenen bileşiklerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kullanıldı.

2.2.8. Kütle Spektrometresi

Kütle spektrumları da Quattro LC 4.0 micromass spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.

2.2.9. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

NANOMAGNETICS INSTRUMENTS 'de ezAFM marka modelli cihazla tapping mode'da 120 µm tarayıcı mikroskobuyla görüntüleme alındı.

2.2.10. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kullanılan DSC, Setaram marka DSC141 modelidir. Setsoft 2000 programı kullanılarak dakikada ısıtma oranı 5, 10 °C artacak şekilde termal değerleri ölçüldü.

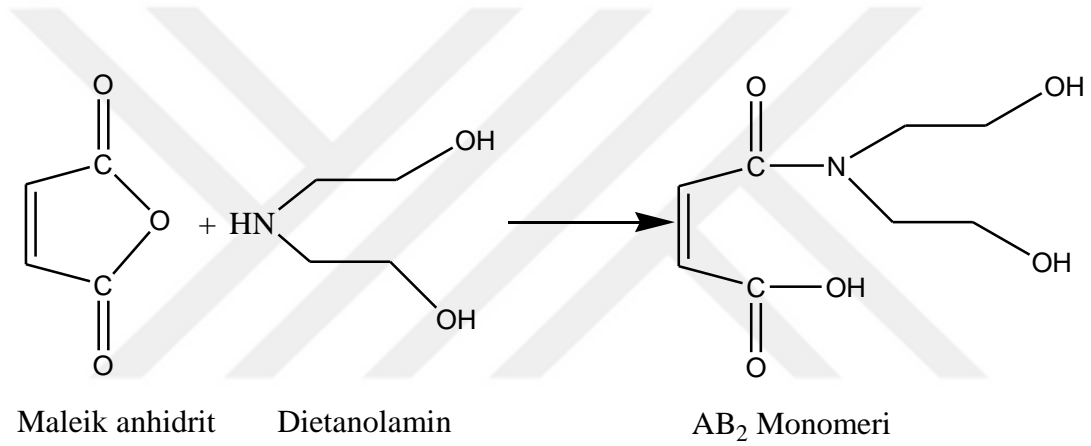
2.2.11. Mekanik Test Cihazı

Mekanik test için MTS Criterion marka 45 modeli kullanılmıştır. Hazırlanan kompozit çimento örneklerinde eğilme, direnç ve dayanıklılık testi uygulandı.

2.3. Deneylerin Yapılışı

2.3.1. AB₂ Monomer Sentezi

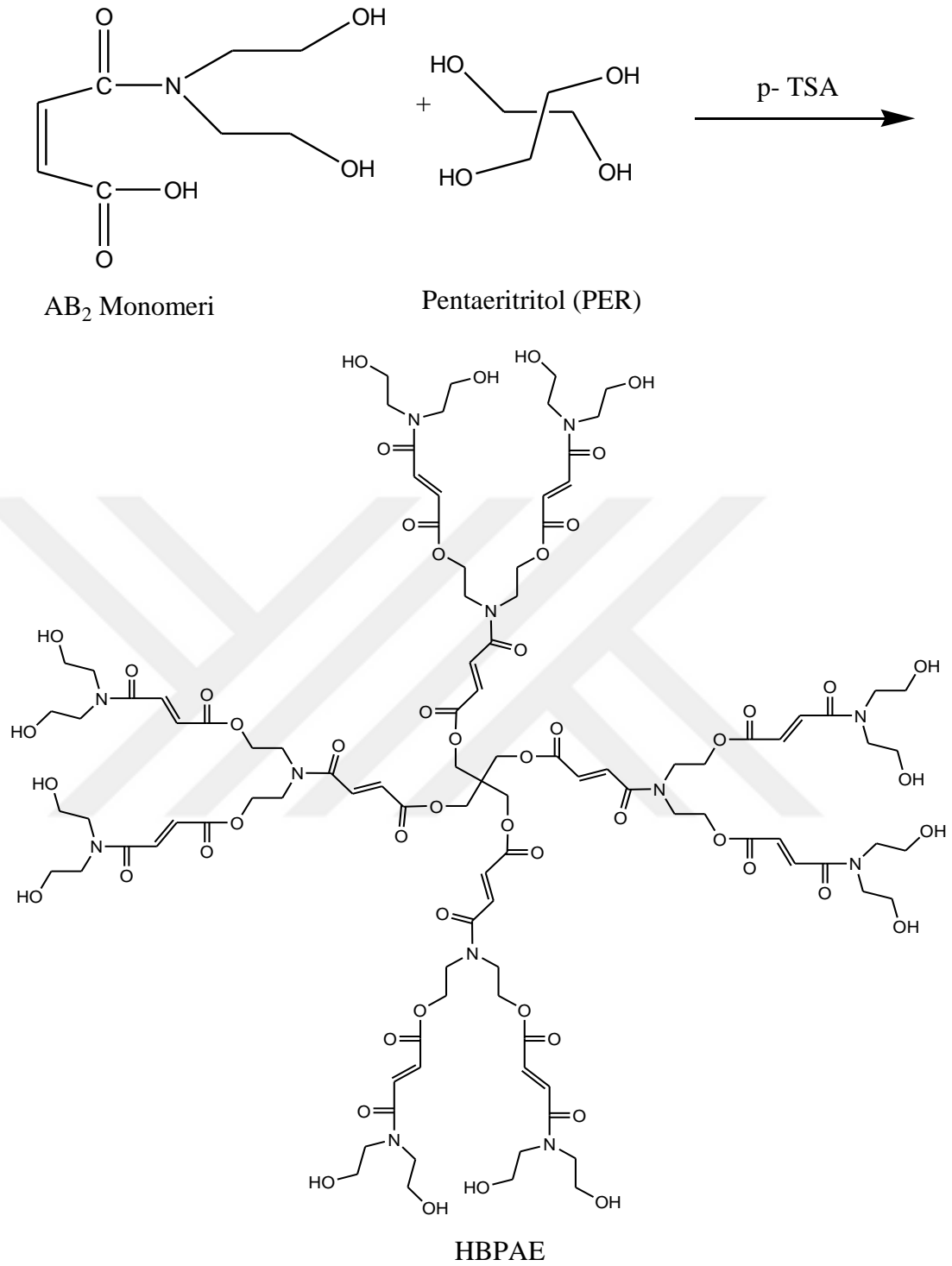
0,1 mol (9,8 g) Maleik anhidrit (MA) iki boyunlu balonda 100 ml destile kloroformda 25°C'de çözüldü. 0,1 mol (10,5 g) Dietanolamin (DEA) hızlı bir şekilde maleik anhidrit çözeltisine ilave edildi. Schlenk sistemindeki reaksiyon karışımı 60°C'deki yağ banyosuna daldırıldı. Geri soğutucu altında üç kez degaz edildi. Reaksiyon 4 saat argon atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Son üründeki fazla kloroform evapore edildi. Ürün vakumda kurutuldu. Elde edilen verim: 15,00 g (% 74)



Şekil 46. AB₂ monomer sentez reaksiyonu

2.3.2. Yüksek Dallanmış PoliAmid-Ester (HBPAE) Makrobaşlatıcı Sentezi

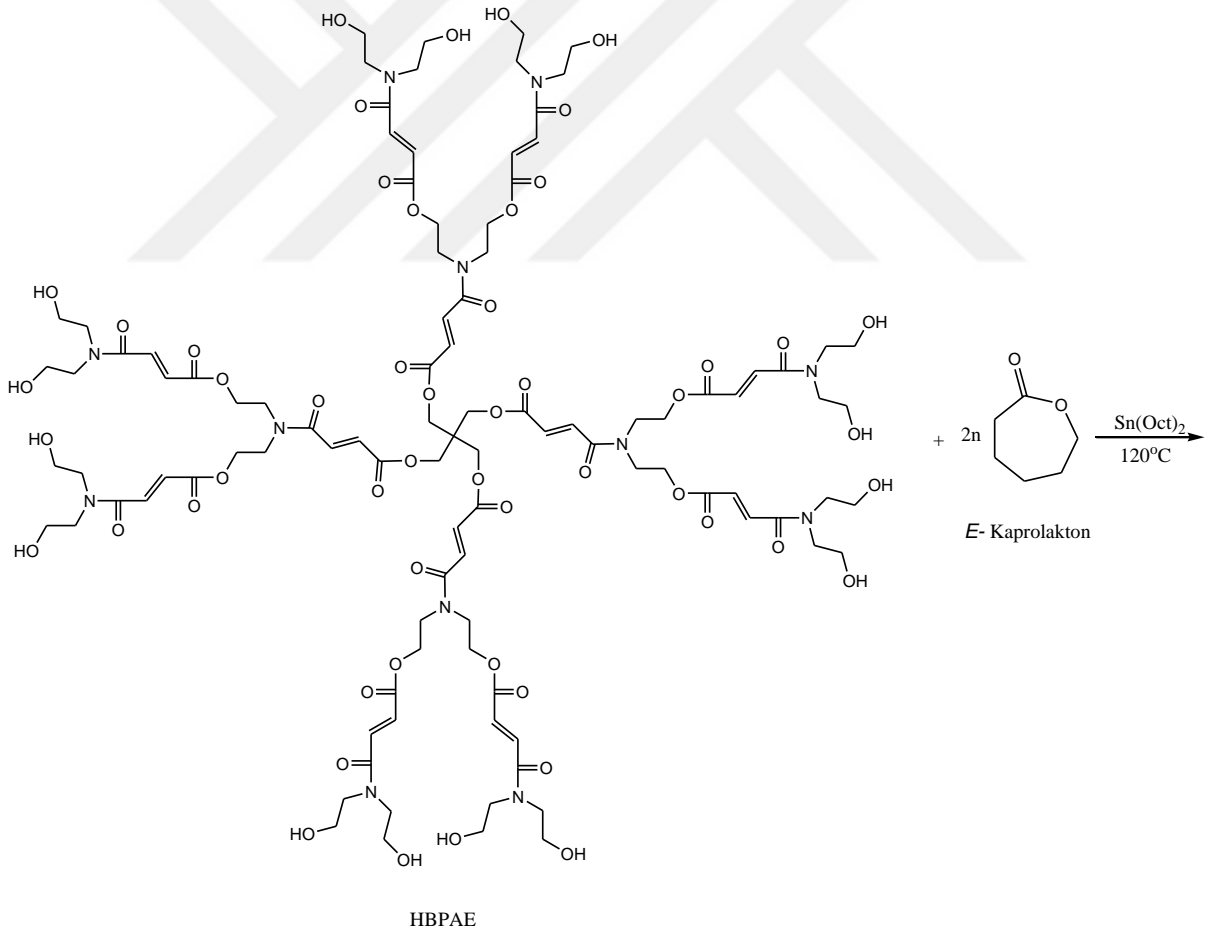
0,4 mol (81,2 g) AB₂, 0,1 mol (13,6 g) pentaeritritol ve % 0,5 ağırlıkça (0,47 g) para-toluensülfonik asit (p-TSA) 250 ml 'lik iki boyunlu balonda çözüldü. Schlenk sistemine ve geri soğutucuya takılmış balon 120°C 'deki sabit sıcaklıktaki yağ banyosuna daldırıldı. Geri soğutucu altında üç kez degaz edildi. Reaksiyon magnetik karıştırıcı ile argon atmosferi altında karıştırılarak 6 saat devam ettirildi. Son ürün dimetilformamid'de (DMF) çözüldü. Tetrahidrofuran (THF) ile çöktürüldü. Dietileter / Aseton (1:1) karışımı ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. Elde edilen verim: 68 g (% 71,7)



Şekil 47. Yüksek dallanmış poliamid-ester (HBPAE) makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu

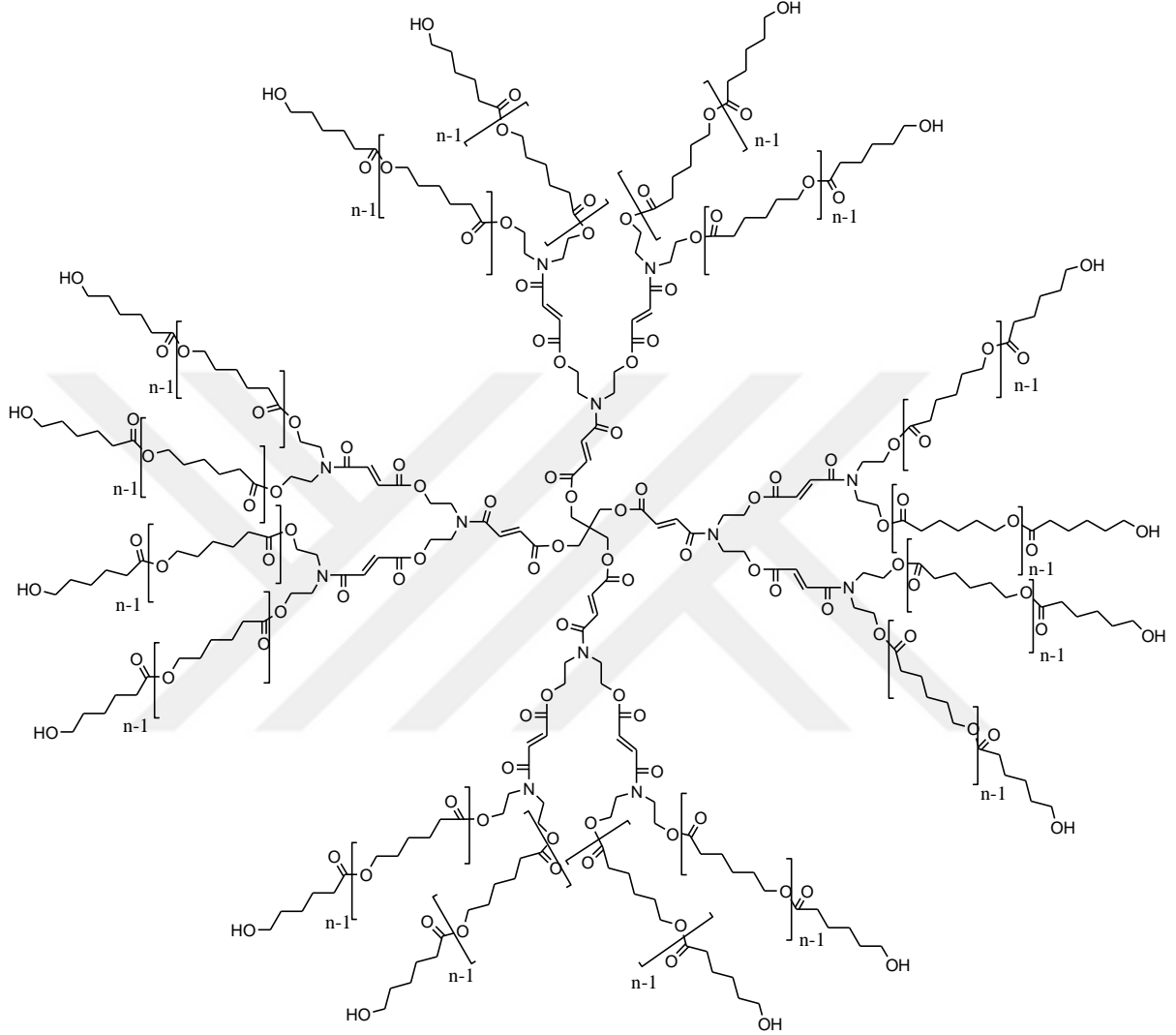
2.3.3. ROP ile 16 Kollu, Yıldız Yumak-HBPAE–b-PCL Kopolimer Sentezi

16 mmol (37,69 g) HBPAE başlatıcısı üzerine 640 mmol (73,04 g) ϵ -kaprolakton oda sıcaklığı altında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 25,9 μ L (0,08 mmol) kalay (II) oktoat ilave edilerek argon gazı atmosferi altında karıştırıldı. Balon önceden ayarlanmış 120°C 'deki yağ banyosuna daldırılarak karışmanın şiddetli olması sağlandı. Schlenk sistemi altında üç kez degaz işlemi yapıldı. Reaksiyona 24 saat devam edildi. Bu süre sonunda karışım az miktar diklorometan ile oda sıcaklığında çözüldü. Alüminadan süzüldü. Balon buz banyosuna daldırılarak soğuk dietil eter ile çöktürüldü. Çökelti vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen verim: 98 g (% 88,5) reaksiyon şartları, sonuçları Ek Tablo 1'de yer almaktadır.



Şekil 48. ROP ile 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer sentez reaksiyonu

Şekil 48'in devamı.

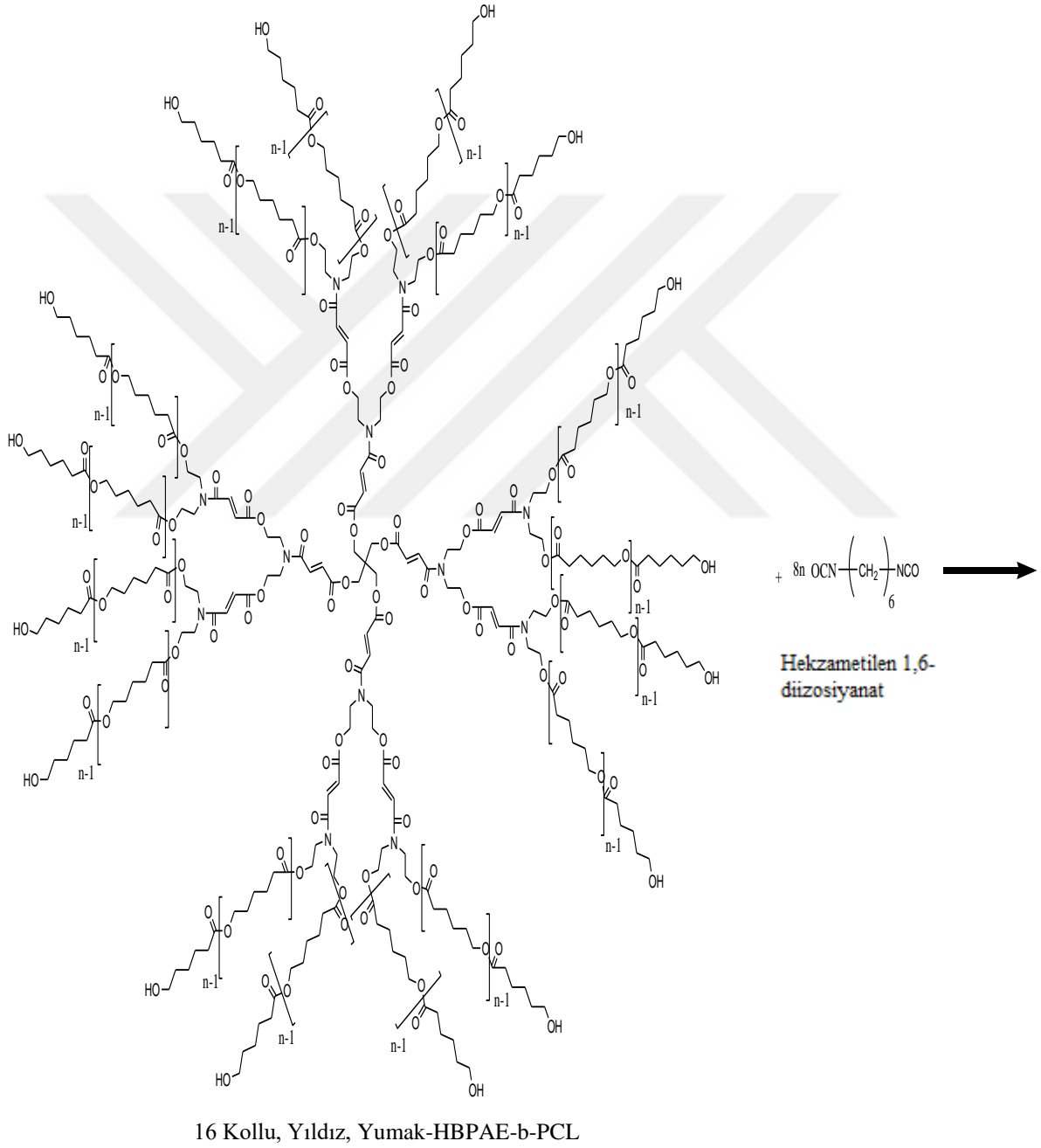


16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL

2.3.4. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL Esashı Poliüretan (PU) Polimerik Alçı Sentezi

1,0 mmol (4,51 g) 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimeri iki boyunlu balonda kloroform ile çözüldü. Üzerine 8,0 mmol (1,344 g) heksametilen 1,6-diizosiyanat ilave edildi. Karışıma oda sıcaklığında % 1'lik 0,055 g etilendiamin ilave edilerek Schlenk sistemine takıldı. Argon atmosferi altında üç kez degaz işlemi uygulandı. 80°C'deki yağ

banyosuna daldırılarak 24 saat reaksiyon sürdürüldü. Çapraz bağlı, kahverengi-turuncu renkli aşırı viskoz, çapraz bağlı 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı jel elde edildi. Elde edilen 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı 4,0 g ve % dönüşüm 68,3 bulundu. Reaksiyon mekanizması Şekil 49'da yer almaktadır.



Şekil 49. Çapraz bağlı 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı mekanizması

Şekil 49'un devamı.



16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL Esaslı Poliüretan (PU) polimerik alçı

2.4. Mekanik Yöntem ve Deneysel Çalışmalar

2.4.1. Çimento Harcının Hazırlanması

Deneyler için hazırlanan çimento harç numuneleri, TS EN 196-1, TS EN ISO 15630-1 ve TS EN ISO 7500-1 “Çimento deney metotları” standardına uygun olarak Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma laboratuvarlarında üretilmiştir. Buna göre üç farklı set uygulandı numuneler, boyutları;

Birinci set 120 mm × 25 mm × 15 mm’lik 6 kalıp,

İkinci set 80 mm × 15 mm × 5 mm’lik 6 kalıp,

Üçüncü set 60 mm × 15 mm × 5 mm’lik 6 kalıp,



Şekil 50. Kullanılan kalıp örnekleri

olacak biçimde tasarlanmış üçlü prizma kalıplara döküldü. Harcın bileşim oranları kütlece bir kısım çimento, üç kısım agrega kum ve 1/2 kısım su (su/çimento oranı: 0,50) şeklindedir. Buna göre üç deney prizmasına yetecek her kalıp takımı için öngörülen karışım 50 g çimento, 25 g agrega ve 25 g sudan ibaret olmaktadır. Deney programında yer aldığı üzere, harç numunelerine üçer farklı hacim oranlarında (% 1, % 3, % 5)'lik polimer katıldı. Polimer katma işlemi harca agrega ilavesinden hemen sonra gerçekleştirilmiş olup, karışımın tam homojen bir biçimde olabilmesi için yüksek hızda karıştırma işlemi devam ettirildi. Bunlar dışında kör numuneler yapıldı. Kör numuneler de 50 g çimento, 25 g su 25 g agrega şeklinde hazırlanıp kalıplara koyuldu. Agrega miktarı katılan polimer miktarına göre azaltıldı. Hazırlanan kalıp örnekleri aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil 51. Kalıplara dökülmüş kompozit örnekleri

2.4.2. Numunelerin Deneylere Hazırlanması

Numuneler nem ortamında (23 ± 1 °C'de) 48 saat bekletildikten sonra kalıplar söküldü, bu süreç sonunda kalıplar çıkarıldı ve prizmatik harç numuneleri musluk suyu ile dolu bir kür havuzunda 7 güne kadar muhafaza edildi. Ancak standartlardan farklı olarak bu

çalışmadaki numuneler 10 gün kür edilmiştir. Suyun sıcaklığı 20 ± 1 °C olmalıdır. Kür işlemi tamamlandıktan sonra eğilme ve basınç deneyleri gerçekleştirildi.

2.4.3.Mekanik Deneylerin Uygulanması

DYK (doygun, yüzey kuru) ve EK koşullarında hazırlanan numuneler eğilme dayanımı ve basınç dayanımı deneylerine tabi tutuldu. Eğilme deneyi sırasında numunelerin kırılmada yaptığı sehimde (eğilme etkisi altındaki bir yapı parçasının belvermesidir) ayrıca belirtildi. Ayrıca deneylere başlamadan önce birim kütlelerde EK durumundaki numuneler üzerinde tespit edildi. Mekanik testler, TS EN ISO 15630-1 ve TS EN ISO 7500-1 baz alınarak hazırlandı ve veriler elde edildi.

2.4.3.1. Eğilme Dayanımı Deneyi Boyutları

120 mm × 25 mm × 15 mm'lik 6 kalıp,

80 mm × 15 mm × 5 mm'lik 6 kalıp,

60 mm × 15 mm × 5 mm'lik 6 kalıp, prizma numuneler deney aletine yan yüzeylerden biri üzerine ve uzunluğuna, eksenine mesnet silindirlerinin eksenine dik olacak şekilde yerleştirildi. Yükleme, yükleyici silindir aracılığı ile, yan yüzünden eksenine dik olarak uygulandı ve 50 ± 10 N/s hızında artırılarak numune kırılıncaya kadar sürdürüldü. İki parçaya bölünmüş olan yarım prizmalar basınç dayanım deneyine kadar ıslak bir bezle sarılarak muhafaza edildi. Eğilme dayanımı R_f , N/mm² olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \quad (4)$$

Burada; R_f : Eğilme dayanımı (N/mm²),

b: Prizma kare kesitinin kenar uzunluğu (mm),

F_f : Prizmanın kırıldığı anda ortasına uygulanan en büyük yük kuvveti (N),

l : Mesnet silindirleri arasındaki uzaklık (mm)'dir.

Kör numune, Eğilme dayanımı grafikleri Ek Şekil 31 ve Ek Şekil 36'da yer almaktadır. Numune standartları ve test uygunluğu hakkındaki bilgi aşağıdaki Tablo 2 'de mevcuttur. Tablo 2, MTS Criterion marka 45 model mekanik test cihazının kendi standartlarıdır.

Tablo 2. MTS Criterion marka 45 model mekanik test cihazının kendi standartları

Örnek Sonuçları:

Örnek Numarası	Örnek Uzunluğu (L) mm	Genişlik (w) mm	Kalınlık (t) mm	Mandrel veya Plancer Yarıçapı (r) mm	Belirlenen Eğme Açısı deg	Sonucun Yorumlanması	Aralık mm
1	80.000	16.000	5.000	2.000	90.000	Geçer	290.000
2	80.000	16.450	5.820	2.000	90.000	Geçer	290.000
3	80.000	16.650	5.520	2.000	90.000	Geçer	290.000
4	230.000	26.000	6.000	2.000	90.000	Geçer	290.000
5	230.000	26.850	4.430	2.000	90.000	Geçer	290.000
6	230.000	26.000	4.900	2.000	90.000	Geçer	290.000
7	230.000	26.500	5.600	2.000	90.000	Geçer	290.000
8	230.000	18.000	6.400	2.000	90.000	Geçer	290.000
9	230.000	16.000	6.000	2.000	90.000	Geçer	290.000

2.4.3.2. Basınç Dayanımı Deneyi

Eğilme dayanımı sonrası kırılan numunenin iki yarım parçası ayrı ayrı basınç dayanımına tabi tutuldu. Böylece bir seferde üç kalıp halinde dökülen bir harç numunesinden altı farklı değer elde edilmiş oldu. Yarım prizmalar, cihazın plakaları arasına ± 0.5 mm'den fazla taşmayacak şekilde merkezlenerek ve prizmanın arka yüzü plakadan veya yardımcı plakalardan 10 mm taşacak şekilde uzunlamasına yerleştirildi.



Şekil 52. Kompozit çimento örneklerinde eğilme, direnç ve dayanıklılık testi uygulanan test cihazı

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. AB₂ Monomer Sentezi

Bölüm 3.3.1'de deneysel yöntemi ayrıntılı olarak açıklanmış AB₂ monomeri MA ve DEA ile kondenzasyon polimerizasyonu ile 60°C'da sentezlendi. AB₂ monomerinin yapısı, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA ve kütle spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır.

AB₂ monomerinin FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 1): 3366 cm⁻¹ (-OH, -COOH), 2961 cm⁻¹ (Alifatik-CH), 1713 cm⁻¹ (C=O) titreşimleri görülmektedir.

AB₂ monomerinin ¹H-NMR (DMSO-d₆), 2.96 (t, 2H, OH) ppm, 3.35 (t, 4H, CH₂-OH+H₂O) ppm, 3.61 (t, 4H, CH₂-N) ppm, 5.89 (d, 1H, CH, *j*=10 MHz) ppm, 6.61 (d, 1H, CH, *j*=10 MHz) ppm, 8.27 (s, 1H, COOH) ppm sinyalleri gözlemlendi (Ek Şekil 2).

AB₂ monomerinin ¹³C NMR 'da (DMSO-d₆), δ= 49.39 (2CH₂-N) ppm, δ= 59.33 (2CH₂-OH) ppm, δ= 125.72 (CH) ppm, δ= 136.67 (CH) ppm, δ= 167.78 (C=O) ppm, δ= 173.70 (-COOH) ppm karbon sinyalleri yer almaktadır (Ek Şekil 3).

AB₂ monomerinin TGA termogramlarından monomerin 204.58°C'de bozunduğu bulundu (Ek Şekil 4). Bu sonuç literatürdeki sonuçla uygundur [94]. DTG (Ek Şekil 5) ve TG (Ek Şekil 6) termogramlarından hesaplanan bozunma yüzdeleri ve sıcaklıklar aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Tablo 3. AB₂ monomerinin % bozunma verileri

	Kalan Madde Miktarı (µg)	Sıcaklık (°C)	% Kayıp
1	47413.77	76.24	0.84
2	44397.83	102.37	7.16
3	42156.05	131.77	11.84
4	39816.74	168.56	16.73
5	7520.01	204.58	84.27
6	43284.32	208.73	94.78

208.78°C 'de % 94.78 kayıp olduğu ve monomerin bozunduğu gözlemlendi.

AB₂ monomerinin kütle spektrumu: Ma = 203.19 g / mol; 204 ([M + 1]⁺, 36), 186 (10), 143 (14), 106 (100) değerlerinden (Ek Şekil 7) AB₂ monomerinin kütlesi aydınlatıldı.

Sonuç olarak FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA ve kütle spektroskopisi verilerine göre AB₂ monomerinin sentezlendiği kanıtlandı [94].

3.2. Yüksek Dallanmış PoliAmid-Ester (HBPAE) Makrobaşılatıcı Sentezi

HBPAE makrobaşılatıcı sentezi Bölüm 3.3.2'de ayrıntılı olarak verildi. Bu HBPAE makrobaşılatıcının yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA ve SEM kullanılarak aydınlatıldı.

Sentezlenen makrobaşılatıcının FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 8): 3360 cm⁻¹ (-OH), 2945 cm⁻¹ (Alifatik-CH), 1718 cm⁻¹ (C=O), 1172 cm⁻¹ (C-O) görülmektedir.

HBPAE makrobaşılatıcının ¹H-NMR (DMSO-d₆), 2.68 (s, 2H, CH₂) ppm, 2.84 (s, 2H, CH₂) ppm, 2.94 (t, 4H, 2CH₂-N) ppm, 3.31(s, 2H, CH₂ + H₂O) ppm, 3.47 (d, 2H, OH, j=10 MHz) ppm, 3.60 (t, 4H, 2CH₂-OH) ppm, 6.00 (s, 1H, CH₂) ppm, 6.35(m, 1H, CH) ppm, 6.42 (s, 1H, CH) ppm, 6,64 (m, 1H, CH) ppm olarak (Ek Şekil 9) sinyalleri görülmektedir.

AB₂ monomerinin ¹H-NMR'da görünen 8.27 pmm'deki COOH'deki OH'ın kaybolması, CH₂'ye bağlı OH 'ın 2.96 pmm değeri HBPAE makrobaşılatısındaki 3.47 pmm 'e kaymıştır. Sonuç olarak AB₂ 'de ki CH₂-OH ucu pentaeritrolün OH grubuyla reaksiyona girerek HBPAE makrobaşılatıcısının oluştuğunun kanıtıdır.

HBPAE makrobaşılatıcının ¹³C NMR (DMSO-d₆), δ= 31.29 (-C-) ppm, δ= 36.32 (2CH₂-N) ppm, δ= 49.56 (2CH₂-N) ppm, δ= 57.07 (2CH₂-OH) ppm, δ= 62.64 (2CH₂-O) ppm, δ= 74.67 (CH₂) ppm, δ= 126.00 (2CH) ppm, δ= 128.66 (CH) ppm, δ= 135.70 (2CH) ppm, δ= 136.66 (CH) ppm, δ= 162.89 (3C=O) ppm, δ= 167.63 (2C=O) ppm, δ= 168.95 (C=O) ppm ait karbon sinyalleri görülmektedir (Ek Şekil 10).

AB₂ monomerinin ¹³C NMR incelendiğinde 167.78 pmm 'de görülen OH-C=O, HBPAE makrobaşılatıcısında O=C-O karbon atomunun piki 168.95 pmm 'de görülmektedir. Bu sonuç AB₂ monomerinin karbonile bağlı -OH 'ın pentaeritrol ile reaksiyona girerek HBPAE makrobaşılatıcısının oluştuğunun kanıtıdır. Aynı zamanda AB₂ monomerinde olmayan CH₂-O (62.64 ppm) sinyalleri HBPAE makrobaşılatıcısının ¹³C NMR ' da

görülmesi AB₂ ‘nin pentaeritrol ile CH₂-O üzerinden bağlandığını kanıtlamaktadır. Karakterizasyon sonuçları literatüre uygundur [94].

HBPAE makrobaşılatıcının TGA termogramlarından makrobaşılatıcının 291.78°C ‘de % 31.20 ‘sinin bozunduğu bulundu (Ek Şekil 11). Bu sonuç literatüre uygundur [94, 95]. DTG (Ek Şekil 12) ve TG (Ek Şekil 13) termogramlarından hesaplanan bozunma yüzdeleri ve sıcaklıklar aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Tablo 4. HBPAE makrobaşılatıcının % bozunma sonuçları

	Kalan Kütle (µg)	Sıcaklık (°C)	% Kayıp
1	52979,93164	118.49	2.60
2	50560,7207	130.82	7.00
3	46804,86523	161.22	13.98
4	45775,85352	175.78	15.87
5	44310,73633	193.72	18.56
6	41542,33398	236.63	23.65
7	37432,79492	291.78	31.20

HBPAE makrobaşılatıcının SEM görüntülerinden (Ek Şekil 14) yüzeyinin pürüzlü, girintili çıkıntılı, gözenekli olduğu belirlendi. Yüzey morfolojisinin pürüzlü, gözenekli olması yüzeyde dallanmaların olduğunu kanıtlamaktadır.

3.3. ROP ile 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL Kopolimer Sentezi

Sentez şartları Bölüm 3.3.3 ‘de açıklanan 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GPC, TGA, DSC, SEM ve AFM kullanılarak aydınlatılmıştır.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerin FT-IR: 3417 cm⁻¹ (-OH), 2938 cm⁻¹ (Alifatik-CH), 1726 cm⁻¹ (C=O), 1159 cm⁻¹ (C-O) (Ek Şekil 15) görünmektedir.

HBPEA makrobaşılatıcının FT-IR spektrumunda 3360 cm⁻¹ ‘de görünen (-OH) titreşiminin kaybolduğu; 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL FT-IR spektrumunda 3417 cm⁻¹ ‘deki (-OH) titreşiminin PCL ‘un uç kısmındaki (-OH) ‘a ait olduğunu

gözlenmesi HBPEA makrobaşılatıcının ROP ile ϵ -kaprolaktonun polimerleştirdiğini göstermektedir. Aynı zamanda literatürde ϵ -kaprolaktonun (C=O) 1722 cm^{-1} iken (Ek Şekil 15) 'de 1726 cm^{-1} olması bize ϵ -kaprolaktonun katıldığının kanıtıdır.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerin H-NMR (DMSO- d_6) Ek Şekil 16 'da yer almaktadır. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerin, H-NMR spektrumunda $1.25(t, 8H, 4CH_2)$ ppm, $1.45-1.52(m, 16H, 8CH_2)$ ppm, $2.23(m, 8H, 4CH_2-C=O)$ ppm, $2.45-2.47(m, 8H, 4CH_2)$ ppm, $2.48(s, 2H, CH_2-C=O)$ ppm, $3.32-3.35(m, 2H, CH_2)$ ppm, $3.70(bs, 2H, 2OH)$ ppm, $3.94(t, 8H, 4CH_2)$ ppm, $4.10(s, 2H, CH_2)$ ppm, $5.72(s, 1H, CH)$ ppm, $5.97(s, 1H, CH)$ ppm, $6.65(s, 1H, CH)$ $6.71(s, 1H, CH)$ ppm proton sinyalleri gözlemlendi.

HBPEA makrobaşılatıcının proton sinyalleri Ek Şekil 9 'da gözlemlendi. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin, $2.48(s, 2H, CH_2-C=O)$ ppm gözlenen sinyaller PCL 'nin ($-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$) tekrar eden birimine aittir. Polimer zincirinin sonundaki metilen-OH 'ı $3.70(bs, 2H, 2OH)$ ppm de yer almaktadır. HBPEA makrobaşılatıcısının $3.47(d, 2H, OH)$ ppm 'deki -OH sinyalinin kaybolması kopolimerin oluştuğunun kanıtıdır.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin ^{13}C NMR (DMSO- d_6) Ek Şekil 17'de bulunmaktadır. NMR sonuçlarına göre $\delta= 24.47(4CH_2)$, $\delta= 24.94(CH_2)$, $\delta= 25.42(4CH_2)$, $\delta= 25.46(2CH_2)$, $\delta= 28.14(4CH_2)$, $\delta= 32.68(C)$, $\delta= 33.88(4CH_2)$, $\delta= 34.09(CH_2)$, $\delta=34.80(CH_2)$, $\delta=58.80(CH_2)$, $\delta= 61.05(CH_2)$, $\delta= 62.80(CH_2)$, $\delta= 64.02(2CH_2)$, $\delta= 65.44(CH_2)$, $\delta= 124.15(2CH)$, $\delta= 133.33(2CH)$, $\delta= 173.18(C=O)$, $\delta= 173.32(2C=O)$, $\delta= 173.44(C=O)$, $\delta= 174.35(C=O)$, $\delta= 176.36(C=O)$ ppm ait karbon sinyalleri görülmektedir.

HBPAE makrobaşılatıcının ^{13}C NMR spektrumunda uç kısımlardaki OH- CH_2 karbonuna ait pik 57.07 ppm de çıkarken 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin ^{13}C NMR spektrumunda 57.07 ppm gözlenmedi. HBPAE makrobaşılatıcının uç kısmındaki H atomunun ϵ -kaprolakton ile polimerizasyon sırasında ayrılmasıyla oluşan O-($-C=O-$)- grubunun karbon sinyali 62.64 ppm 'de gözlenmesi halka açılmasının kanıtıdır.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin GPC grafiği Ek Şekil 18 'de yer almaktadır. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin GPC ile alınan M_n , M_w , M_z değerleri sırasıyla 3370 , 4151 , 5501 gmol^{-1} olarak tayin edildi. Heterojenlik indisi (HI) 1.23 olarak hesaplandı. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin GPC ile alınan molekül ağırlığı sonuçlarına göre makromolekül olduğu ve heterojenlik indisinin düşük olduğu görüldü.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin Ek Şekil 19 ‘da yer almakta olan TGA termogramında 417.59 °C de % 62.75 ‘inin bozunduğu bulundu. DTG (Ek Şekil 20) ve TG (Ek Şekil 21) termogramlarından hesaplanan bozunma yüzdeleri ve sıcaklıkları aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Tablo 5. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin % bozunma sonuçları

	Kalan kütle (ug)	Sıcaklık	% kayıp
1	24217.30	270.12	8.33
2	23717.66	283.81	10.22
3	9842.85	417.59	62.75

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin DSC termogramından -52°C ‘de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) belirlendi (Ek Şekil 22). Homo-PCL literatürlerdeki camsı geçiş sıcaklığı -60°C ‘dir. Kopolimerin T_g değeri homo-PCL ‘in değerinden daha büyüktür [96]. DSC termogramında 110°C ‘de endotermik erime piki gözlemlendi. 358°C ‘de bozunmaya başladığı gözlemlendi. TGA termogramında da 417°C ‘de bozunduğu gözlemlenmiştir.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin SEM görüntüleri Ek Şekil 23 ‘de görünmektedir. Ek Şekil 23 ‘de görüldüğü gibi 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin yüzey morfolojisinin girintili çıkıntılı, dallanmış, tanecikli yapının olduğu ve aynı zamanda yüzey üzerinde büyük boşlukların bulunduğu, katlanmalar ve kıvrımların olduğu gözlemlendi.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin Ek Şekil 24 ‘deki topograf diyagramına bağlı olarak çıkartılan kesit analizinde de açıkça görüldüğü üzere 10-30 μm arasında hareketli yani en yüksek ve en düşük değerler elde edilmiştir. Diyagramda dalgalanma aralığı fazlalığı bize numunede polimerik özelliklerde artış, esneme ve dayanım artışı hakkında ki bulgulara kesinlik kazandırır. Faz diyagramında yükselti ve alçaltılar dalga boylarının derinliğini ve polimerin direnci hakkında bilgi vermektedir. Topografi diyagramını incelediğimizde elde ettiğimiz maddenin polimerik özelliğinin belirtileri açıkça görünmektedir.

3.4. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI Esaslı Poliüretan (PU) Polimerik Alçı Sentezi

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı yapısı FT-IR, TGA, DSC ve SEM kullanılarak aydınlatıldı.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı FT-IR spektrumunda 3380 cm^{-1} (-OH, -NH), 2935 cm^{-1} (-CH₂), 1725 cm^{-1} (C=O), 1462 cm^{-1} (O=C-NH), 1160 cm^{-1} (C-O), 765 cm^{-1} (O=C-O-) görünmektedir (Ek Şekil 25). 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin FI-IR spektrumundan farklı olarak 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının 1462 cm^{-1} (O=C-NH) frekansına sahip olması kopolimerin izosiyanat bileşiği ile çapraz bağlandığının kanıtıdır. PU alçı çapraz bağlı bir jel olduğu için NMR 'ı alınamadı.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının TGA termogramı Ek Şekil 26 'da verilmektedir.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı TGA termogramlarından kopolimerin 415.05°C 'de % 59.59 'unun bozunduğu bulundu. DTG (Ek Şekil 27) ve TG (Ek Şekil 28) termogramlarından hesaplanan bozunma yüzdeleri ve sıcaklıklar aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Tablo 6. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının % bozunma sonuçları

	Kalan Kütle (ug)	Sıcaklık	% kayıp
1	20682.12	192.05	5.60
2	20365.46	220.47	7.04
3	14842.52	335.94	32.25
4	8449.32	415.05	59.59

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının DSC termogramlarından -52.608°C 'de camsı geçiş sıcaklığı (Tg) belirlendi (Ek Şekil 29a- Ek Şekil 29b). Homo-PCL literatürlerdeki camsı geçiş sıcaklığı -60°C 'dir. PU alçının Tg değeri homo-PCL'ın değerinden daha büyüktür [95]. DSC termogramında 69°C 'de ekzotermik kristallenme piki, $119,57^{\circ}\text{C}$ ile 163°C endotermik erime piki gözlemlendi. 315°C 'de

bozunmaya başladığı gözlemlendi. TGA termogramından 415°C 'de bozunduğu gözlemlenmişti. PU polimerik alçının Tg değerinin kopolimerin T_g değerine hemen hemen yakın olduğu sonucu çıkarıldı. Kopolimer ve PU alçının bozunma sıcaklıkları birbirine yakın olduğu gözlemlendi. PU alçının erimeye başladığı ilk sıcaklık (119.57°C) kopolimerin erimeye başladığı ilk sıcaklıktan biraz daha büyüktür (110°C). PU alçının DSC termogramından kopolimerden farklı olarak 69°C 'de ekzotermik kristallenme piki gözlemlendi. PU alçı 69°C ile 119°C aralığında kristalin yapıya sahiptir. 119°C ile 163°C aralığında kristalin yapı yanında amorf yapı gözlemlendi.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-DI esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı SEM görüntüleri Ek Şekil 30 'da görünmektedir. Ek Şekil 30 'dan görüldüğü gibi yüzey morfolojisinin 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerine benzer şekilde girintili çıkıntılı, dallanmış, tanecikli yapıda olduğu ve aynı zamanda yüzey üzerinde büyük boşlukların bulunduğu, katlanmalar ve kıvrımlar olduğu gözlemlendi. Polimerik alçının yüzey morfolojisinde gözenekli yapının bulunduğu da gözlemlendi. Oysa 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerde gözenek bulunmamaktaydı. Polimerik alçının gözenekli olması 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerlerinin 1,6-hekzametilen diizosiyanat ile çapraz bağlandığını göstermektedir.

3.5. Mekanik Test Sonuçları

Mekanik testler, TS EN ISO 15630-1 ve TS EN ISO 7500-1 baz alınarak hazırlandı. İçerisinde çimento, agrega ve su bulunan kör numunenin basınç ve darbe testi grafiği Ek Şekil 31'de verildi. Çimento, agrega ve su karışımının basınç ve darbe dayanımı 2.901 N dur. Grafikten İçerisinde çimento, agrega ve su karışımının basınç ve darbe dayanım testi sonucu beklenenin altındadır.

3.5.1. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL Kopolimerinin Mekanik Test Sonuçları

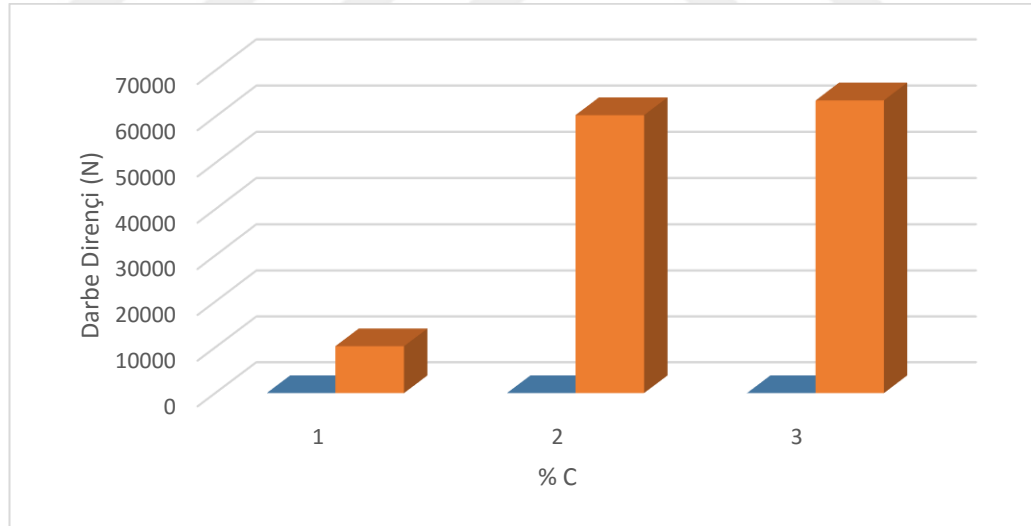
% 1 polimer katılmış kompozitin grafiği Ek Şekil 32'de verildi. % 1 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer katılmış kompozitin basınç ve darbe dayanımı

10.245 N'dur. % 1, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer katılmış kompozitin basınç ve darbe dayanım testi kör numuneye göre daha yüksektir.

% 3 polimer katılmış kompozitin grafiği Ek Şekil 33'de verildi. % 3, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer katılmış kompozitin basınç ve darbe dayanımı 60.423 N'dur. % 3, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer katılmış kompozitin basınç ve darbe dayanım testi kör numuneye göre daha yüksektir.

% 5 polimer katılmış kompozitin grafiği Ek Şekil 34'de verildi. % 5, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer katılmış kompozitin basınç ve darbe dayanımı 66.357 N'dur. % 5, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer katılmış kompozitin basınç ve darbe dayanım testi kör numuneye göre daha yüksektir.

Çimento içerisine katılan 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer yüzdesi artıkça basınç ve darbe dayanımı artmaktadır. Kör numuneye göre, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer miktarı artıkça basınç ve darbe dayanımı yükselmektedir. Şekil 53'den 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL Kopolimer katılmış kompozit malzemenin dayanımı polimer miktarı artıkça arttığı görülmektedir.

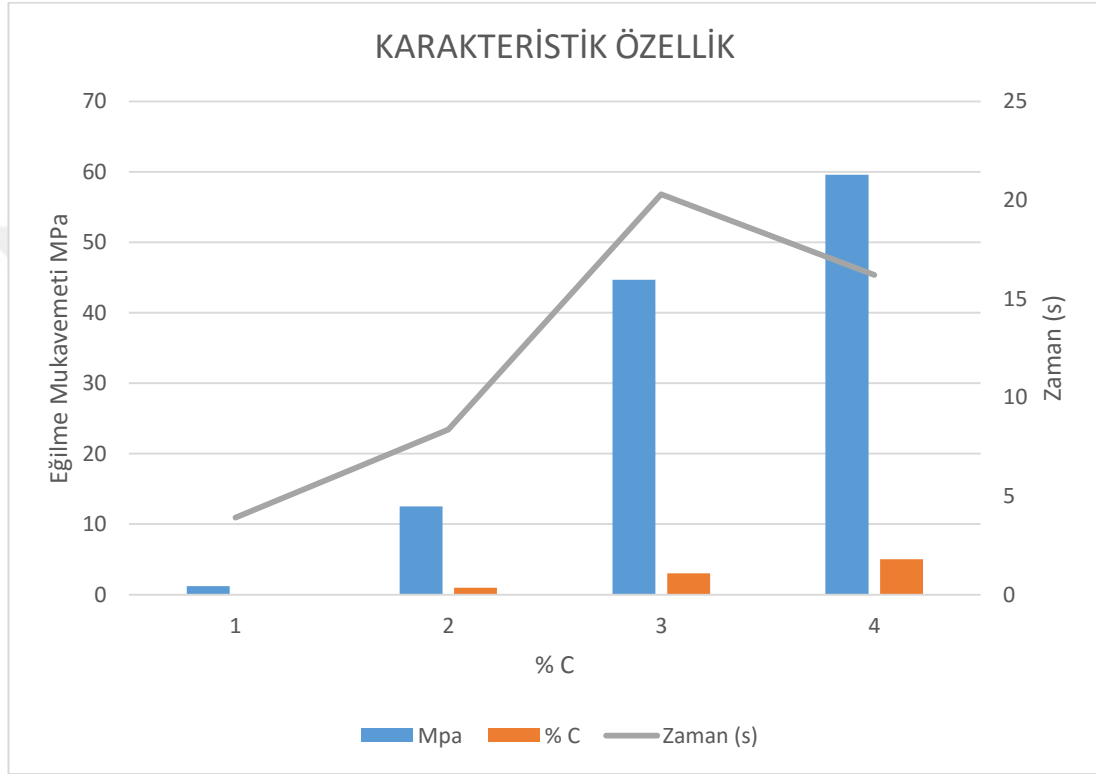


Şekil 53. Portland çimentosu ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimeri kompozitlerinin mukavemet testinin sütun grafiği gösterimi

Literatürde yer alan polimer çimentolarının basınç mukavemeti 40-150 MPa'dır [32]. Bizim hazırladığımız 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer-çimento kompozitlerinin basınç ve darbe dayanımının % 1, % 3 ve % 5 kompozit için 10.245 N,

60.42 N, 66.357 N olması 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin çimento için iyi bir katkı maddesi olduğunu gösterdi.

Eğilme mukavemeti grafiği Şekil 54’de verildi. Çimento, agrega ve su karışımının eğilme testi dayanımı 1.2 MPa dır. Grafikten İçerisinde çimento, agrega ve su karışımının eğilme mukavemeti sonucu standartların altındadır [32].



Şekil 54. Portland çimentosu ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimeri kompozitlerinin karakteristik sütun grafiği gösterimi

% 1 polimer katılmış kompozitin grafiği Ek Şekil 32’de verildi. % 1 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer katılmış kompozitin eğilme mukavemeti 2.5 MPa’dır. % 1, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer katılmış kompozitin eğilme mukavemeti kör numuneye göre daha yüksektir.

% 3 polimer katılmış kompozitin grafiği Ek Şekil 33’de verildi. % 3, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer katılmış kompozitin eğilme mukavemeti 44.7 MPa ‘dır. % 3, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer katılmış kompozitin eğilme mukavemeti kör numuneye ve standartlara göre çok yüksektir.

% 5 polimer katılmış kompozitin grafiği Ek Şekil 34'de verildi. % 5'lik 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer katılmış kompozitin eğilme mukavemeti 59.6 MPa 'dır. % 5, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer katılmış kompozitin eğilme mukavemeti kör numuneye ve standartlara göre çok yüksektir. Şekil 54'de incelendiğinde 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer miktarı arttıkça eğilme mukavemeti arttığı görülmektedir. Grafikten kör numune, % 1, % 3, % 5'lik 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer-OPC kompoziti için dayanma süreleri sırasıyla 3.9, 8.37, 20.0, 35.0 s olarak belirlendi. Kompozit kalıpların kalınlığı 5 mm olduğundan kırılma sürelerinin kısa olduğu gözlemlendi.

Sonuç olarak kompozitlerin kalınlığı arttıkça belirlenen dayanıklılık ve dayanma süreleri artacaktır.

Çimento içerisine katılan 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer yüzdesi arttıkça eğilme mukavemeti artmaktadır. Kör numuneye göre, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer miktarı arttıkça eğilme mukavemeti yükselmektedir.

Literatürde yer alan polimer çimentolarının eğilme mukavemeti 8-35 MPa dır [32]. Bizim hazırladığımız 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer-çimento kompozitlerinin eğilme mukavemeti % 3 ve % 5 kompozit için 44.7 MPa, 59.6 MPa 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin çimento için standartın üzerinde çok iyi bir katkı maddesi olduğunu gösterdi.

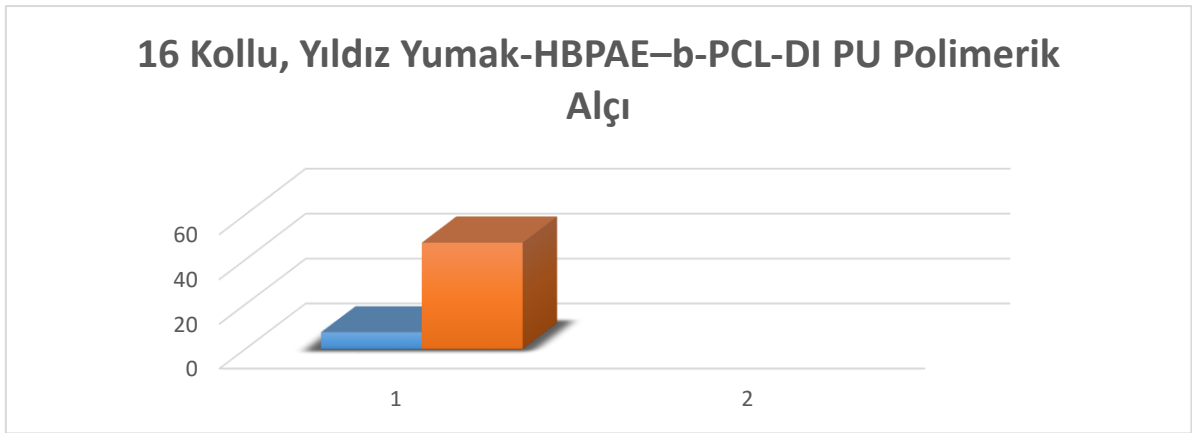
16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer-çimento kompozitlerinin su emme özelliği yoktur. Literatürde su emme << % 1 olarak geçmektedir. Aynı zamanda 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer-çimento kompozitleri aside dayanıklılığı çok yüksektir. Asitle etkileştiğinde çözünmemektedir.

Kör, % 1, % 3 ve % 5'lik numunelerinin birleştirilmiş gösterimi Ek Şekil 35'de gösterilmiştir.

3.5.2. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU Polimerik Alçının Mekanik Test Sonuçları

İçerisinde 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU polimerik alçı olmayan kör numunenin basınç ve darbe testi grafiği Ek Şekil 36 'da verildi. Çimento, agrega ve su karışımının basınç ve darbe dayanımı 7.453 N'dur. Grafikten içerisinde çimento, agrega ve su karışımının basınç ve darbe dayanım testi sonucu beklenenin altındadır.

% 1 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU polimerik alçı katılmış kompozitin grafiği Ek Şekil 37 'de verildi. % 1, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU polimerik alçı katılmış kompozitin basınç ve darbe dayanımı 47,504 N'dur. % 1, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU polimerik alçı katılmış kompozitin basınç ve darbe dayanım testi kör numuneye göre çok yüksektir (Şekil 55). Sütun grafiğinde görüldüğü gibi kör numunenin basınç ve darbe dayanımı, % 1, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU polimerik alçı katılmış kompozitin darbe dayanımından çok küçüktür.



Şekil 55. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU kompozit kıyaslaması

3.6. 16-Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-OPC ve 16-Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-DI PU Polimerik Alçı-OPC Kompozitlerinin SEM Görüntüsü Sonuçları

Ek Şekil 38, Ek Şekil 39, Ek Şekil 40'da alınan SEM görüntüleri incelendiğinde kompozitlerin yüzeyinde agregalar görünmektedir. % 5'lik 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinde çimento, agrega ve polimer uyumlu bir şekilde karışmıştır. Polimerler agrega ile beton arasında uyum sağlayarak betonunda mekanik kuvvetlerinin gelişiminde pozitif etki göstermektedir. Kör numunede beton üzerinde agrega miktarı fazla miktarda gözükürken, kompozit malzemede agrega yüzey üzerinde fazla görünmemektedir. Aynı zamanda kompozit malzemede gözeneklerin boşluk miktarı kör numuneye göre daha azdır bu da maddenin yük dayanımını olumlu yönde etkilemektedir. Kompozit numunelerinde ipliğimsi kısımlar kompozit numunelerinin dayanıklılığını arttırmaktadır. Bu sonuç mekanik testte de açıkça gözlenmiştir. Kompozit malzemede üç bileşen birbiriyle fiziksel olarak uyumlu bir şekilde bağlanmışlardır ki kollu yapı ağsı bir yapı gibi davranarak

karışımlarla uyum sağlamıştır. Buda % 5'lik 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-OPC ve % 1'lik 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-DI PU polimerik alçı-OPC kompozitinin mekanik dayanımının yüksek olmasına neden olmuştur.

% 5 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-OPC kompozitinde agrega yüzeyde bulunmakta fakat çimento polimer agrega hemen hemen homojen olarak karıştığı görüldü. Polimerin agregayı absorbe ederek çimento ile karıştığı gözlemlendi. Bu da polimer, çimento ve agreganın homojen olarak karıştığını göstermektedir. Kör numunedeki kısımda agregalar görüldü ve faz ayrımı görüntüsü gözlemlendi.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-DI PU polimerik alçının yüzeyleri kompozitin yüzeylerinden daha düzgün ve daha pürüzsüzdür çünkü polimerin kollu yapısı tam anlamıyla agrega çimento karışımını sarmalamıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması 2016 yılı 1001 TÜBİTAK BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA PROJELERİNİ DESTEKLEME PROGRAMINA sunulmuş ve 2017 yılında tekrar değerlendirmeye alınmış olup, yeni 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer, 16 Kollu, Yıldız Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı KTÜ Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında sentezlendi ve ticari portland çimento(OPC) ’nun özelliklerini geliştirmek amacıyla 16-Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL katkısı içeren 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-OPC kompozitleri ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-DI polimeri poliüretan (PU)-OPC polimerik alçı kompozitleri hazırlandı.

Literatüre uygun olarak sentezlenen HBPAE makro başlatıcı, ϵ -kaprolakton (CL) monomerinin halka açılma polimerizasyonunda (ROP) ilk kez bizim tarafımızdan kullanıldı. HBPAE makro başlatıcı ve ϵ -kaprolakton monomerlerinden, kalay oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) katalizörlüğünde, 16 Kollu, Yıldız, Yumak- blok- poli (ϵ -kaprolakton) (16-Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL) kopolimerleri ilk kez bizim Polimer Kimyası Laboratuvarında sentezlendiği için orijinaldir.

Aynı zamanda, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer kullanılarak 1,6 heksametilen diamin diizosiyanat bileşiği ile, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-DI polimeri poliüretan (PU) polimerik alçı sentezi yapıldı. Yeni kopolimer ve PU polimerik alçı GPC, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, TGA, DSC, SEM ve AFM yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyon verileri incelendiğinde 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı polimerlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği gözlemlendi.

Ticari portland çimento (OPC) ’nun özelliklerini geliştirmek amacıyla 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı ile kompozitler hazırlandı ve kalıplara döküldü. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı kompozitlerin görünür gözeneklilik, basınç ve darbe dayanımı, eğilme mukavemeti testleri yapıldı. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-OPC kompozitlerinin, mekanik testleri MTS, Universal Çekme –Basma aleti ile yapıldı.

Çimento içerisine katılan 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer yüzdesi arttıkça basınç ve darbe dayanımı artmaktadır. Kör numuneye göre, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer miktarı arttıkça basınç ve darbe dayanımı arttığı gözlemlendi.

Hazırladığımız 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer-çimento kompozitlerinin basınç ve darbe dayanım sonuçlarına göre 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin çimento için iyi bir katkı maddesi olduğunu gösterdi.

Çimento içerisine katılan 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer yüzdesi arttıkça kör numuneye göre, eğilme mukavemeti arttığı, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer miktarı arttıkça eğilme mukavemetinin yükseldiği belirlendi. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer-çimento kompozitlerinin eğilme mukavemeti, çimento için standardın üzerinde çok iyi bir katkı maddesi olduğunu gösterdi.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimer-çimento kompozitlerinin su emme özelliğinin olmaması, aside karşı dayanıklılığı çok yüksek olması çimentonun özelliklerini iyileştirmesi açısından çok iyidir.

SEM ve AFM görüntüleri, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının OPC ile kaynaşımının hidratların kimyasal bileşimini etkilemediği fakat sadece fiziksel halini, şeklini, büyüklüğünü, morfolojisini ve kristalliğini etkileyeceğini gösterdi.

16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI PU polimerik alçı katılmış kompozitin basınç ve darbe dayanımı kör numuneden çok daha fazla çıkmıştır. Sonuç olarak, 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL çimento kompozitlerinin içindeki polimer miktarı, kalıpların kalınlığı arttıkça belirlenen basınç dayanma mukavemeti, eğme direnci ve dayanma süreleri artacaktır. Yapılacak diğer çalışmalarda polimer miktarı ve kalıp kalınlıkları, boyutları artırılarak mekanik testler tekrar edilebilecek ve daha yüksek dayanıklılık süreleri sonuçları elde edilebilecektir.

Polimer betonların kullanım alanları alçı katılmış kompozitin darbe dayanımından çok küçüktür. Portland çimentolu betonlara katkı malzemesi, beton yüzeyi üzerinde aşınmaya ve kaplamanın kaymasına karşı, yapısal ve dekoratif konstrüksiyon panellerinde, kanalizasyon borularında, yüzme havuzlarında ve güvertelerde jeotermal uygulamalarda karbon-çelik boruların astarlanmasında, yer altı tünel ekipmanlarında, drenaj kanalları gibi alanlarda kullanıldığı dikkate alındığında; tezde elde ettiğimiz sonuçlar ışığında, sentezlediğimiz 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL ve 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı

poliüretan (PU) polimerik alçı polimerleri çimentonun özelliklerini geliştirmek için yukarıda ifade edilen alanlarda kullanılabilceği gibi, kopolimer ve PU alçının biyouyumlu özellik gösteren PCL bloğu içermesi nedeniyle medikal ve ortopedik uygulamalarda kullanılabilir. 1001 TÜBİTAK projesi kapsamında ortopedik polimerik alçı olarak uygulama yapılacak bir kısım vardır. TÜBİTAK projesine sunulan projenin bir kısmı bu tezde sunuldu. Bu konudaki çalışmalar devam etmektedir.



5. KAYNAKLAR

1. Allen, G. ve Bevington, J. C., Comprehensive Polymer Science, Vols. 1-7, Pergamon, New York, 1989.
2. Baysal, B., Polimer Kimyası, ikinci Baskı, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1994.
3. Akovalı, G., "Temel ve Uygulamalı Polimer (Polimer Yaz Okulu Ders Notları)", A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara, 1984.
4. Hazer, B., "Polimer Teknolojisi", 58-1, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon, 1993.
5. http://www.bayar.edu.tr/besergil/4_polimerler.pdf Genel Ticari (Commodity) Plastikler ve Mühendislik Plastikleri. 05 Mayıs 2017.
6. <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya/moduller/PolimerKavramlariVeOzellikleri2.pdf> Kimya Teknolojisi, Polimer Kavramları ve Özellikleri 2. 05.Mayıs 2017.
7. Baysal, B., Polimer Kimyası, Genişletilmiş İkinci Baskı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1994.
8. Billmeyer, F. W., Textbook of Polymer Science, 3. Ed., John Wiley & Sons. Inc., New York, 1984.
9. Allcock, H. R. ve Lampe, F. W., Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1981.
10. COWIE, J.M.G., "Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials" 2nd Edition CRC Press, Heriot- Watt University Scotland, UK,1991.
11. Saçak, M., "Polimer Teknolojisi" Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.
12. Saçak, M., "Polimer Teknolojisi" Gazi Kitabevi, Ankara, 1998.
13. Carraher, C. E., Polymer Chemistry 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
14. Campell, D. ve White, J. R., Polymer Characterization, Chapman and Hall Ltd., London, 1989.
15. Sandler, S. R., Polymer Synthesis and Characterization: A Laboratory Manual, An imprint of elsevier, Acedemic Press, New York, 1998.

16. <http://www.turksan.com/termal-analiz> Termal analiz uygulamaları; Gıdaların Termal Analizi, Diferansiyel termal analiz, Diferansiyel taramalı kalorimetri. 05 Mayıs 2017.
17. Eriç, M. Yapı Fiziği ve Malzemesi, 2. Baskı, Literatür Yayınevi, İstanbul, 2002.
18. Konuk, H., Hafif Agregalı Betonların Mekanik Özellikleri ve Isı Yalıtımı, Yüksek Lisans Tezi, GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.
19. Sönmezoğlu, C., Hafif Betonun Mekanik Özellikleri Üzerine Kür Şartlarının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2005.
20. Demirli, İ.H., Kırmataşla Üretilen Hazır Betonların Donma-Çözölmeye Karşı Dayanıklılığının Araştırması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2004.
21. Azizi, S., Perlit Katkılı Hafif Betonların Mekanik Özellikleri ve Isı Yalıtımı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
22. Konuk, H., Özyurt, N., Taşdemir, C., Yüceer, Z. ve Sönmez, R., Hafif Betonların Taşıyıcılık Özellikleri, 1. Ulusal Yapı Malzemesi Kongresi, İstanbul, 2002.
23. http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fdata.obitet.net%2Fobitet%2Fmalzeme_bilgisi%2Fkompozit%2520malzemeler.pdf&date=2014-07-08%20Kompozit%20malzemeler. 05 Mayıs 2017.
24. <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fweb.deu.edu.tr%2Fansys%2Fsayac2.php%3Fid%3D60&date=2014-07-08> Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi Ve Ansys 10 Programı İle Isıl Gerilme Analizi. 05 Mayıs 2017.
25. <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fakademi.itu.edu.tr%2Ffuralmu%2FDosyaGetir%2F65047%2Fch08-Polimer-Kompozit.pdf+&date=2014-07-08> Polimerler ve kompozit malzemeler. 05 Mayıs 2017.
26. Sur, G., Karma Takviyeli Alüminyum Matriksli Kompozitlerin Üretimi, Mekanik Özellikler ve İşlenebilirliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
27. Akman, M.S., Yapı Malzemeleri, İTÜ İnşaat Fakültesi Ders Notları, 121 s, İstanbul, 1987.
28. Aydın Polimer Betonların Mekanik ve Durabilite Özelliklerinin İncelenmesi, 1998.
29. Ramachandran, S. ve Krishnamoorthy, S., Indian J. Tech., 1984.
30. Sidney, R. ve Young, J.R., Concrete, Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, 671 p, New Jersey, 1981.

31. Okada, K. ve Ohama, Y., Recent Research and Application of Concrete-Polymer Composites in Japan, 1987.
32. Dikeou, J.T. ve Fowler, D.W., Polymer Concrete Uses. Materials and Properties, ACI, Detroit, 1981.
33. American Concrete Institute Committe Report 548., Polymer in Concrete., Detroit, 1986.
34. <http://www.baskent.edu.tr/~cokeliler/polimerler.pdf>. 05 Mayıs 2017
35. Kumar, A., ve Gupta, R. K., Fundamentals of Polymers, The McGraw-Hill Companies Inc., New York, 1998.
36. Yılmaz, S. S., Hazer, B. and Besirli, N., Synthesis of Some New Cation-Exchanger Resins, J. Appl. Polym. Sci. 59,10, (1996) 1515-1524.
37. Yılmaz, S. S., Kul, D., Erdöl, M., Ozdemir, M. and Abbasoğlu, R., Synthesis of a novel crosslinked superabsorbent copolymer with diazacyclooctadecane crown ether and its sorption capability, Eur. Polym. J. 43 (2007) 1923-1932.
38. Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2004.
39. Odian, G., Principles of Polymerization, Mc. Graw-Hill Book Co., New York, 1974.
40. Tsuruta, T., Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul, 2001.
41. Misra G. S. ve Bajpai, U. D. N., Redox Polymerization, Prog. Polym. Sci., 8 (1982) 61-131.
42. Mishra, M. K. ve Yagci, Y., Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
43. Kowalski et al., 1998. Kricheldorf and Damrau 1998. Chamberlain et al., 1999. Moller et al., 2000. Chisholm et al., 2001. Dong et al., 2001a. Dong et al., 2001b. Kricheldorf et al., 2001. Liu et al., 2001.
44. Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 2010.
45. Lenz, R.W., Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, John Wiley and Sons, New York, 1967.
46. Hazer, B. ve Yağcı, Y., Substituted triphenylmethyl carbocations. II. Termination effect of the azo compounds., Bulletin of the Technical University of Istanbul, 37, (1984) 241-246.
47. Hazer, B., Cationic Polymerization of Tetrahydrofuran Initiated by Difunctional Initiators- Synthesis of Block Copolymers, Eur Polym J., 26, 11, (1990) 1167-1170.

48. Hazer, B., Synthesis of Styrene-Tetrahydrofuran Branched Block Copolymers, Eur Polym J., 27, 9, (1991a) 975-978.
49. Hazer, B., Synthesis of Tetrahydrofuran Styrene (or Methyl-Methacrylate) Block Copolymers Via Cationic-to-Radical Transformation, Eur Polym J., 27, 8, (1991b) 775-777.
50. Vanrenterghem T, Dubreuil M F, Goethals E J and Loontjens T J Synthesis of alpha-amino-omega-carboxy-polytetrahydrofuran, Polym Int., 48, 5, (1999) 343-345.
51. Kul, D., Volga, C., Yılmaz, S. S. ve Hazer, B., Initiation system effects in the cationic copolymerization of tetrahydrofuran (THF), Polym Bull., 49, 1, (2002) 25-32.
52. Mısıır, M., Ozturk, T., Emirik, M. and Yılmaz, S.S., Synthesis of novel tetrahydrofuran-epichlorohydrin [poly(THF-b-ECH)] macromonomeric peroxy initiators by cationic copolymerization and the quantum chemically investigation of initiation system effects, J. Polym Sci., Part A: Polym. Chem. 48, 13, (2010) 2896-2909.
53. Mısıır, M., Ozturk, T., Emirik, M. and Yılmaz, S. S., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 48 (2010) 2896–2909.
54. Ozturk, T., Yılmaz, S. S., Hazer, B. and Menceoglu, Y.Z., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 48 (2010) 1364–1373.
55. Macit, H., Sentetik ve Biyosentetik Polimerlerle Bazı Vinil Monomerlerinin Blok/ Graft Kopolimerlerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 2005.
56. Ravve, A., Principles of Polymer Chemistry, Springer, Third edition, Niles, IL, USA, 2012.
57. Dubois, P., Coulembier, O. and Raquez, J. M., Handbook of Ring-Opening Polymerization, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
58. Labet, M. and Thielemans, W., Synthesis of polycaprolactone: a review. Chemical Society Reviews, 38 (2009) 3484-3504.
59. Albertsson, A.C. and Varma, K., Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications, Biomacromolecules, 4 (2003) 1466-1486.
60. Mısıır, M., Yeni Başlatıcı Sistemleri ile ϵ -Kapolaktonun Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP) Ve Çeşitli Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Doktora Tezi, K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 2011.

61. Jérôme, C. and Lecomte, P., Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization, Advanced Drug Delivery Reviews, 60 (2008) 1056-1076.
62. Lundberg, R. D. ve Cox, E. F., Lactones in Ring-Opening Polymerization, Marcel Dekker, New York, 1969.
63. Kricheldorf, H.R. ve Meier, H. J., Poly lactones. 22. ABA Triblock Copolymers of L-lactide and Poly (ethylene glycol), Macromol.Chem. 194 (1993) 715-725.
64. Albertsson, A. C., Degradable Aliphatic Polyesters. Adv. Polym Sci., 157 (2002) 1-40.
65. Kricheldorf, H. R., Kreiser-Saunders, I. ve Stricker, A., Poly lactones: 48. Sn(Oct)₂-Initiated Polymerization of Lactide: A Mechanistic Study, Macromolecules, 33 (2000) 702.
66. Kricheldorf, H. R., Kreiser-Saunders, I. ve Boettcher, C., Poly lactones: 31. Sn(II) Octoate-Initiated Polymerization of L-Lactide: A Mechanistic Study, Polymer, 36 (1995) 1253.
67. Kowalski, A., Duda, A. ve Penczek, S., Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated Tin (II) Octoate. Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI-TOF Spektra, Macromolecules, 33 (2000) 689-695.
68. Grijpma D.W. ve Pennings A. J., Polymerization Temperature Effects on the Properties of L-Lactide and ϵ - Caprolactone Copolymers, Polym Bull., 25 (1991) 335-341.
69. Grijpma, D. W., Zondervan, G. J. ve Pennings, A. J., High Molecular Weight Copolymers of L-Lactide and ϵ - Caprolactone as Biodegradable Elastomeric Implant Materials, Polym Bull., 25 (1991) 327-333.
70. Kricheldorf, H. R., Boettcher, C. ve Tönnies, K. U., Poly lactones: 23 Polymerization of Racemic and Meso D, L-Lactide with Various Organotin Catalysts, Polymer, 33 (1992) 2817-2824.
71. Kowalski, A., Libiszowski, J., Duda, A. ve Penczek, P., Polymerization of L, LDilactide Initiated by Tin(II) Butoxide, Macromolecules, 33 (2000) 1964-1971.
72. Mclain, S. J. ve Drysdale, N. E., Living Ring-Opening Polymerization of (L, L)-Lactide by Yttrium and Lanthanum Alkoxides, Polym. Prep., Am. Chem. Soc., 33 (1992) 463-464.
73. Duda, A., Kowalski, A., Penczek, S., Uyama, H. and Kobayashi, S., Kinetics of the ring-opening polymerization of 6-, 7-, 9-, 12-, 13-, 16-, and 17- membered lactones. Comparison of chemical and enzymatic polymerizations, Macromolecules, 35 (2002) 4266-4270.

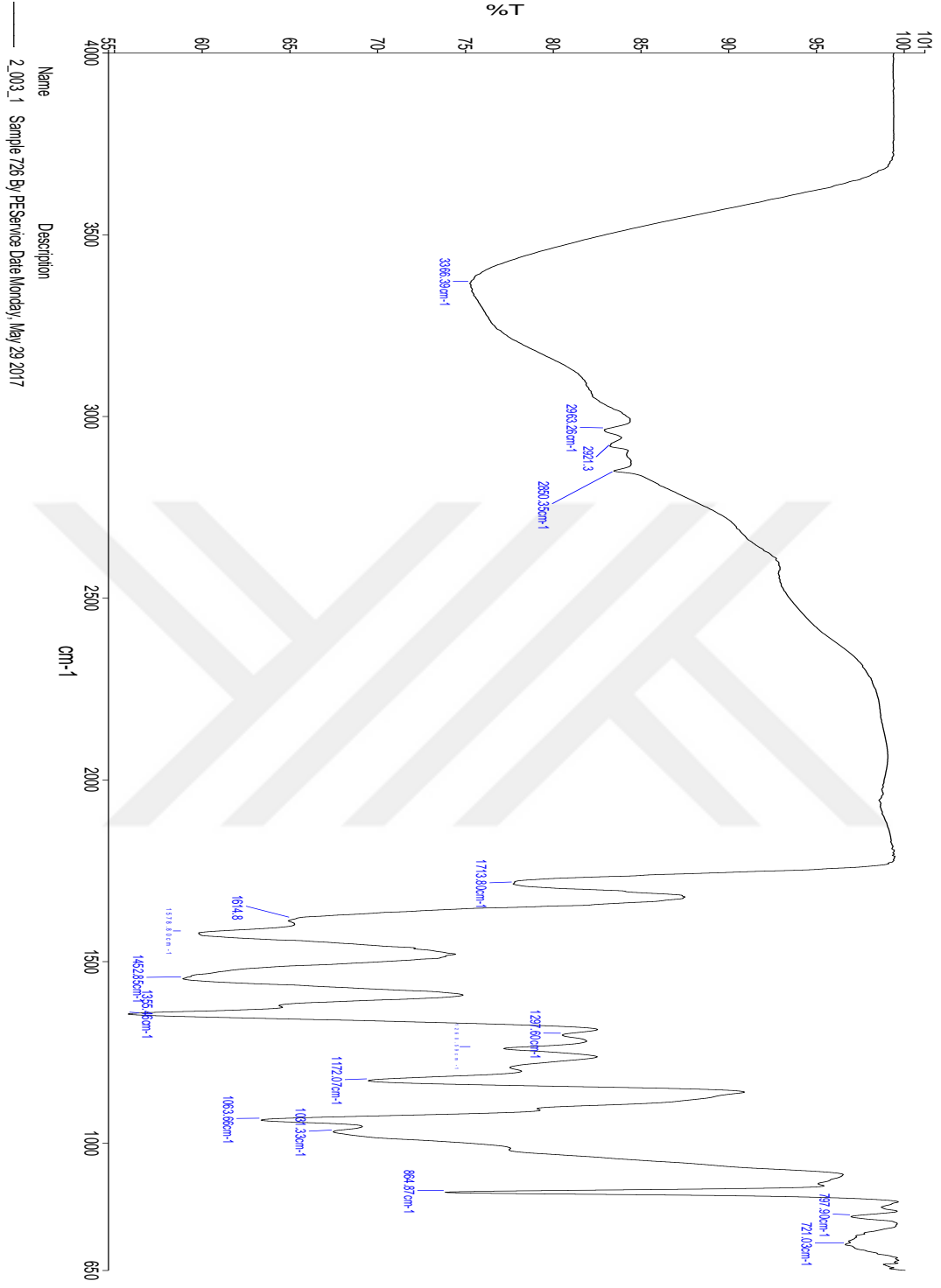
74. Bero, M., Czapla, B., Dobrzynski, P., Janeczek H. ve Kasperczyk, J., Copolymerization of Glycolide and ϵ - Caprolactone, Random Polymerization in the Presence of Tin Octoate, Macromol. Chem. Phys., 200 (1999) 911-916.
75. Hall, H. K. ve Schneider, A. K., Polymerization of Cyclic Esters, Urethanes, Ureas and Imides, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 6409-6412.
76. Albertsson, A. C. ve Lofgren, A., Synthesis and Characterization of Poly(1,5-Dioxepan-2-one-co-L-Lactic Acid) and Poly(1,5-Dioxepan-2-one-co-D,L-Lactic Acid), J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem., A32 (1995) 41-59.
77. Albertsson, A. C. ve Gruvegard, M., Dedradable High-molecular-weight Copolymers of ϵ - Caprolactone and 1,5-Dioxepan-2-one, with Non-Crystallizable Unit Inserted in the Crystalline Structure, Polymer, 36 (1995) 1009-1016.
78. Lofgren, A., Albertsson, A. C., Dubois, P., Jérôme, R. ve Teyssié, P., Synthesis and Characterization of Biodegradable Homopolymers and Block Copolymers Based on 1,5-Dioxepan-2-on., Macromolecules, 27 (1994) 5556-5562.
79. Lefevre, C., Tidjani, A., Wauven, C. V. ve David, C., The Interaction Mechanism between Microorganisms and Substrate in the Biodegradation of Polycaprolactone, J. App. Poly. Sci., 83 (2001) 1334-1340.
80. Albertsson, A. C., Renstad, R., Erlandson, B., Eldsater, C. ve Karlson, S., Effect of Processing Additives on Biodegradability of Film-Blown Poly(ϵ -caprolactone), J. Appl. Polym. Sci., 70 (1998) 61-74.
81. Tsuji, H. ve Suzuyoshi, K., Environmental Degradation of Biodegradable Polyesters, Poly(ϵ -caprolactone), Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] (R-PHB), and Poly(L-lactide) (PLLA) Films in Controlled Static Seawater, Polymer Degredation and Stability, 75 (2002) 347-355.
82. Ponsart, S., Coudane, J., Saulnier, B., Morgart, J. L. ve Vert, M., Biodegradation of [3H] Poly(ϵ -caprolactone), in the Presence of Active Sludge Extracts, Biomacromolecules, 2 (2001) 373-377.
83. Bei, J. Z., Li, J. M., Wang, Z. F., Le, J. C. ve Wang, S. G., Polycaprolactone- Poly (Ethylene Glycol) Block Copolymer. IV: Biodegration Behavior in vitro and in vivo, Polym. Adv. Technol., 8 (1997) 693-696.
84. Barakat, I., Dubois, P., Grandfils, C. ve Jerome, R., Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactids. XXV. Synthesis and Characterization of Bioerodible Amphiphilic Networks and Their Use as Controlled Delivery Systems, J. Polym.Sci. Part A: Polym. Chem., 37 (1999) 2401.
85. Ciardelli, G., Chiono, V., Vozzi, G., Ahluwalia, A. ve Barbani, N., Blends of Poly(ϵ -caprolactone) and Polysaccharides in Tissue Engineering Applications, Biomacromolecules, 6 (2005) 1961.

86. Kikuchi, M., Koyama, Y., Yamada, T., Imamura, Y., Okada, T. ve Shirahama, N., Developments of Guided Bone Regeneration Membrane, Composed of β - tricalcium phosphate and, poly (-lactide-co-glycolide-co- ϵ -caprolactone), Biomaterials, 25 (2004) 5979.
87. Özgöz, G., Kemik İyileşmesinde Biyodegradable Polimerik Kontrollü İlaç Salım Sistemleri, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002.
88. Mohanty, A. K., Misra, M., ve Hinrichsen, G., Biofibres, Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview, Macromol. Mater. Eng., 276/277 (2000) 1-24.
89. Amass, W., Amass, A., ve Tighe, B., A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Development in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies, Polymer Int., 47 (1998) 89-144.
90. Chandra R. and Rustgi R., Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends, Polymer Degradation and Stability, 56 (1997) 185-202.
91. Dubois, P., Krishnan, M. ve Narayan, R., Aliphatic Polyester-Grafted Starch-Like Polysaccharides by Ring-Opening Polymerization, Polymer, 40 (1998) 3091-3100.
92. Averous, L., Moro, L., Dole, P. ve Frignant, C., Properties of Thermoplastic Blends: Starch Poly(ϵ -caprolactone), Polymer, 41 (1999) 4157-4167.
93. Mani, R. ve Bhattacharya, M., Properties of Injection Moulded Blends of Starch and Modified Biodegradable Polyesters, European Polymer Journal, 37 (2001) 515-526.
94. Ibrahim, A.A., Abdel-Megied, A.E.S., Selim, M.S., Darweesh, H.H. and Ayoub, M.M., Hindawi Publishing Corporation ISRN Materials Science 2013, Article ID 270987, (2013) 7 pages.
95. Brandrup, J. and Immergut, E.H., Polymer Handbook, Second Edition, John Wiley&Sons, New York, 1975

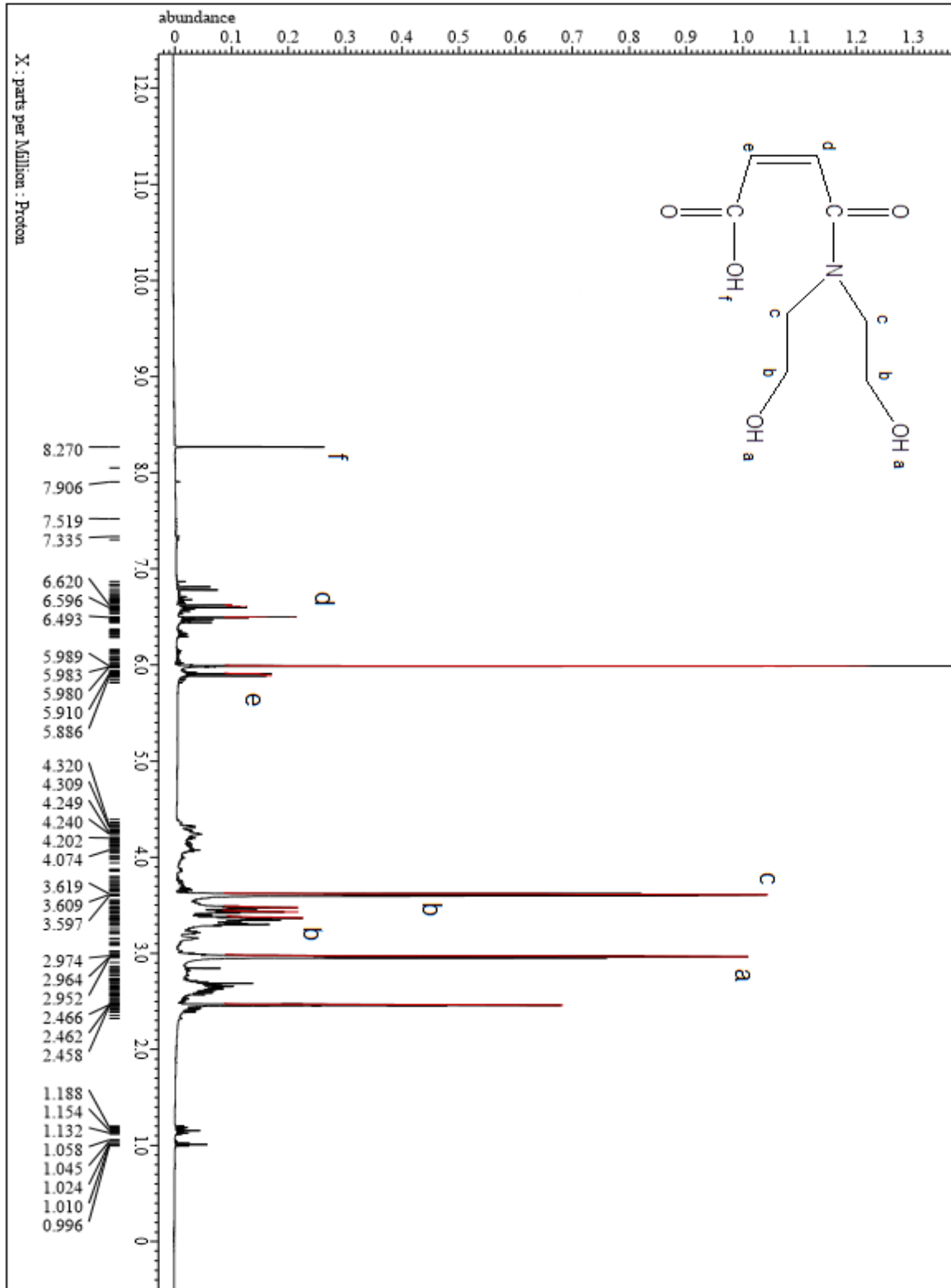
6. EKLER

Ek Tablo 1. ROP ile 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimer sentezi reaksiyon şartları ve sonuçları

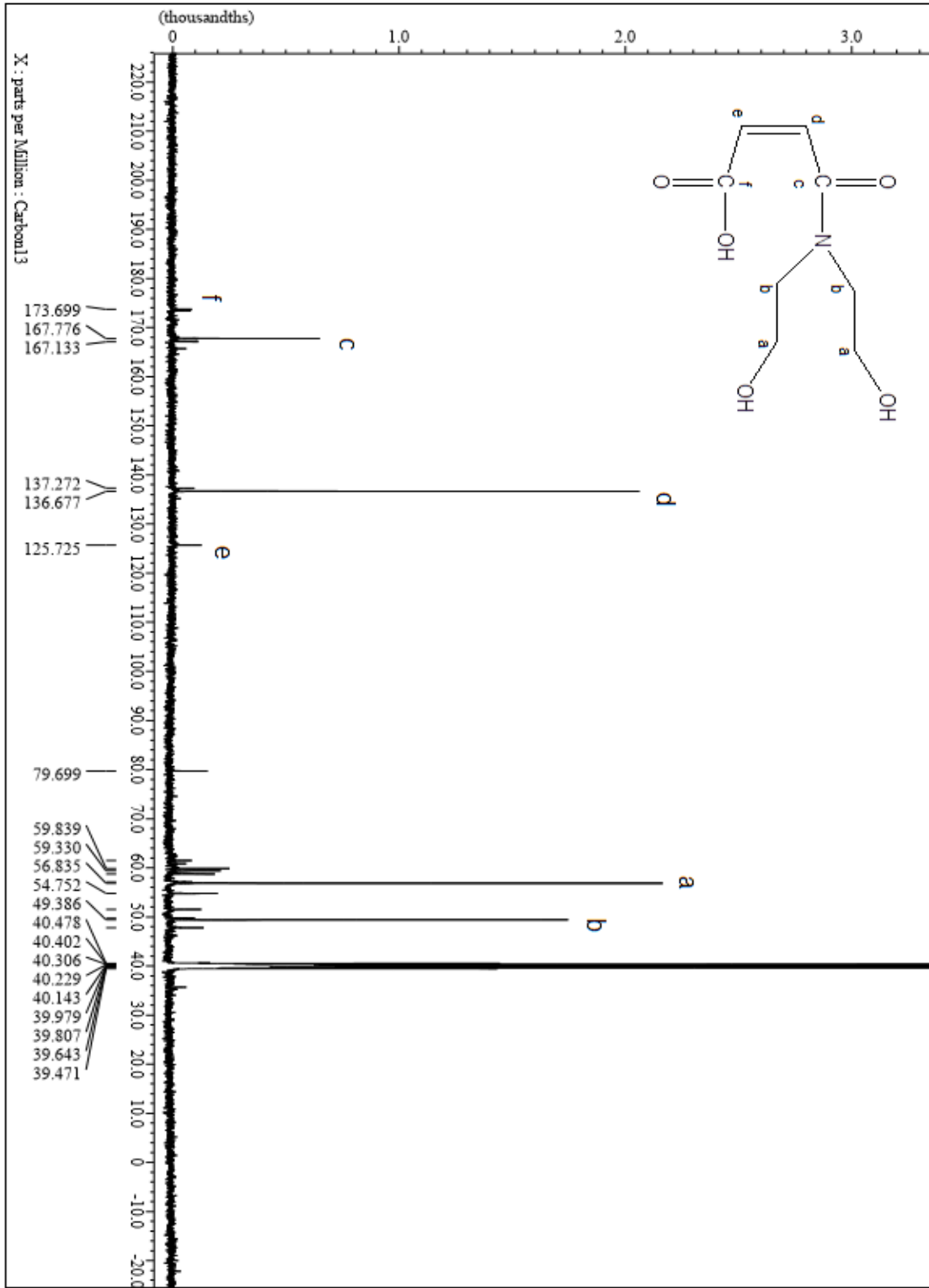
Deney No	Polimer kodu	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)	HBPAE (g)	ϵ -Kapolakton (g)	% Dönüşüm
1	S-120PCL ^{t-24}	24	120	1.256	2.43	76.2
2	S-120PCL ^{t-48}	48	120	1.256	2.43	76.7
3	S120PCL ^{t-72}	72	120	1.256	2.43	76.9
4	S-90PCL ^{t-24}	24	90	1.256	2.43	48.6
5	S-90PCL ^{t-48}	48	90	1.256	2.43	49.1
6	S-90PCL ^{t-72}	72	90	1.256	2.43	49.2
7	S-80PCL ^{t-24}	24	80	1.256	2.43	62.3
8	S-80PCL ^{t-48}	48	80	1.256	2.43	64.6
9	S-80PCL ^{t-72}	72	80	1.256	2.43	64.8
10	S-902PCL ^{t-24}	24	90	1.256	4.86	75.0
11	S-902PCL ^{t-48}	48	90	1.256	4.86	76.2
12	S-902PCL ^{t-72}	72	90	1.256	4.86	76.8



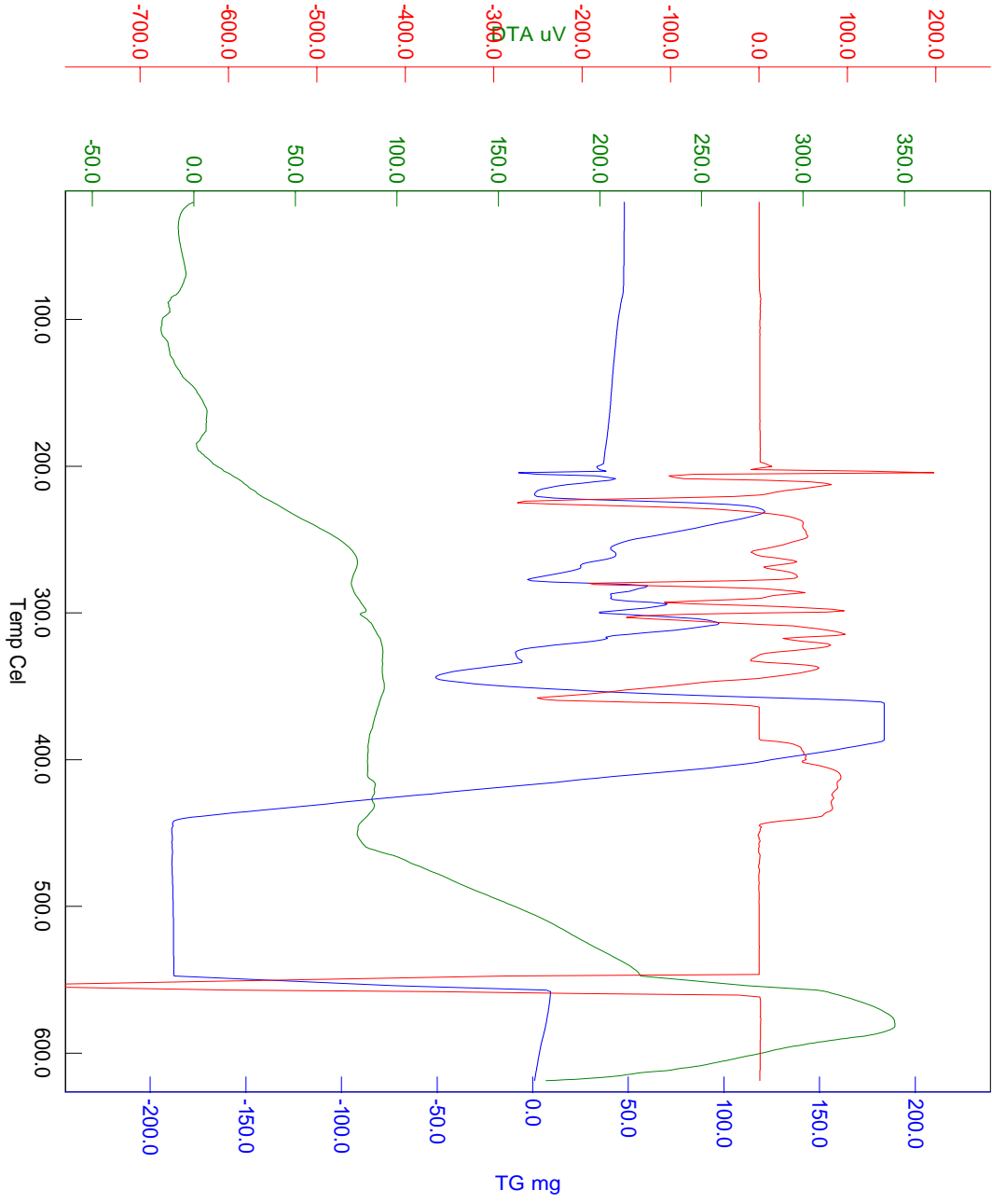
Ek Şekil 1. AB₂ bileşiğinin FT-IR spektrumu



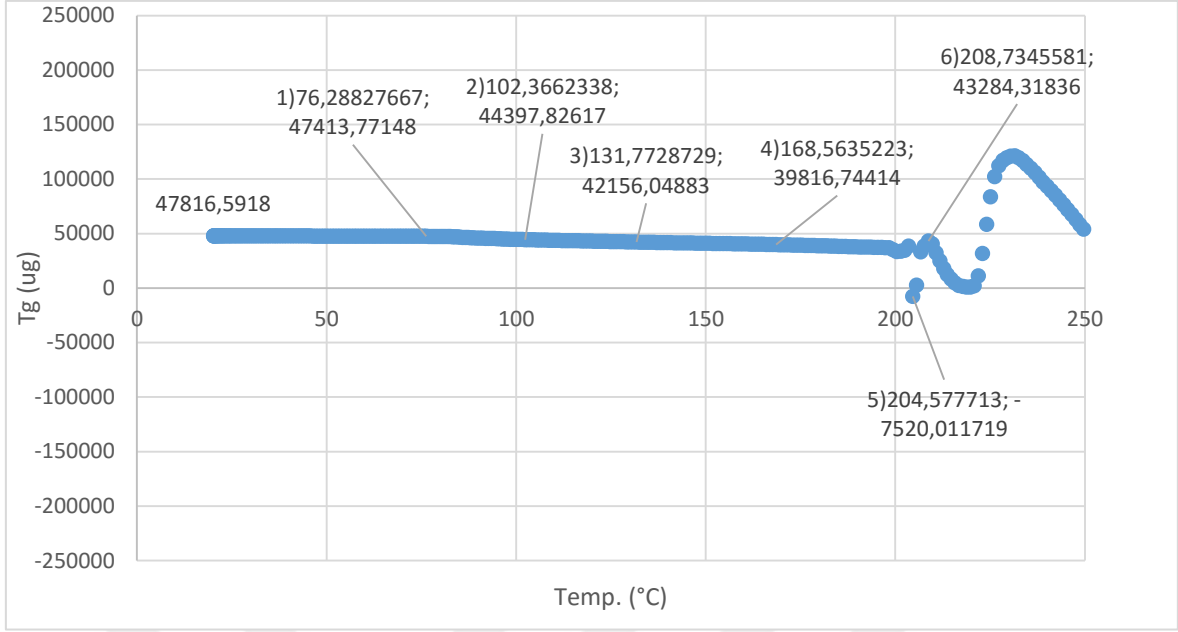
Ek Şekil 2. AB_2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



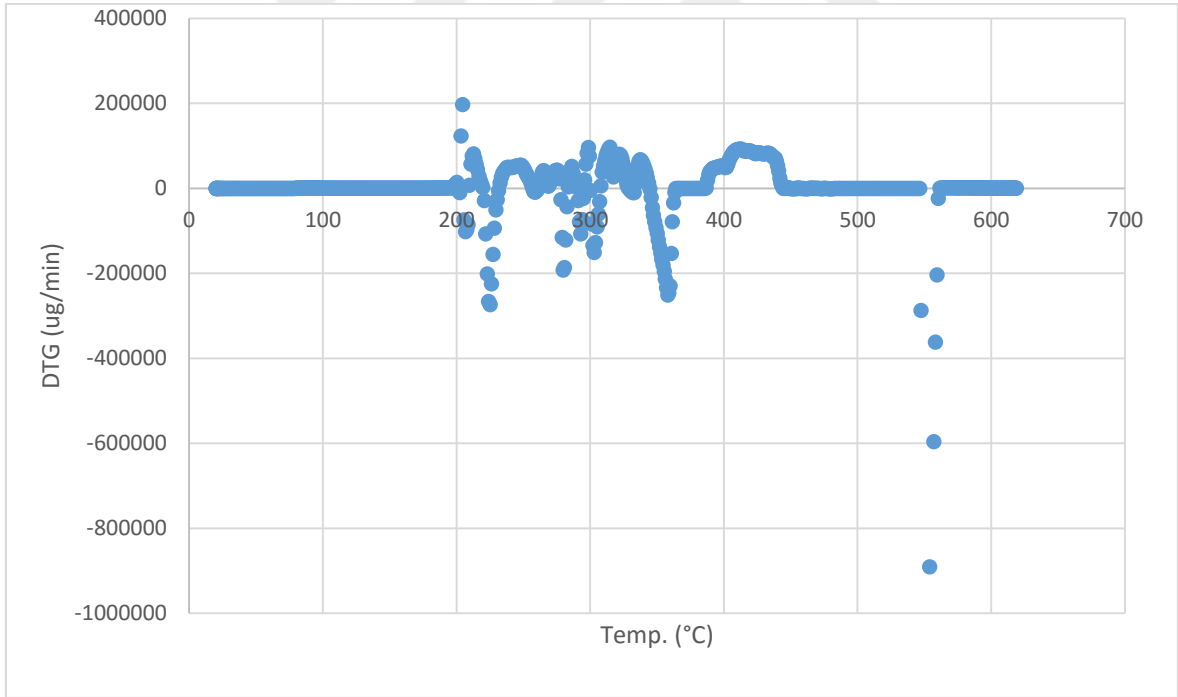
Ek Şekil 3. AB_2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)



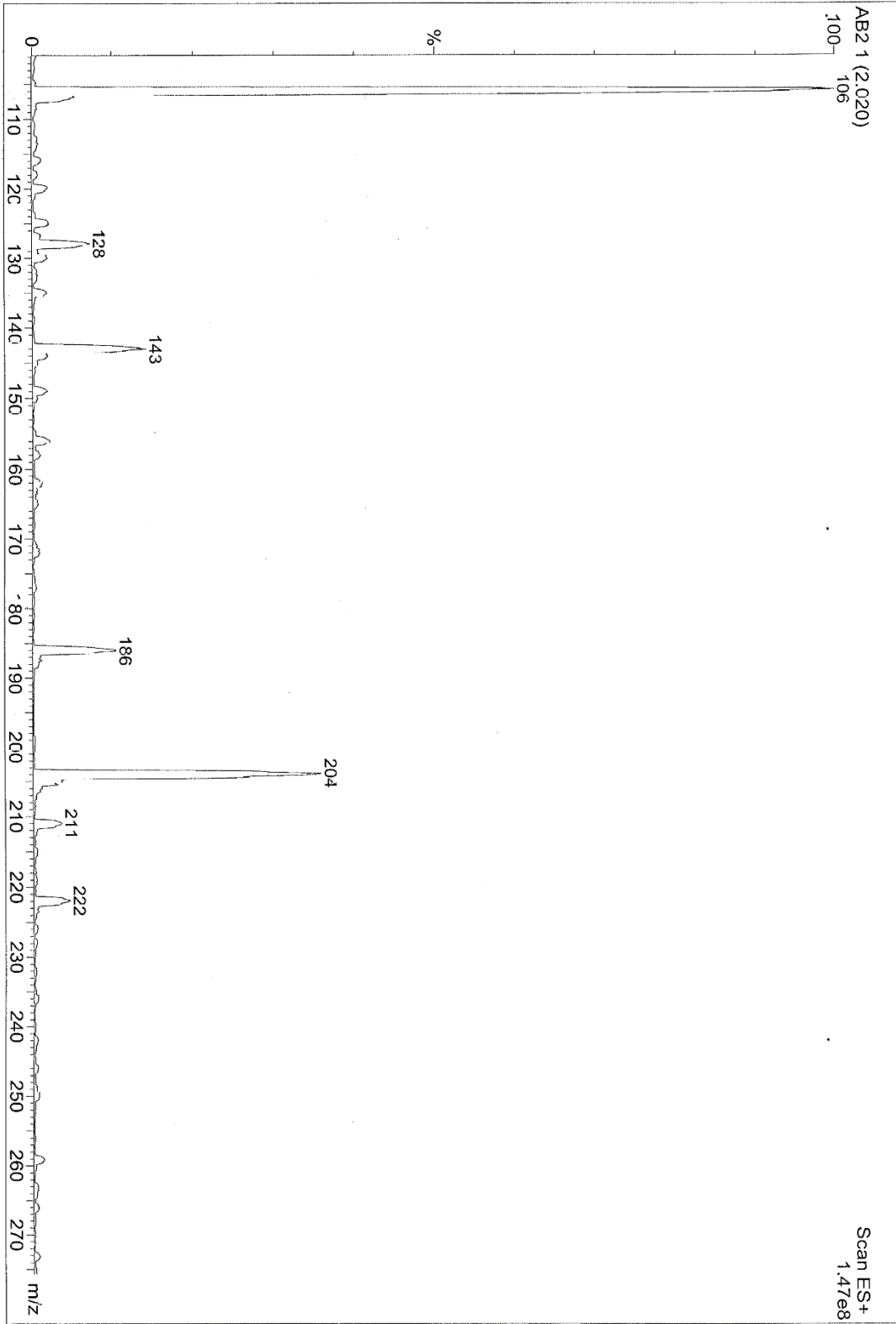
Ek Şekil 4. AB₂ bileşiğinin TGA termogramı



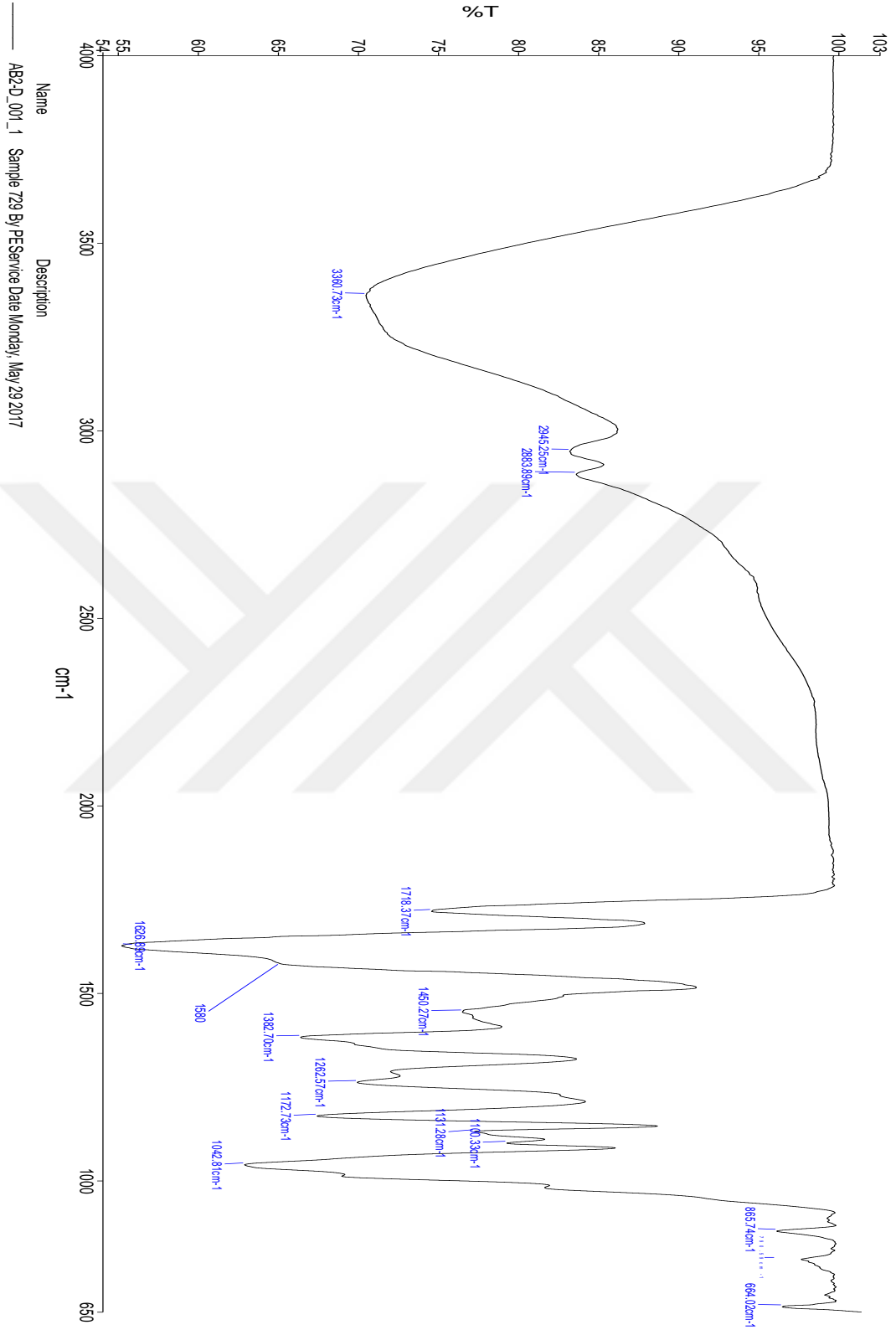
Ek Şekil 5. AB₂ bileşiğinin T_g ile sıcaklık değişim grafiği



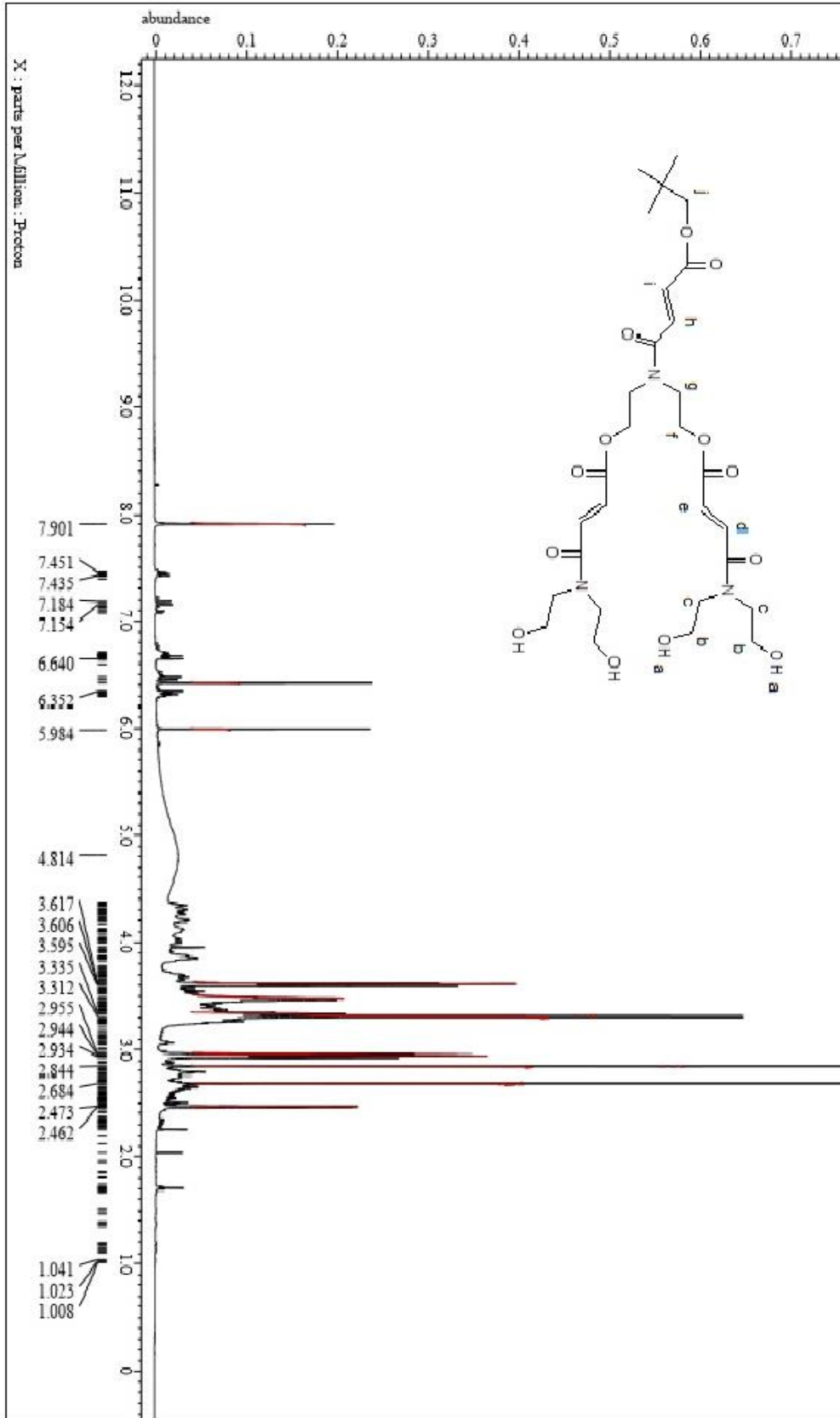
Ek Şekil 6. AB₂ bileşiğinin DTG ile sıcaklık değişim grafiği



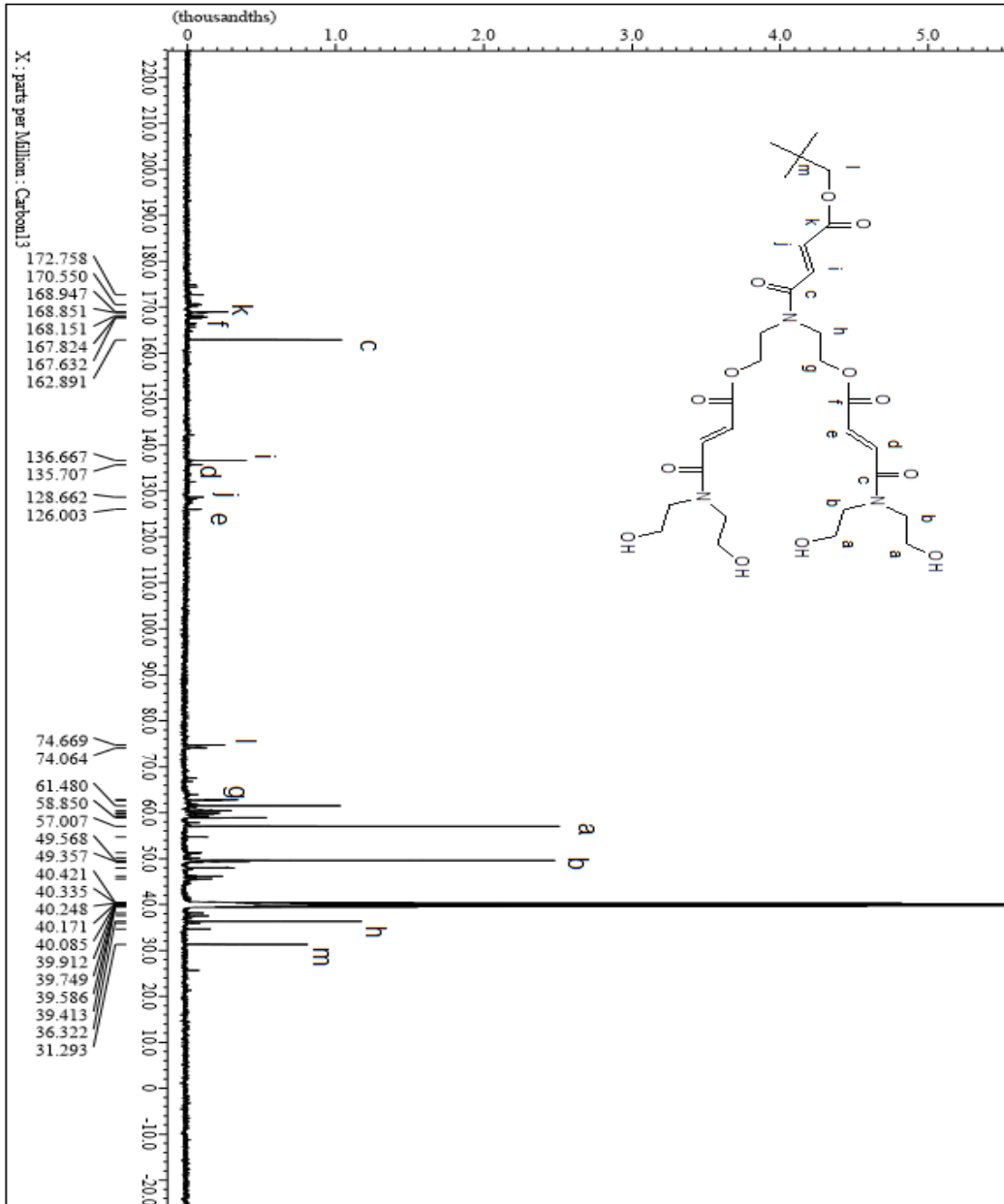
Ek Şekil 7. AB₂ bileşiğinin kütle spektrumu



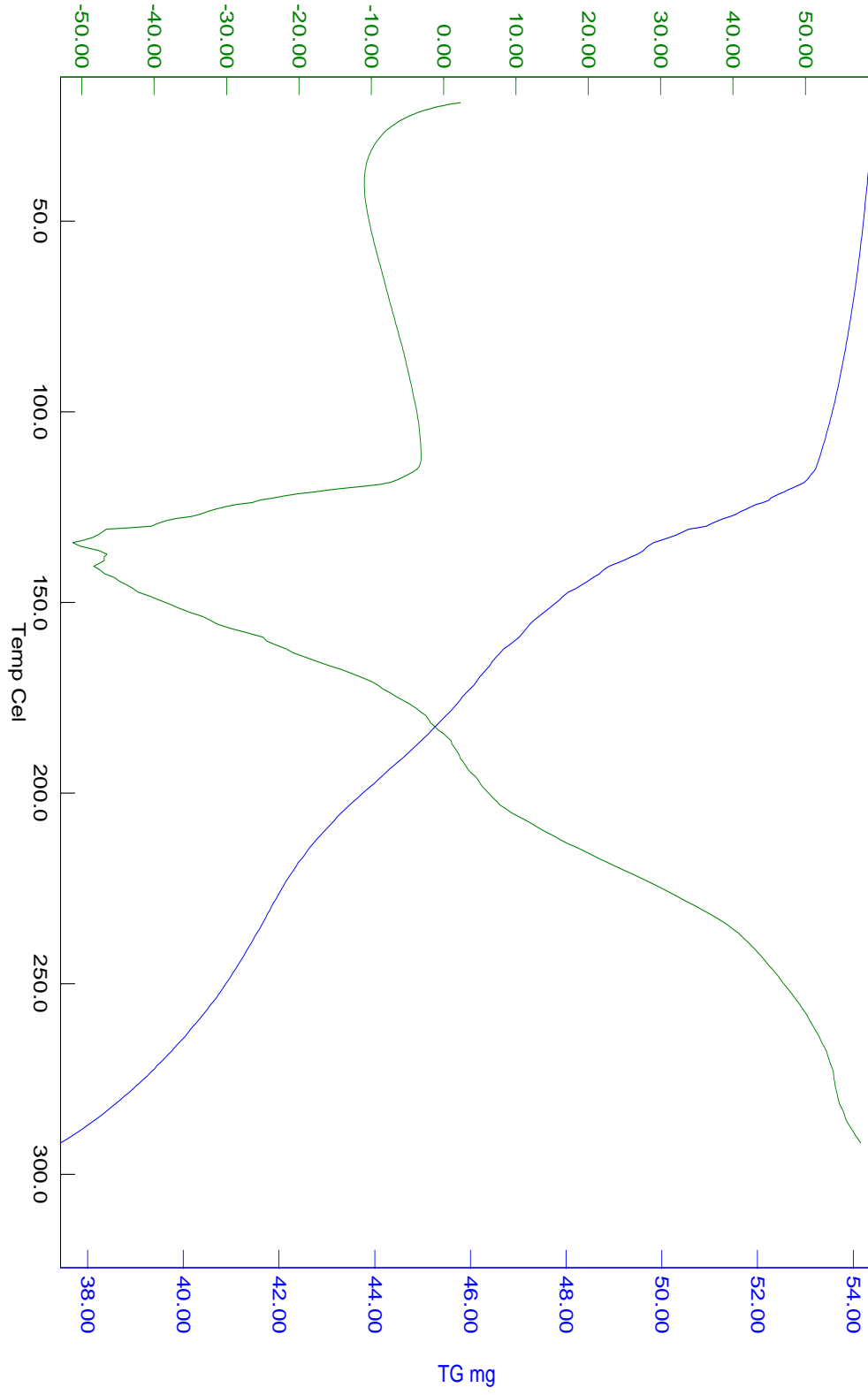
Ek Şekil 8. HBP AE makrobaşılatıcının FT-IR spektrumu



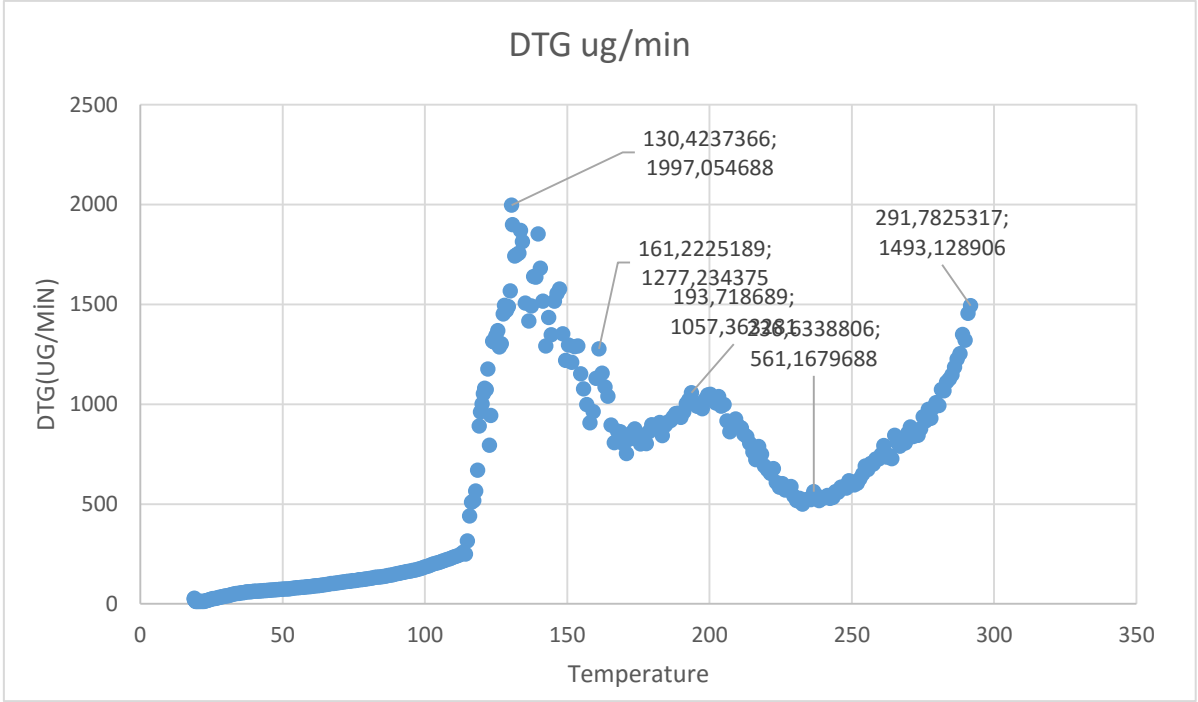
Ek Şekil 9. HBPAE makrobaşılatıcının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



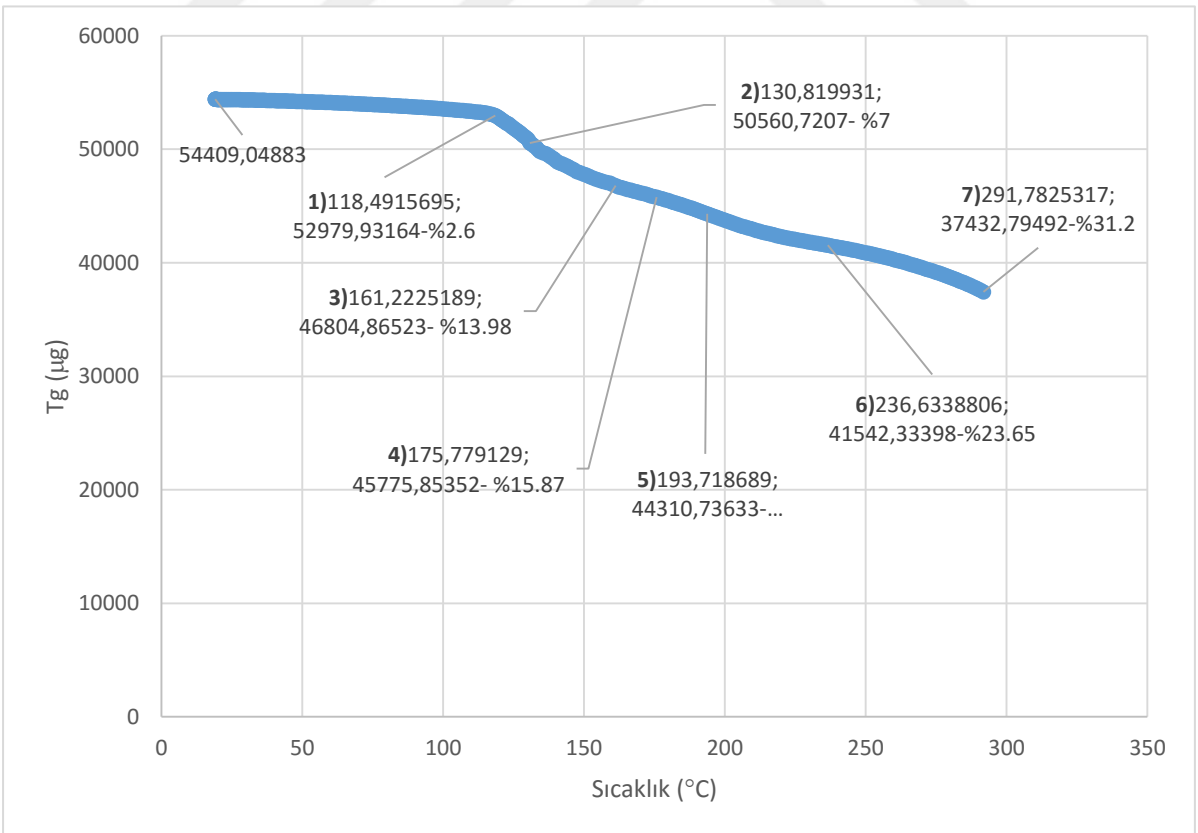
Ek Şekil 10. HBPAE makrobaşlatıcının ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)



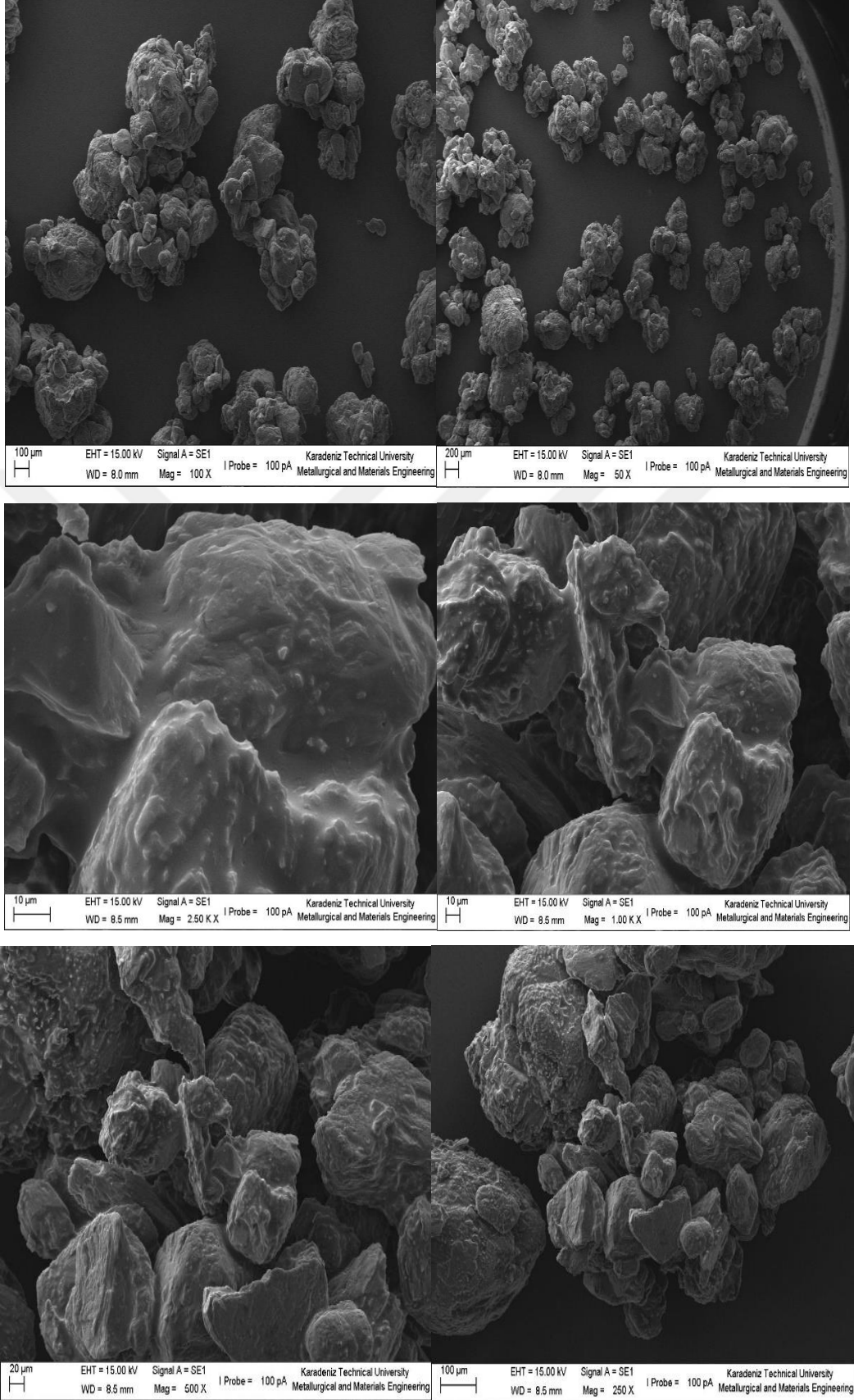
Ek Şekil 11. HBPAE makrobaşlatıcının TGA termogramı



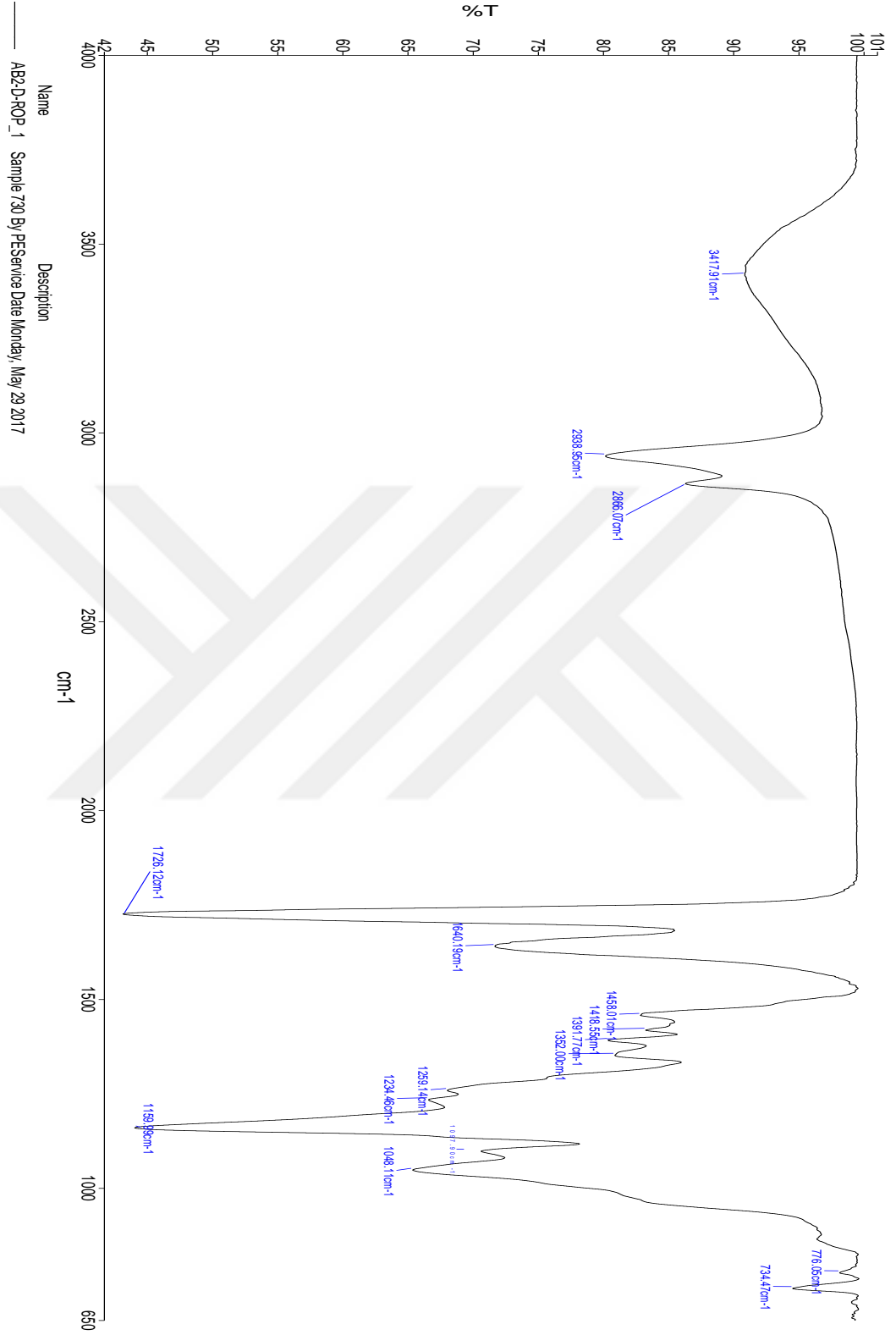
Ek Şekil 12. HBPAE makrobaşlatıcının DTG ile sıcaklık değişim grafiği



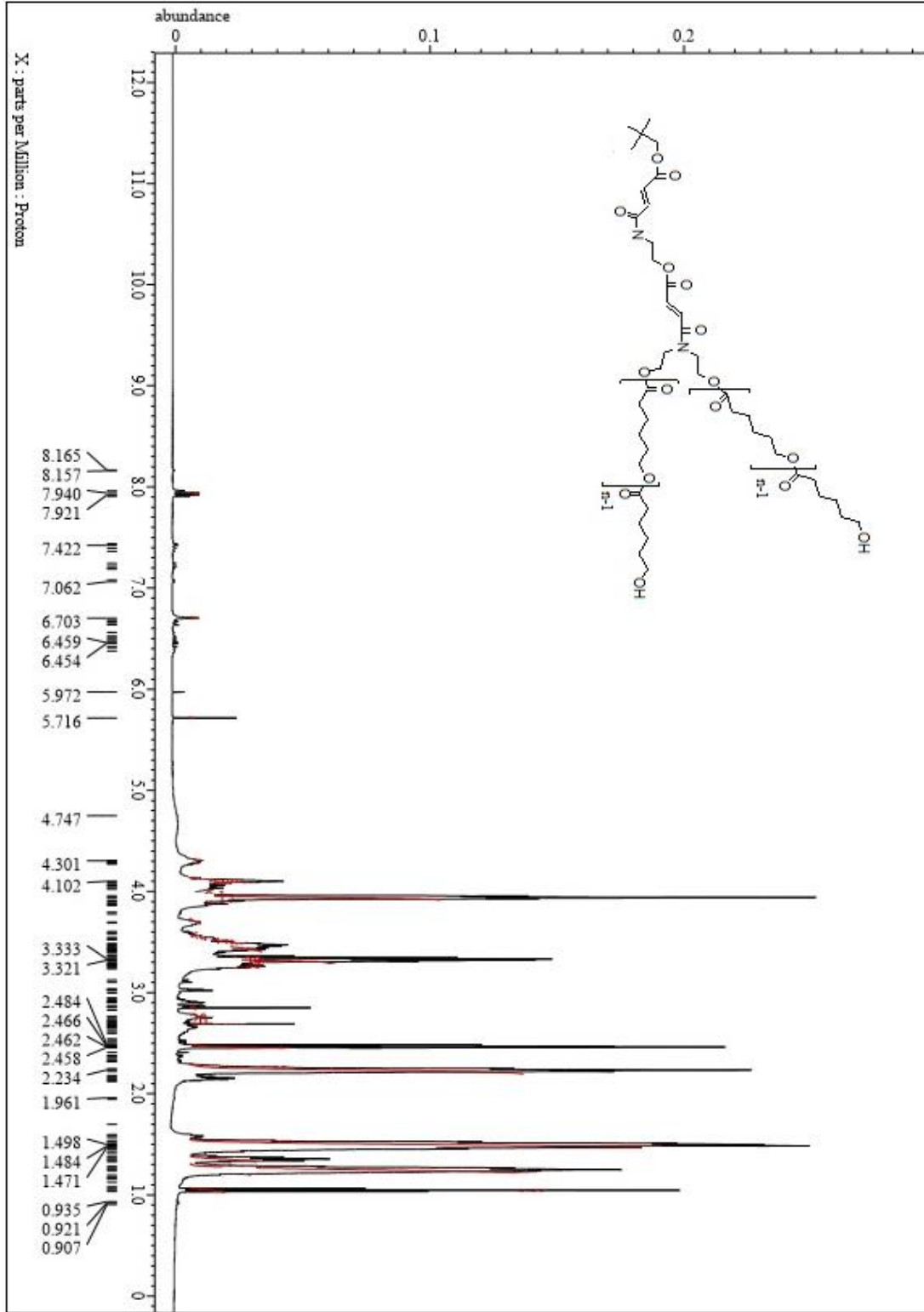
Ek Şekil 13. HBPAE makrobaşlatıcının T_g ile sıcaklık değişim grafiği



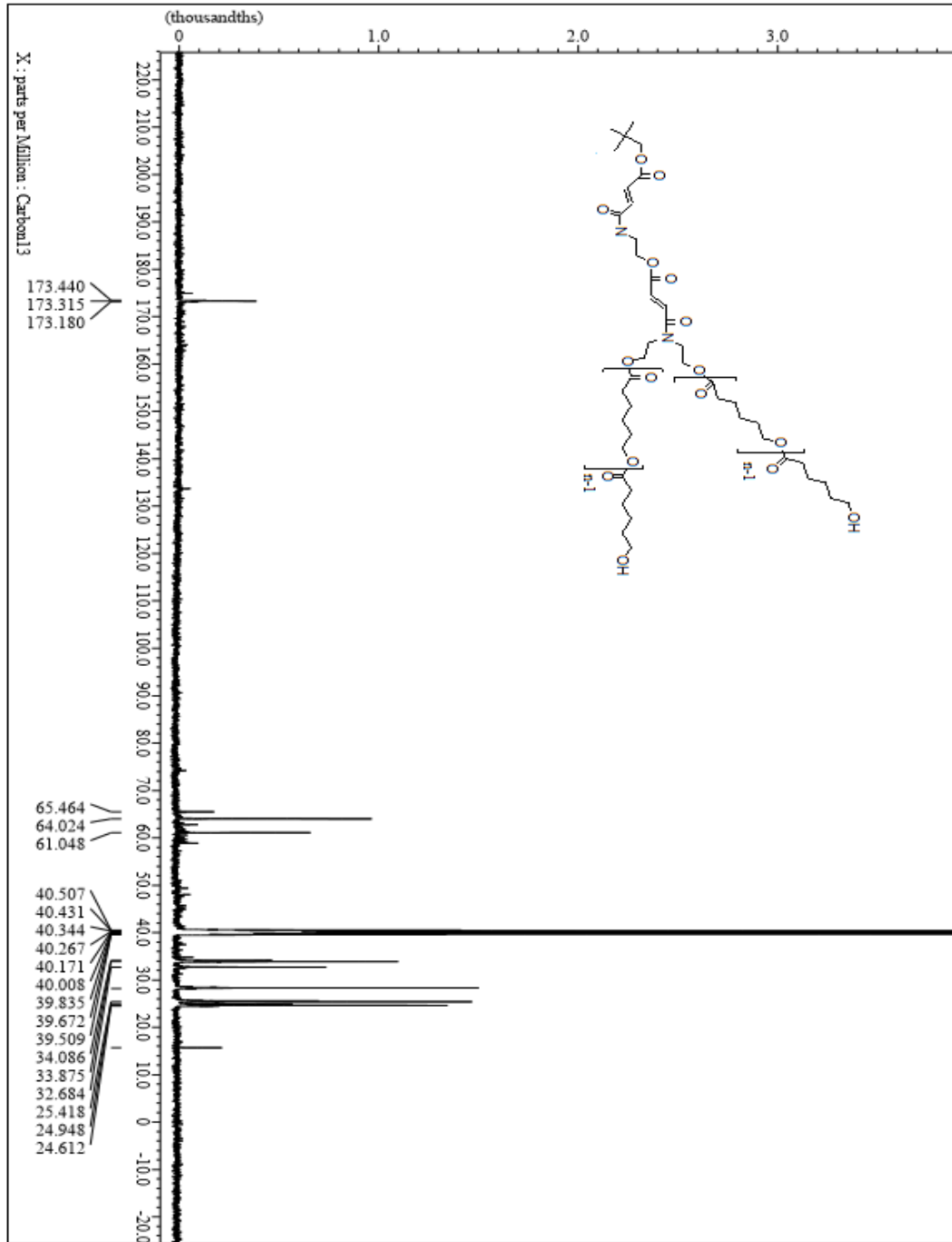
Ek Şekil 14. HBP AE makrobaşlatıcının SEM görüntüleri



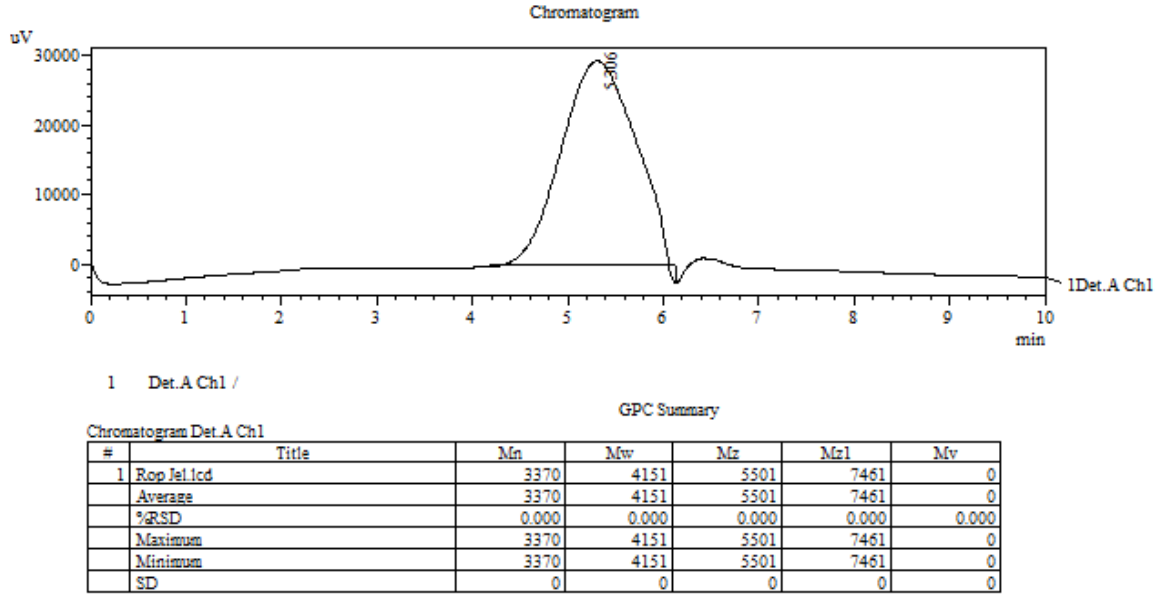
Ek Şekil 15. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin FT-IR spektrumu



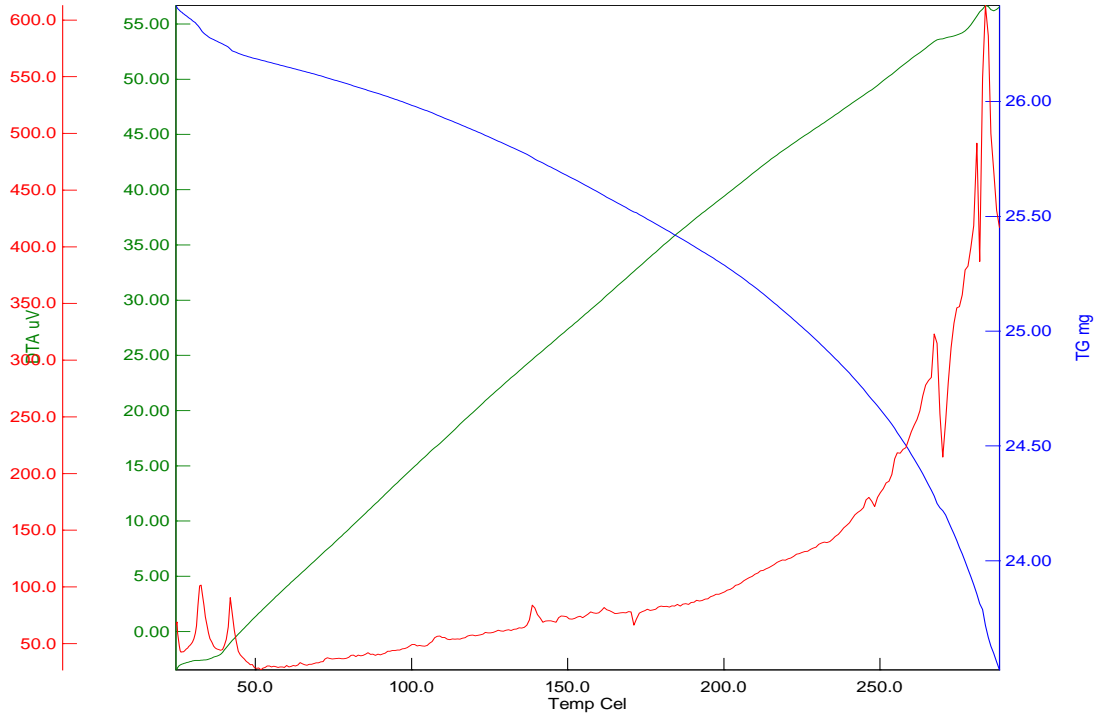
Ek Şekil 16. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)



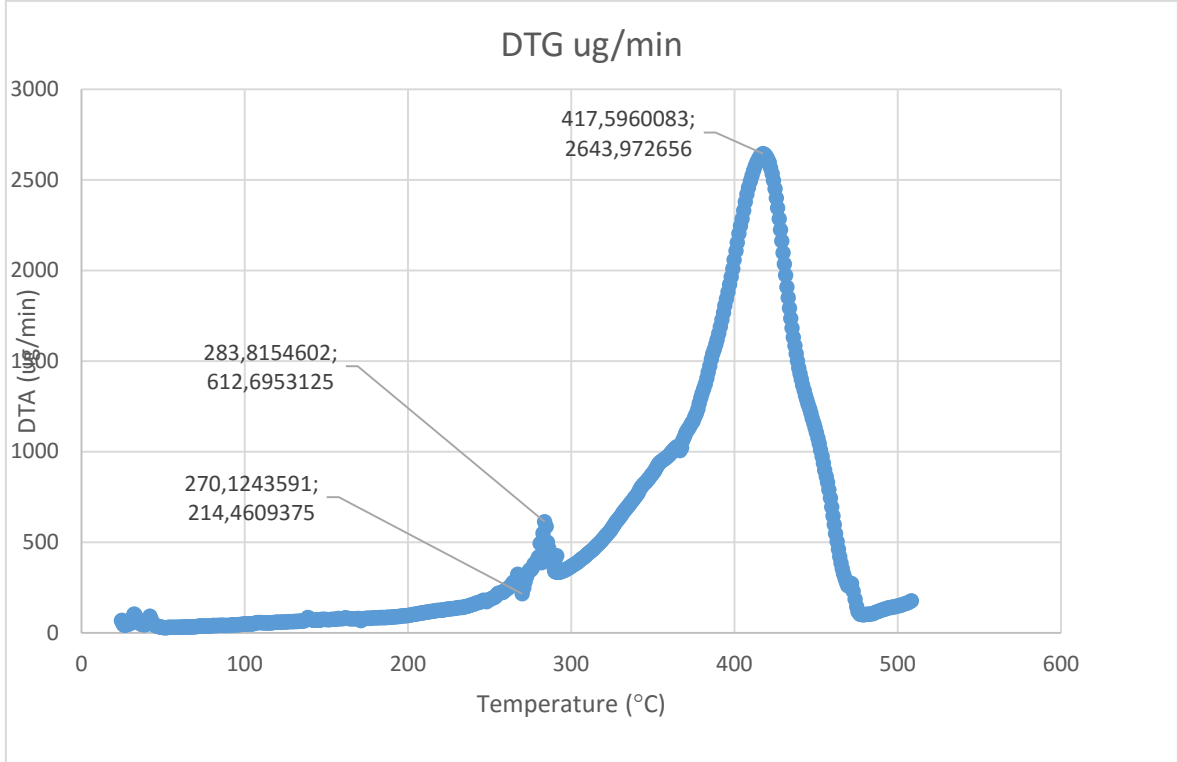
Ek Şekil 17. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)



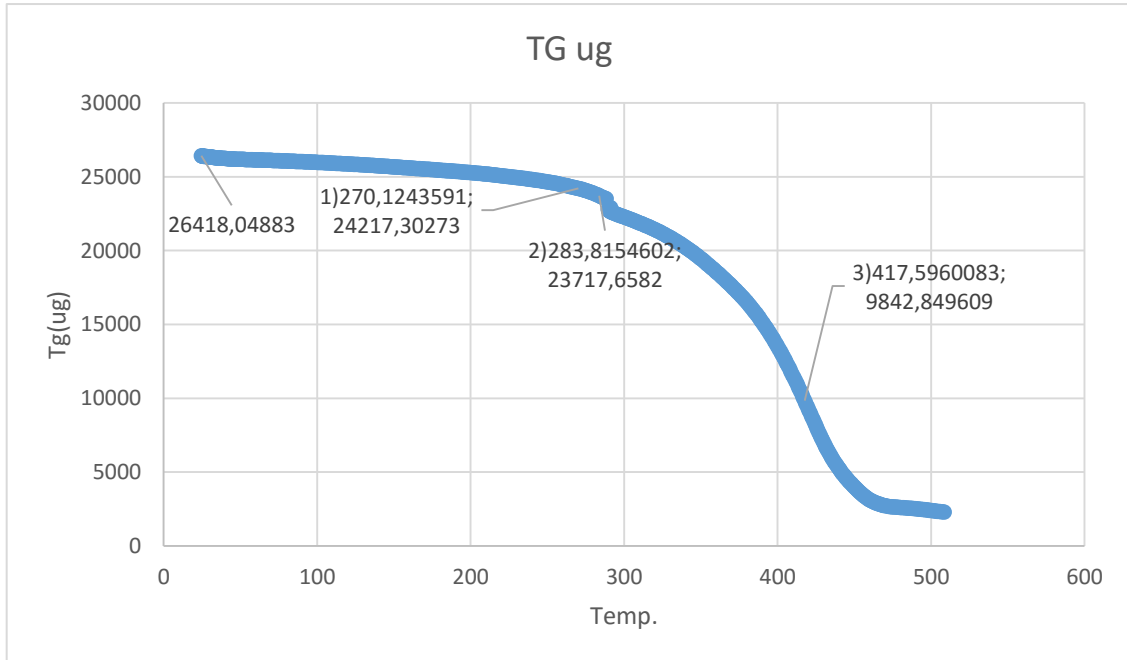
Ek Şekil 18. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin GPC kromatogramı



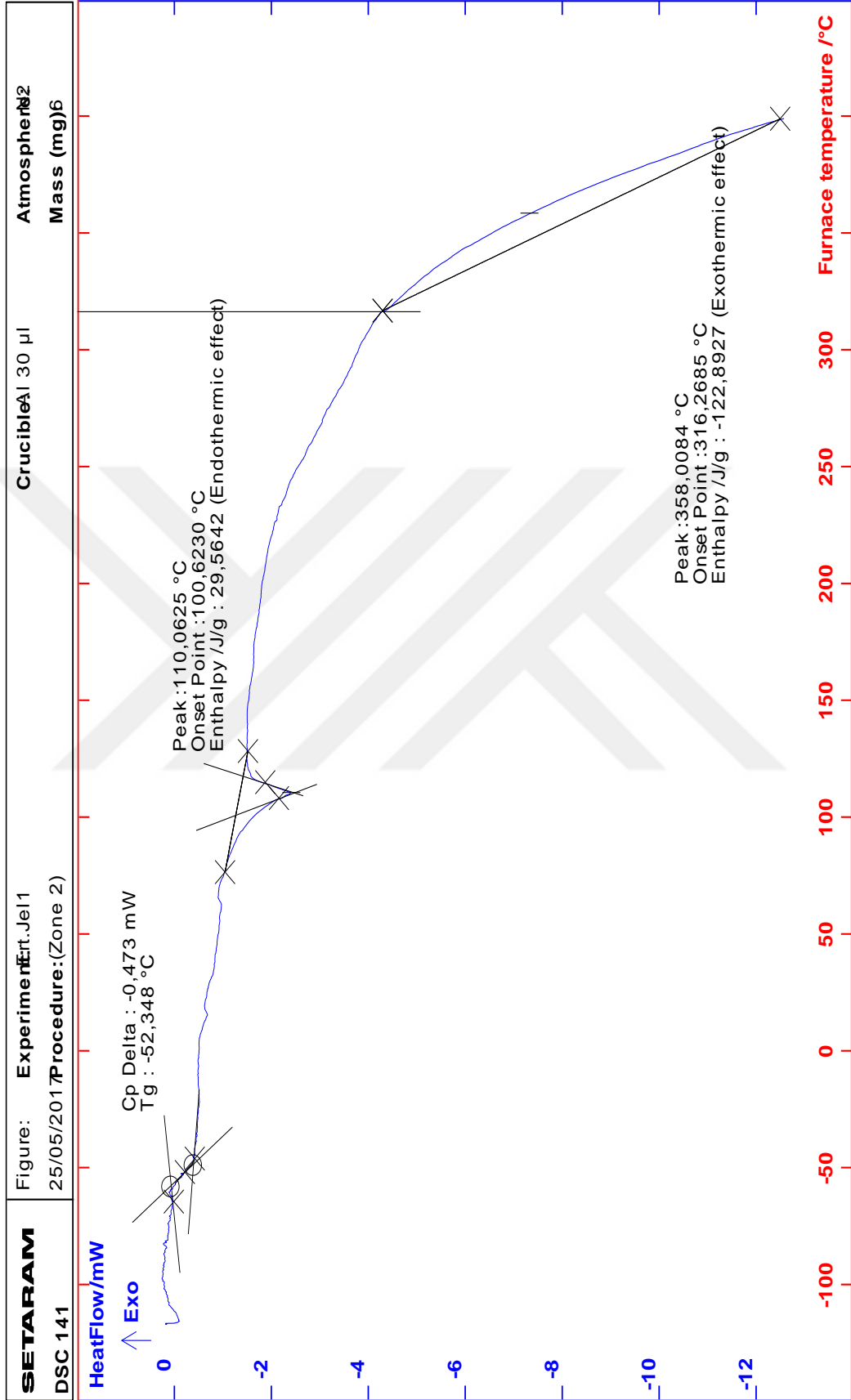
Ek Şekil 19. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin TGA termogramı



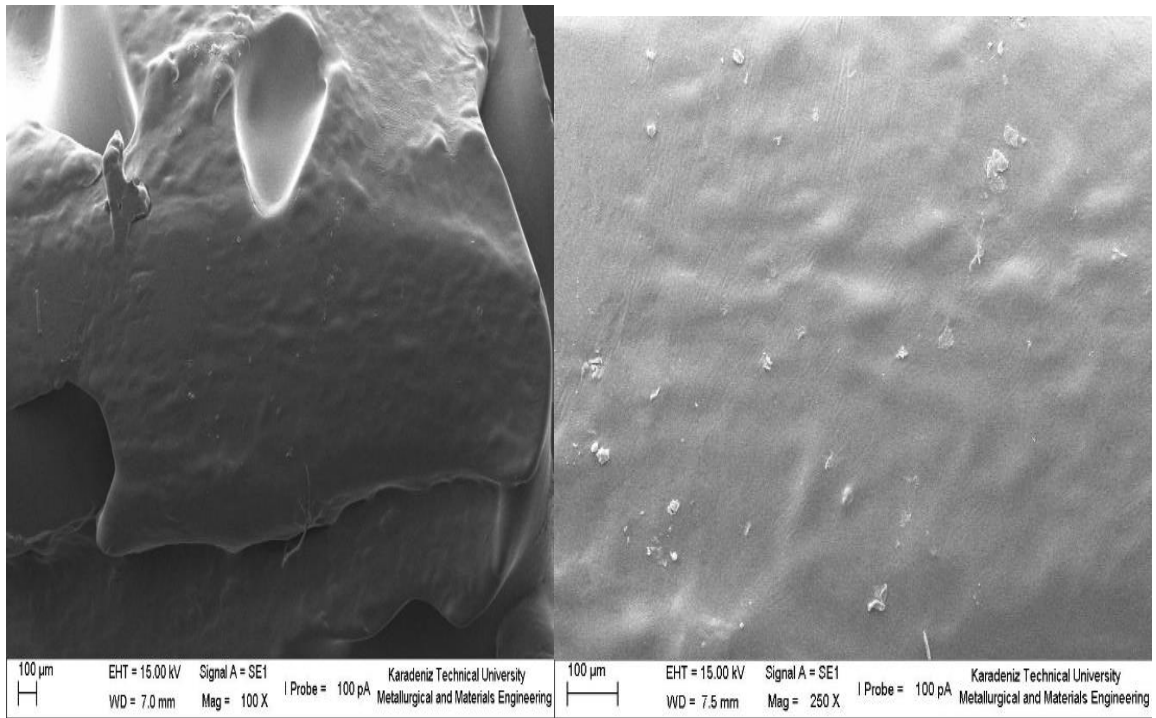
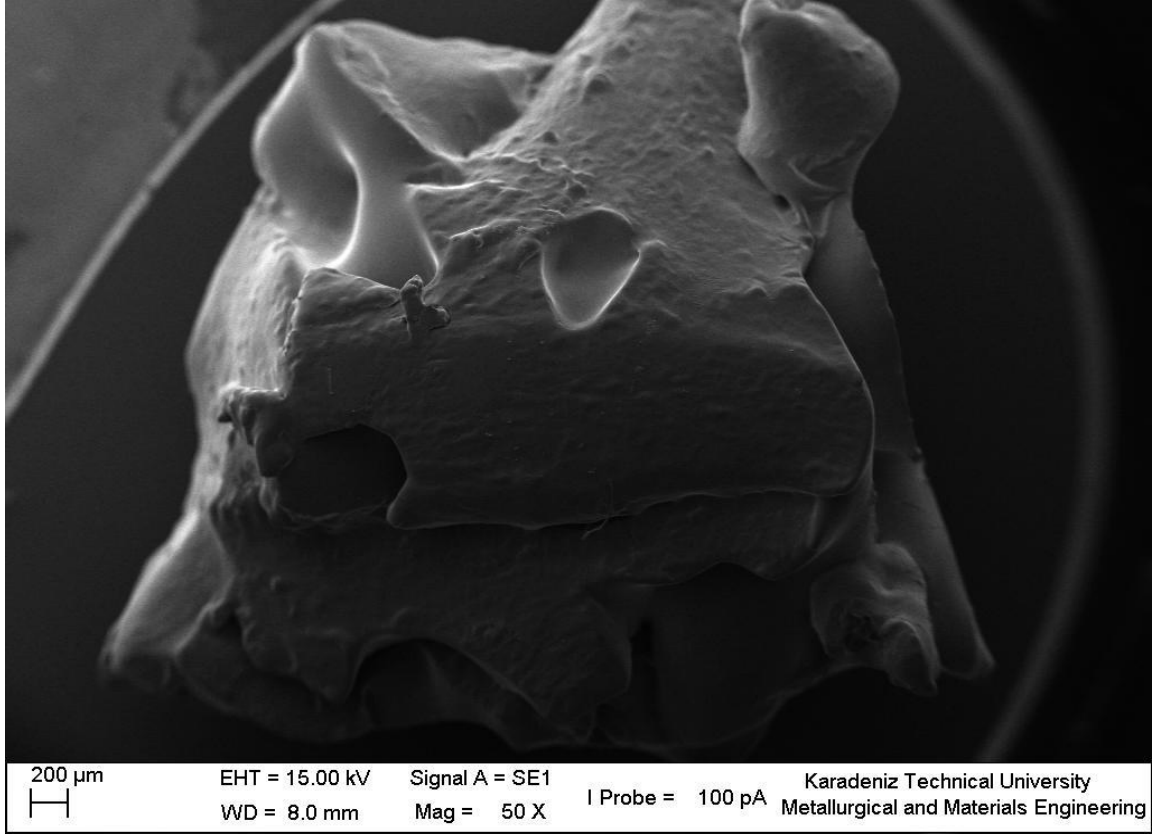
Ek Şekil 20. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin DTA ile sıcaklık değişim grafiği



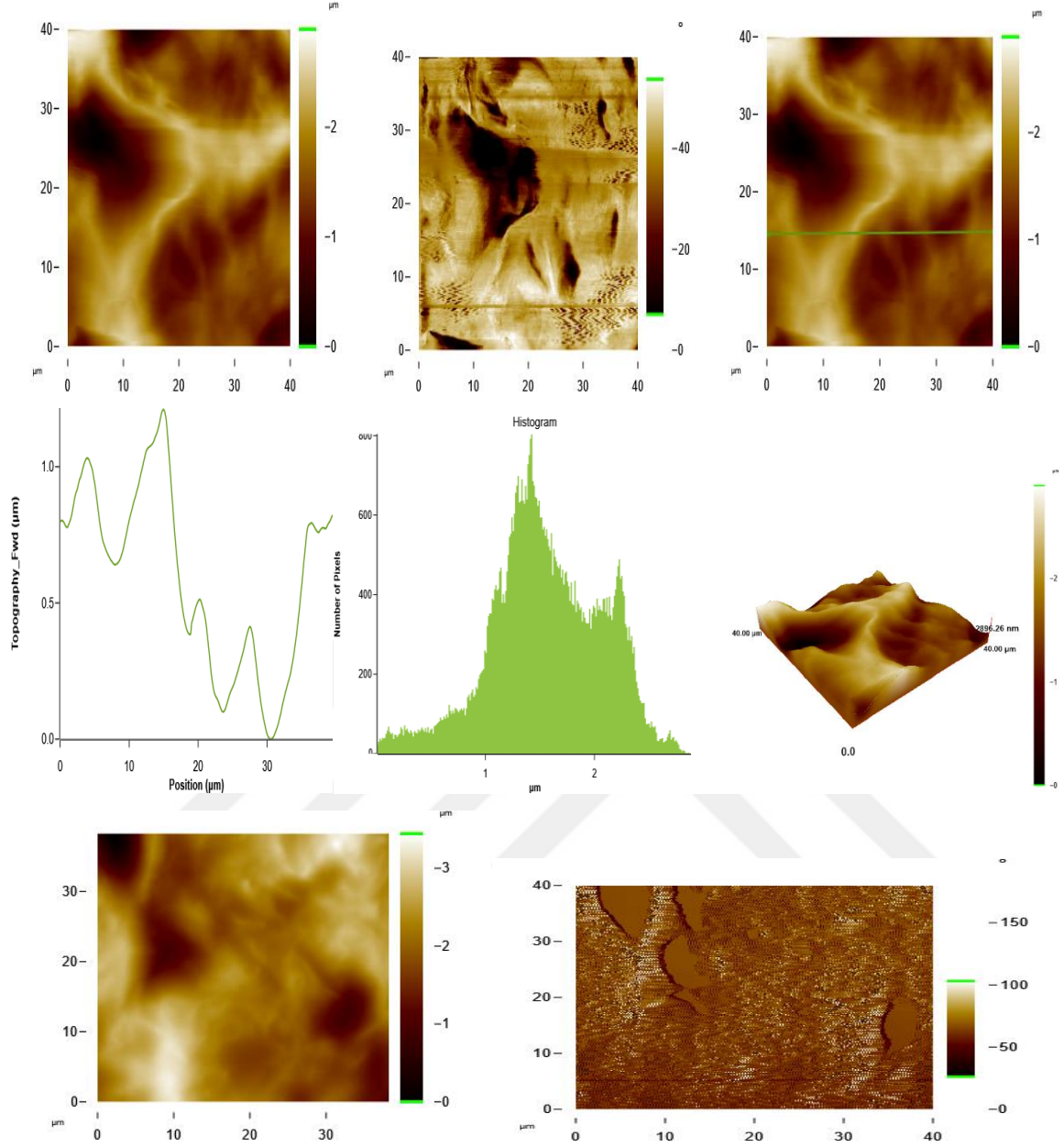
Ek Şekil 21. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin T_g ile sıcaklık değişim grafiği



Ek Şekil 22. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin DSC termogramı

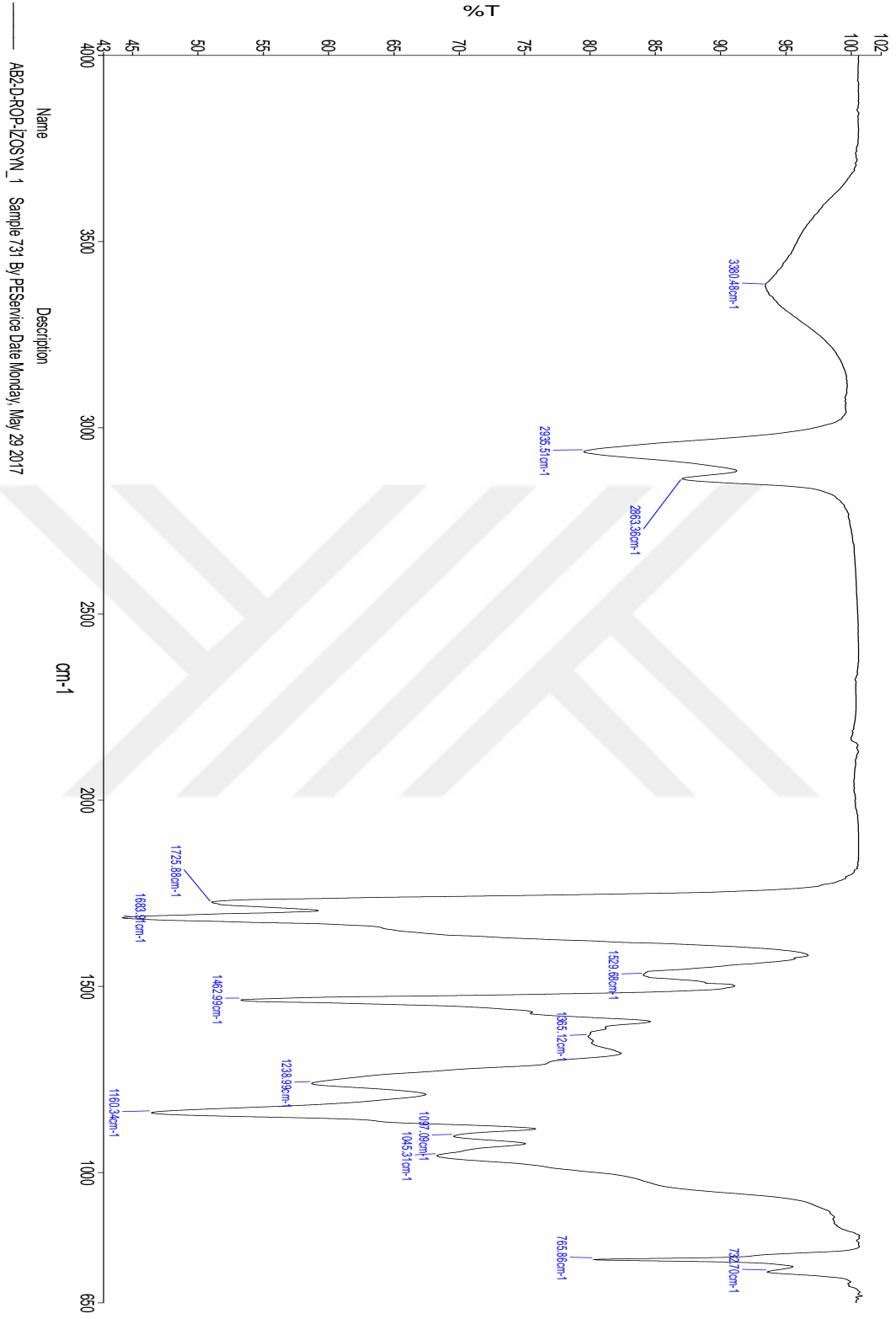


Ek Şekil 23. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL kopolimerinin SEM görüntüleri

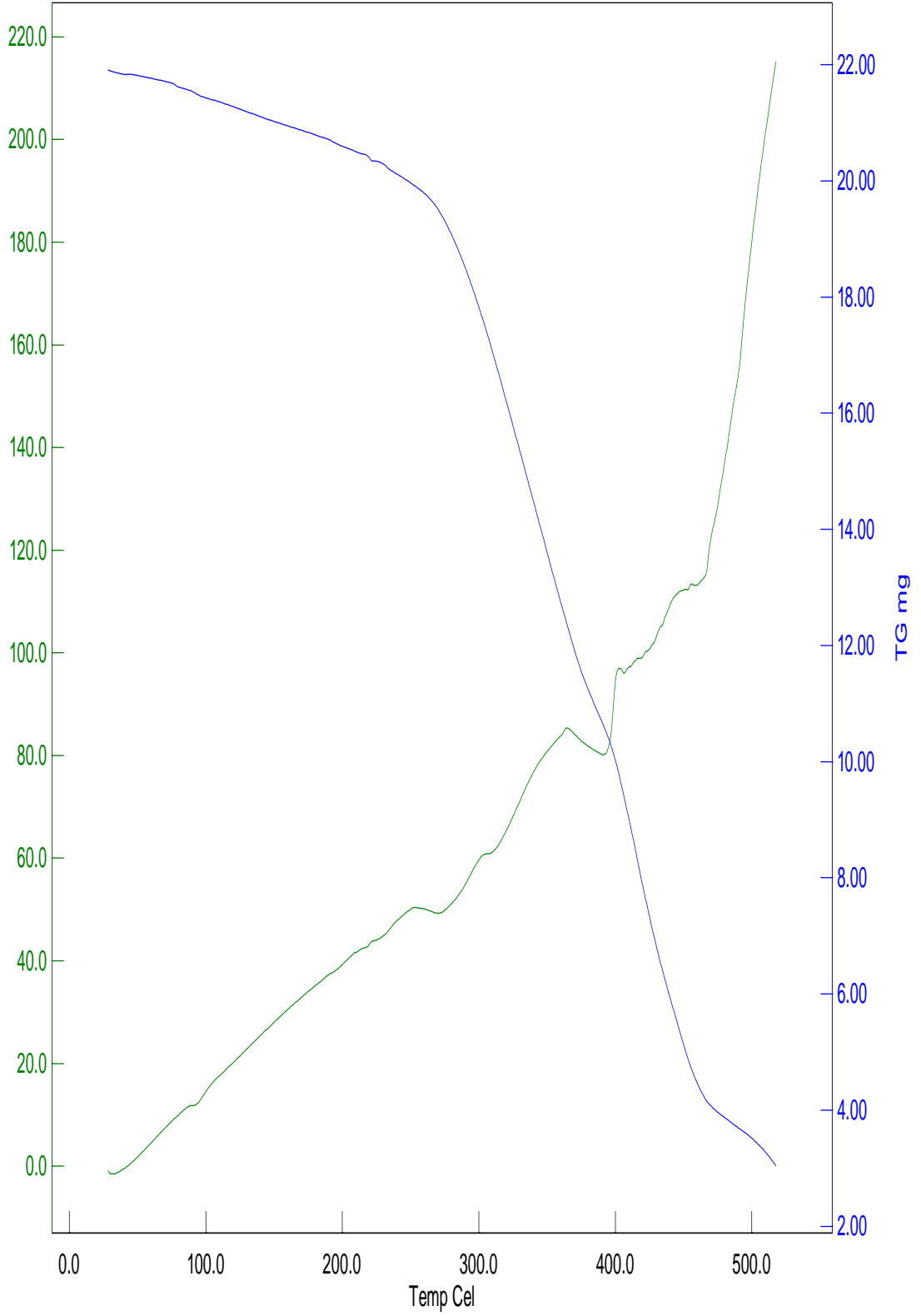


Roughness Parameters	
Coefficient	Value
Average (Ra)	0.41 μm
Root Mean Square (Rq)	0.51 μm
Skewness (Rsk)	-0.264
Kurtosis (Rku)	2.984
Maximum (Rp)	2.90 μm
Minimum (Rv)	0.00 μm
Peak To Peak (Rt)	2.90 μm
Ten Point Height (Rz)	2.86 μm

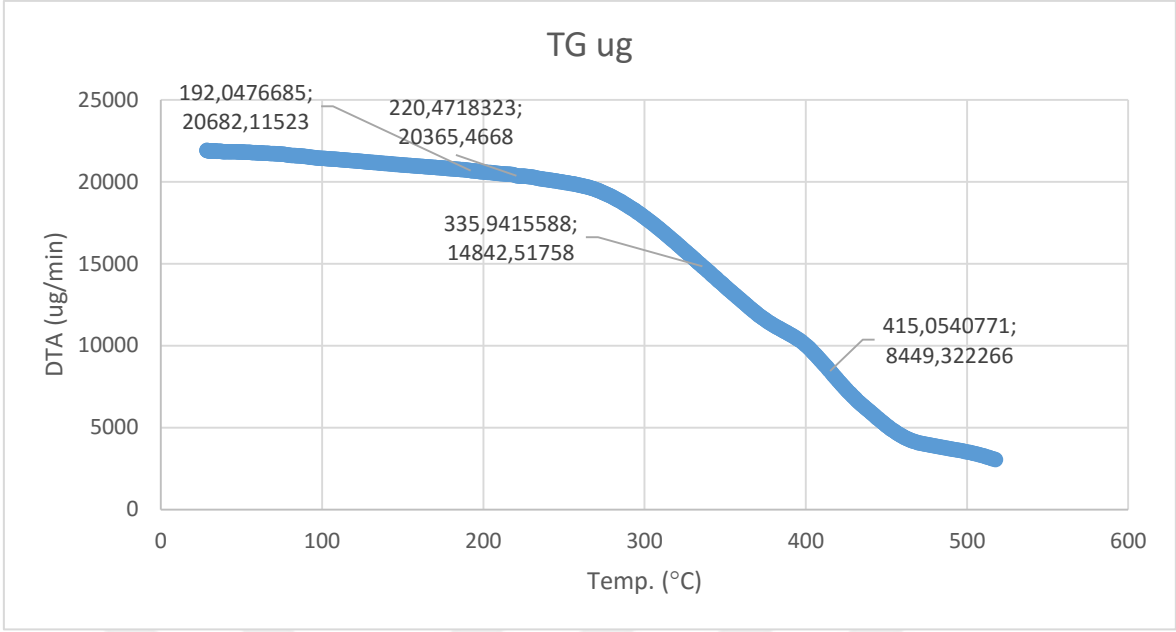
Ek Şekil 24. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL kopolimerinin AFM görüntüleri



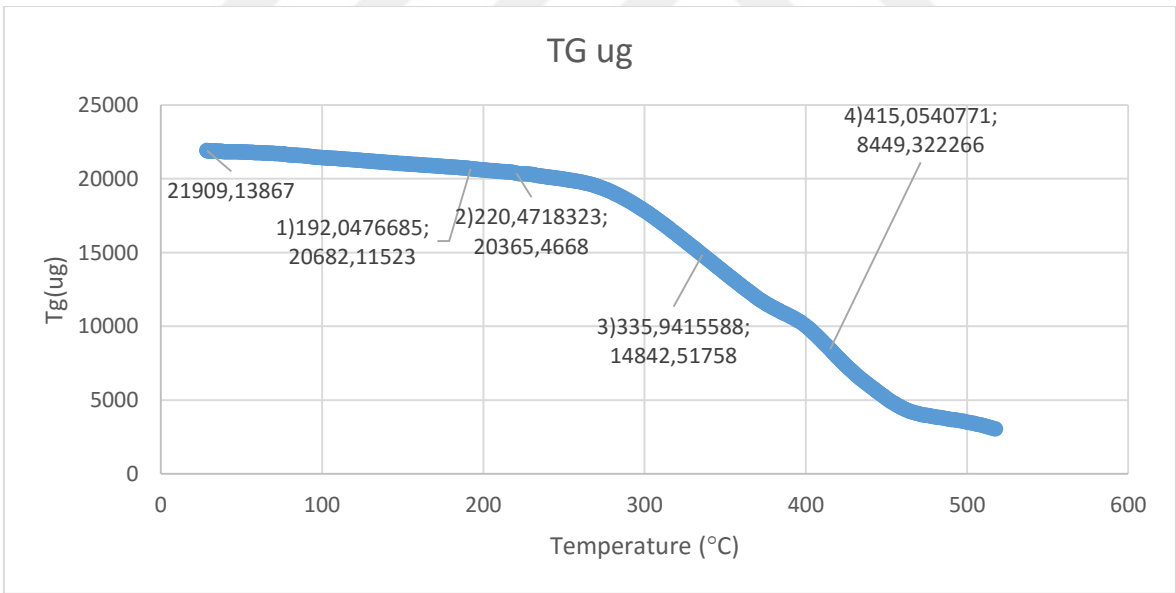
Ek Şekil 25. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının FT-IR spektrumu



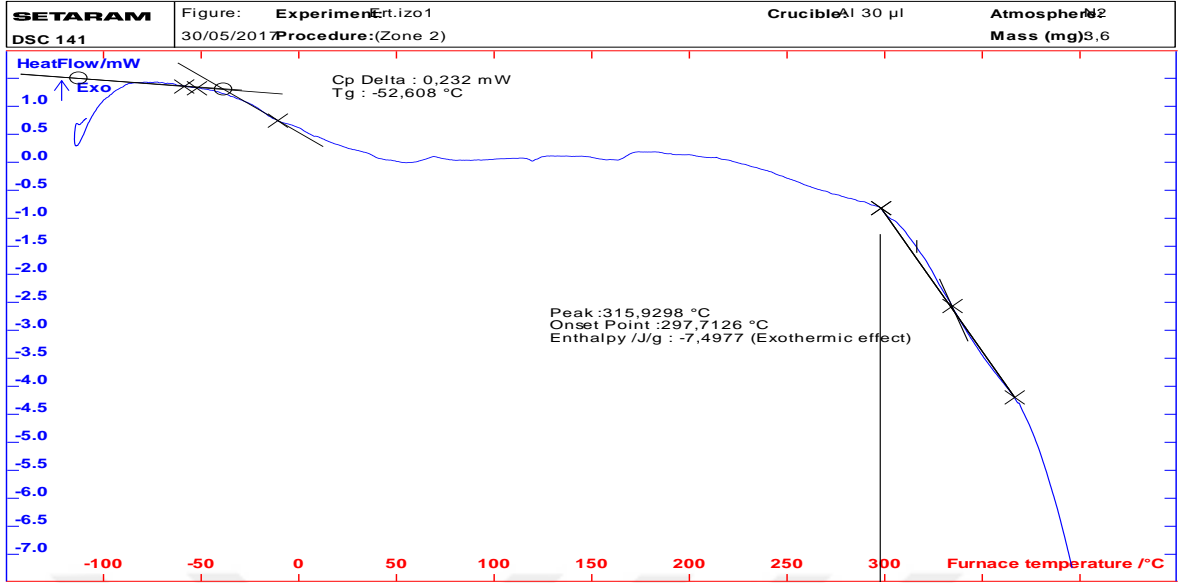
Ek Şekil 26. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının TGA eğrisi



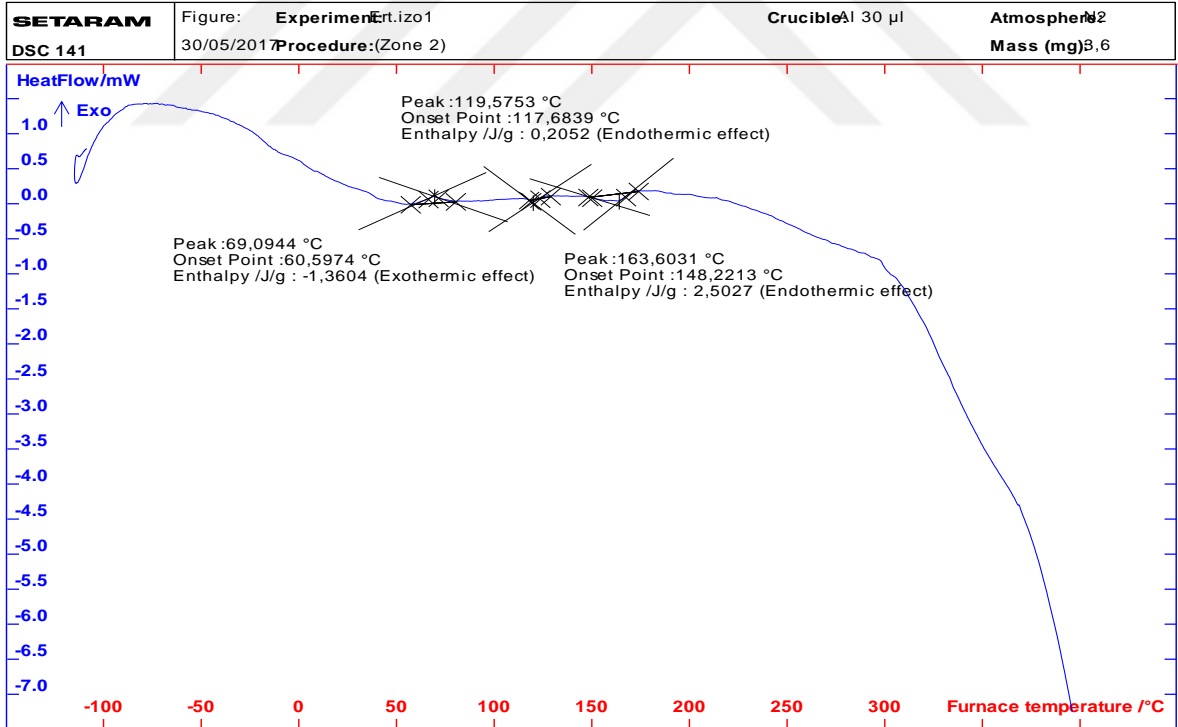
Ek Şekil 27. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının DTA ile sıcaklık değişim grafiği



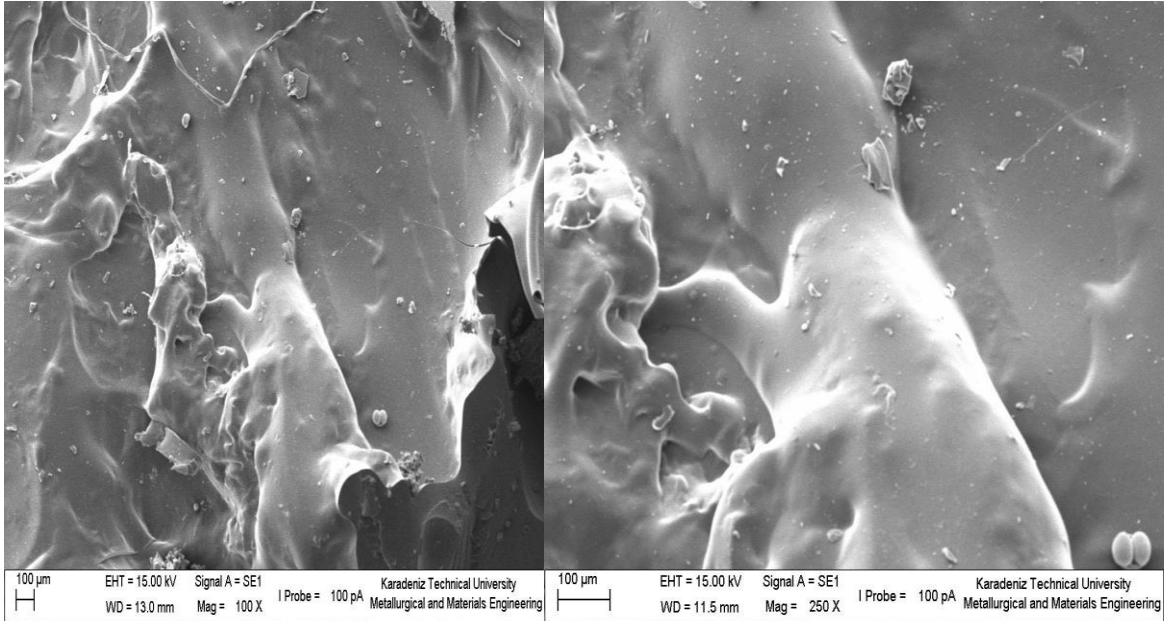
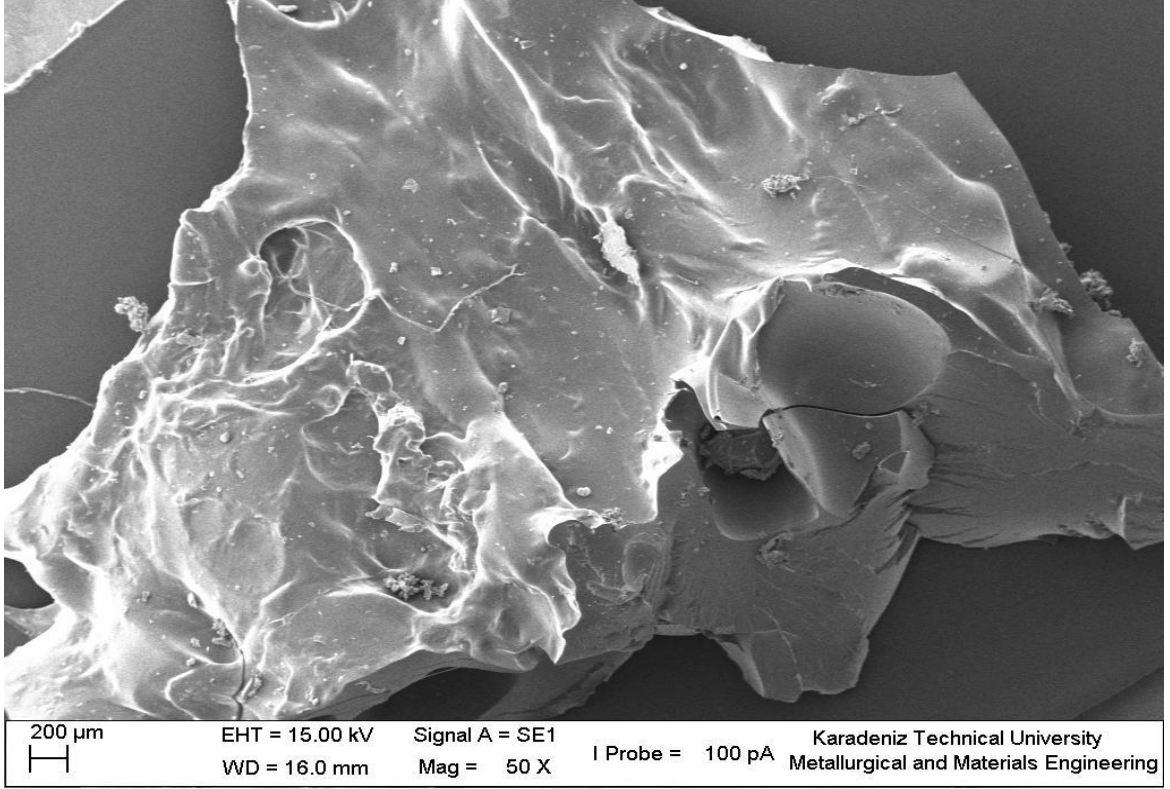
Ek Şekil 28. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının T_g ile sıcaklık değişim grafiği



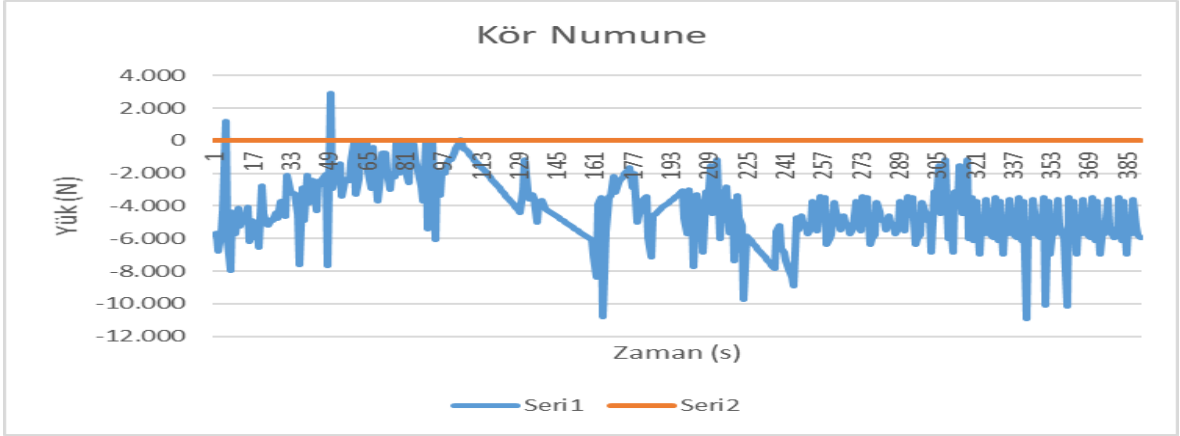
Ek Şekil 29. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının DSC (1) termogramı



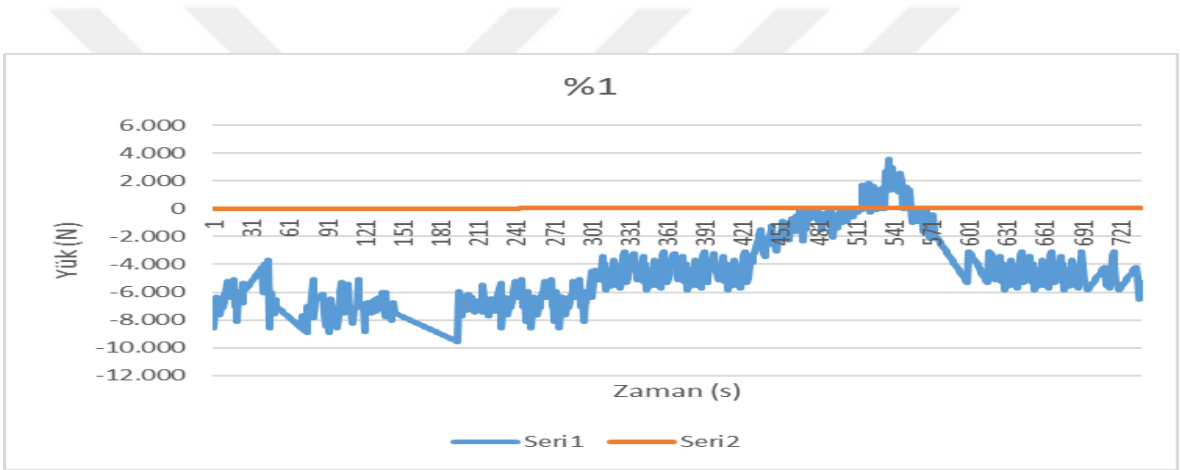
Ek Şekil 29. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının DSC (2) termogramı



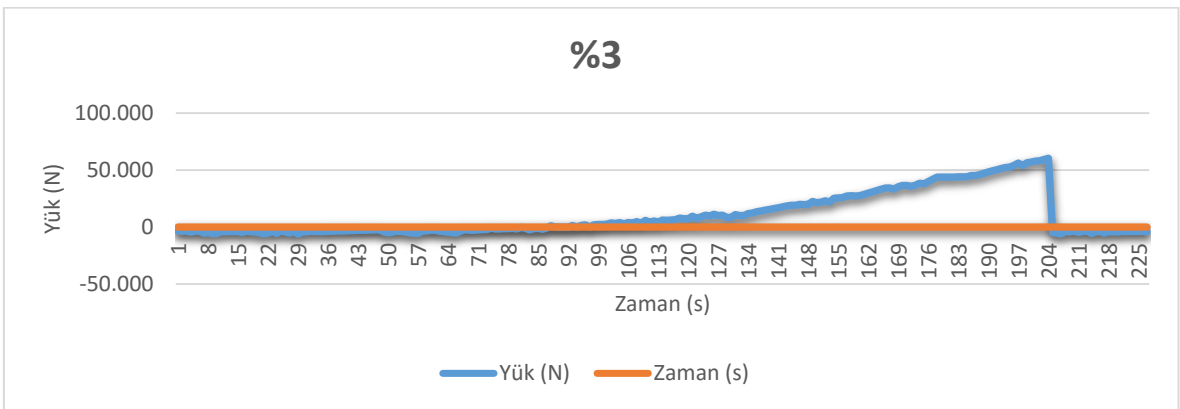
Ek Şekil 30. 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçının SEM görüntüleri



Ek Şekil 31. Çimento, agrega ve su karışımının yük-zaman grafiği



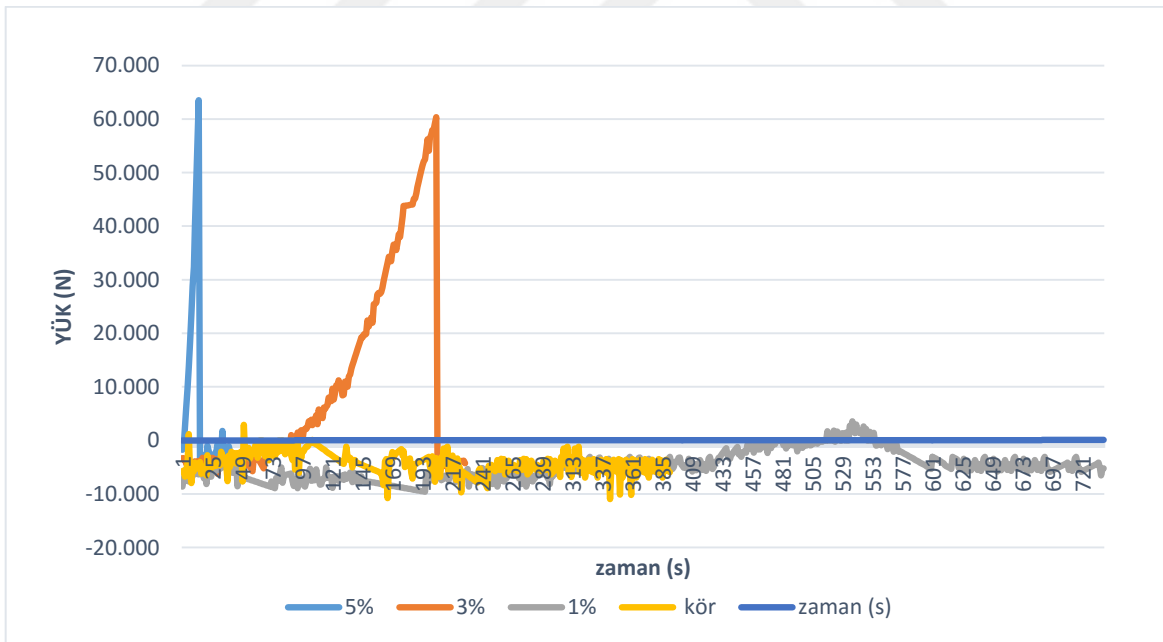
Ek Şekil 32. % 1'lik 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-OPC kompozitinin yük - zaman grafiği



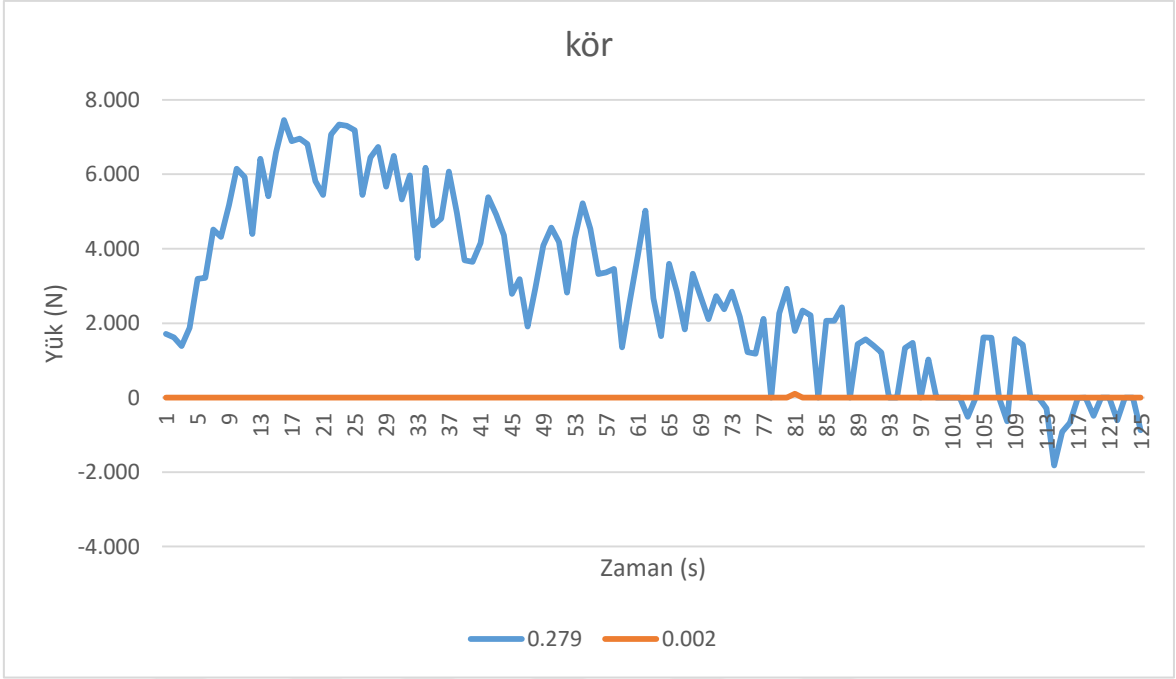
Ek Şekil 33. % 3'lük 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-OPC kompozitinin yük - zaman grafiği



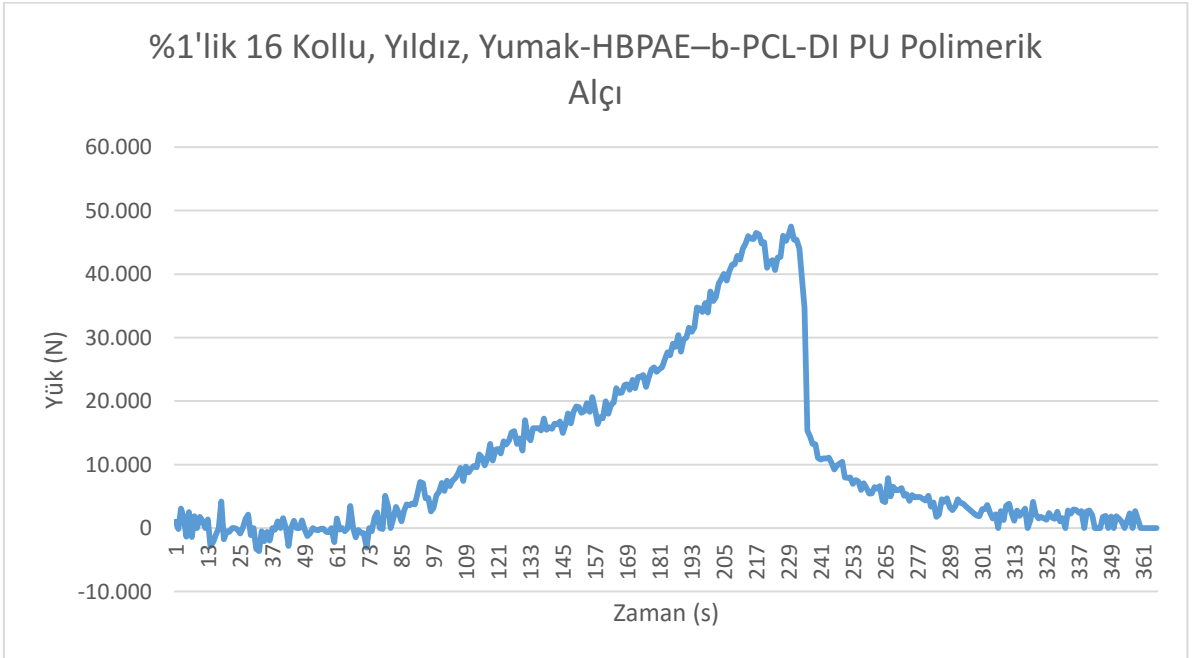
Ek Şekil 34. % 5 'lik 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-OPC kompozitinin yük-zaman grafiği



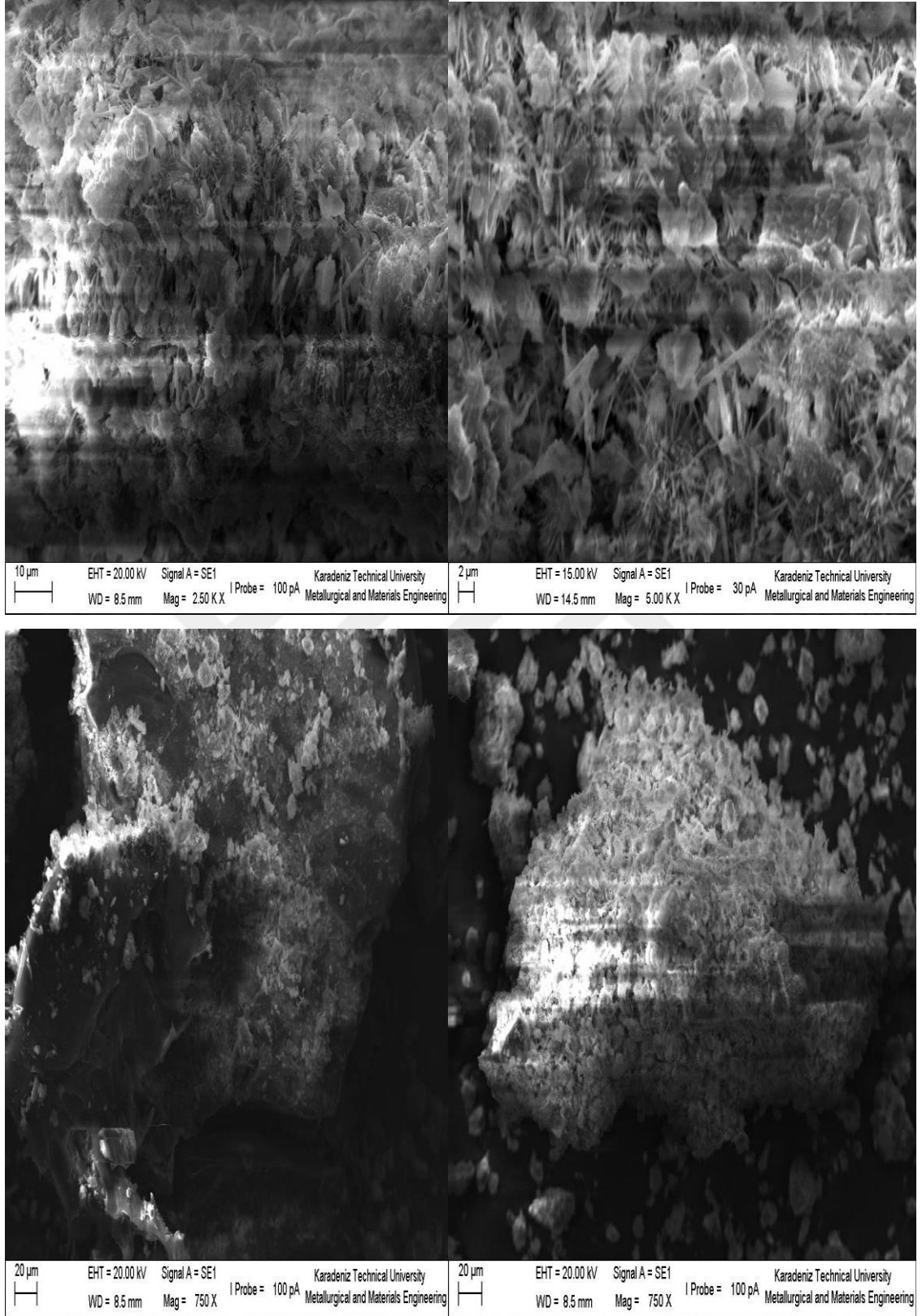
Ek Şekil 35. Kör, % 1, % 3, % 5'lik numunelerinin yük-zaman grafiği



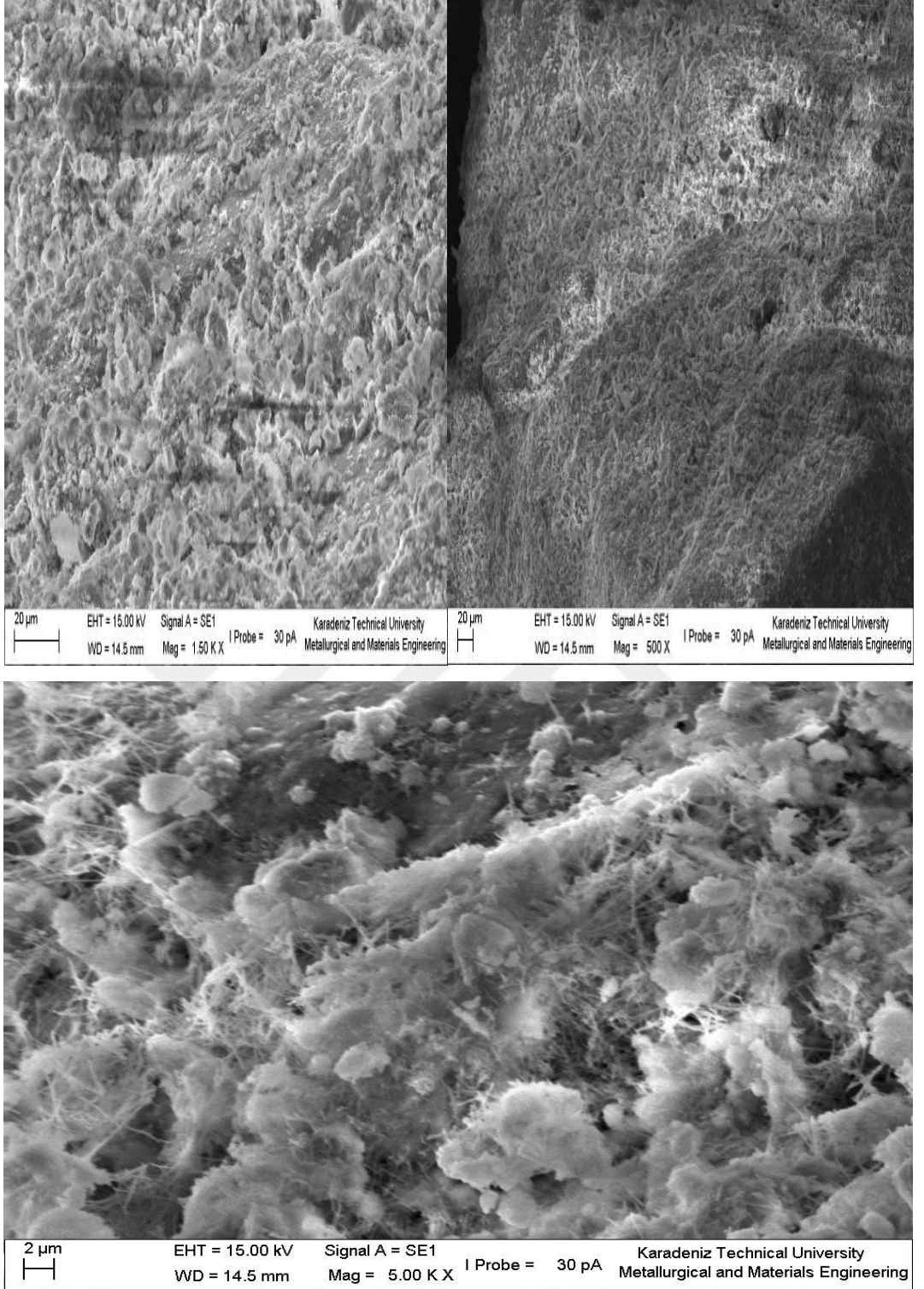
Ek Şekil 36. Kör 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL esaslı poliüretan (PU) polimerik alçı numunesi katılmamış yük-zaman grafiği



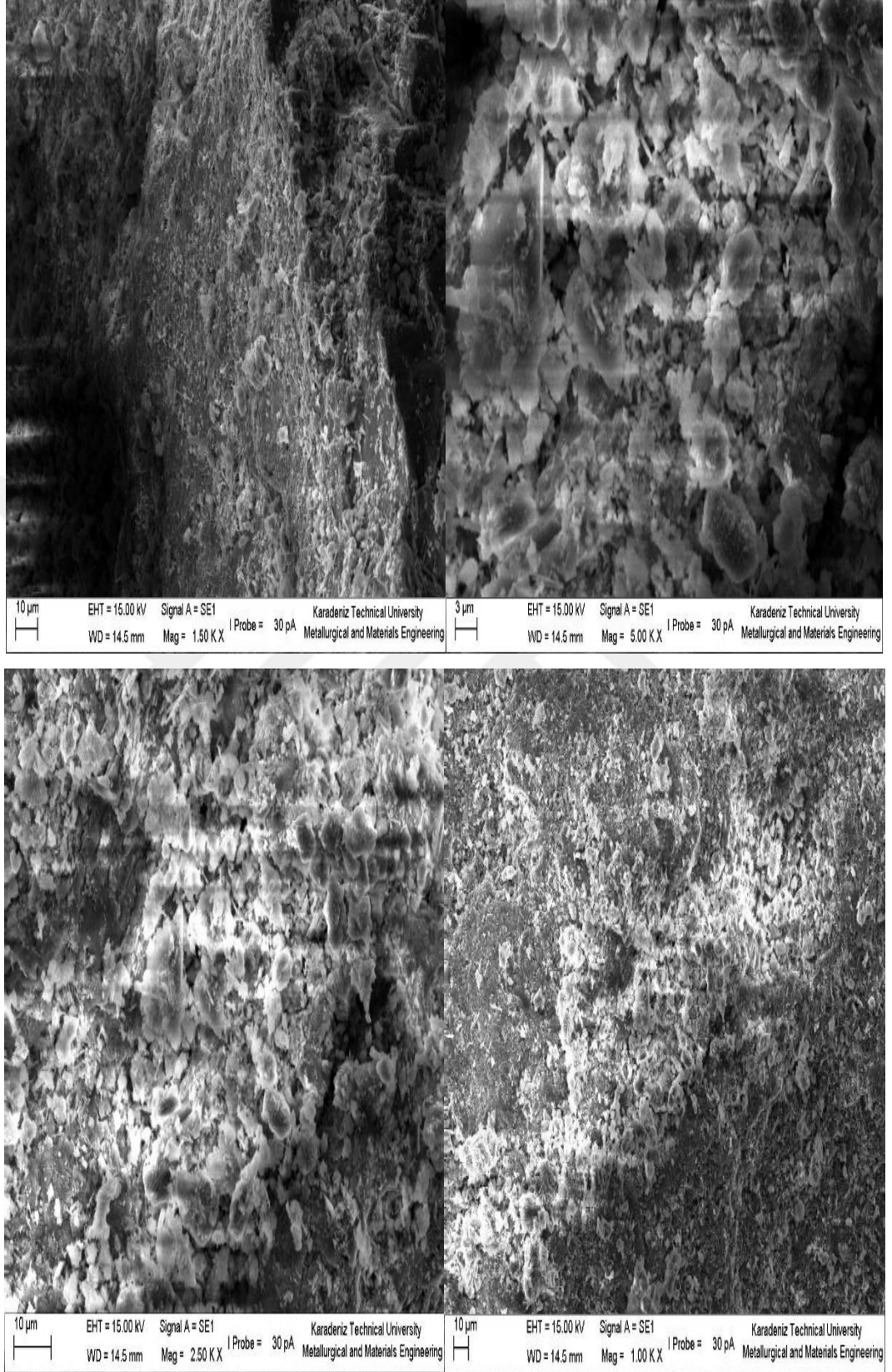
Ek Şekil 37. %1'lik 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE–b-PCL-DI -OPC kompozitinin yük-zaman grafiği



Ek Şekil 38. %5'lik 16 Kollu, Yıldız, Yumak-HBPAE-b-PCL-OPC kompozitinin SEM görüntüleri



Ek Şekil 39. %1'lik 16-Kollu, Yıldız Yumak-HBPAE-b-PCL-DI-OPC kompozitinin SEM görüntüleri



Ek Şekil 40. Kör beton numunelerinin SEM görüntüleri

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Trabzon'da doğdu. 2007 yılında Trabzon Lisesinden mezun oldu. 2009 yılında Giresun Üniversitesi Kimya bölümünü kazandı. 2010 yılında KTÜ Kimya bölümüne geçiş yaptı. 1 yıl hazırlık eğitimi aldıktan sonra 2014 yılında Kimyager ünvanı ile lisans programından mezun oldu. Lisans eğitiminin hemen ardından aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Halen aynı üniversitede yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

