

**İYONLAŞTIRICI RADYASYONUN POLİ  
(EPİKLOROHİDRİN-KO-ETİLEN OKSİT-KO-ALLİL  
GLİSİDİL ETER) POLİMERLERİ ÜZERİNDEKİ  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF EFFECT OF IONIZING  
RADIATION ON POLY(EPICHLOROHYDRIN-CO-  
ETHYLENE OXIDE-CO-ALLYL GLYCIDYL ETHER)  
POLYMERS**

**EZGİ DEMİR**

**Prof. Dr. MURAT ŞEN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır

**2024**



## ÖZET

# İYONLAŞTIRICI RADYASYONUN POLİ (EPİKLOROHİDRİN-KO-ETİLEN OKSİT-KO-ALLİL GLİSİDİL ETER) POLİMERLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

**EZGİ DEMİR**

**Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN**

**Ocak 2024, 91 sayfa**

Günümüzde, endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılan malzemelerin çeşitliliği giderek artmaktadır. Bu malzemeler arasında, özellikle elastomerler, birçok sektörde önemli bir rol oynamaktadır. Elastomerler, esneklik, dayanıklılık ve kimyasal direnç gibi özellikleri nedeniyle otomotiv, inşaat, tıp ve tekstil gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Bu bağlamda, epiklorohidrin esaslı kauçuklar, özellikle endüstriyel uygulamalarda kendine sağlam bir yer bulmuştur.

Epiklorohidrin esaslı kauçuklar, epiklorohidrin monomerinin ya tek başına ya da etilen oksit ve allil glisidil eter gibi monomerlerle polimerizasyonu ile elde edilen sentetik kauçuk türleridir. Bu kauçuk türü mekanik dayanıklılık, ısı direnç ve kimyasal kararlılık gibi avantajlar içermektedir. Bu nedenle, epiklorohidrin esaslı kauçuklar, özellikle yüksek performanslı uygulamalarda tercih edilen malzemeler haline gelmiştir. Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) polimerinin farklı monomer oranlarına sahip, 4 farklı moleküler mimariye sahip polimeri bu tez çalışması kapsamında incelenmiştir. Bu terpolimerler T3108, T3102, T3100 ve T3000LL koduyla üretilen ticari polimerlerdir. Ticari adlarından birisi de Hidrin olan, epiklorohidrin homo, ko, ve ter polimerleri olan poli(epiklorohidrin) (ECH ya da CO), poli(epiklorohidrin-ko-

etilen oksit) (ECO) ve poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) (GECO), sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride özellikle otomobil uygulamaları alanında geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu özelliklerin başında yüksek yağ, ozon, yakıt ve kimyasal dayanım gelmektedir. Ayrıca yüksek titreşim emme/sönümleme[1], düşük sıcaklık esnekliği de bu polimerlerin belirtilen özelliklerindedir. Çok yakın bir süre önce epiklorohidrin homo, *ko* ve ter polimerlerinin iyonlaştırıcı radyasyona karşı tepkisinin ve dayanıklılığının farklı olduğu gözlenmiştir [2]. Epiklorohidrinin terpolimerinin iyonlaştırıcı radyasyon altında nasıl davranış sergilediğine dair literatürde yeterli bilgi bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında, öncelikle epiklorohidrinin yapısal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla iyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirilmemiş farklı epiklorohidrin, etilen oksit ve allil glisidil eter oranlarına sahip epiklorohidrin polimerlerinin yapısal özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile, moleküler yapı analizleri nükleer manyetik rezonans (NMR) tekniği ile incelenmiştir.

Elde edilen FTIR spektrumlarında -CH<sub>2</sub>-, -C=C-, -C-O- ve C-Cl bantları net bir şekilde gözlenmiştir. Bu bantlardan C=C, C-Cl ve C-O bantlarına ait piklerin bant alanları hesaplanmış ve nihayetinde CH<sub>2</sub> grubunun bant alanına oranlanarak monomer/fonksiyonel grupların oranı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; C=C çift bağ miktarının T3100>T3108>T3000LL>T3102 sıralaması ile arttığı görülmüştür.

<sup>1</sup>H NMR analizi sonucunda ter polimerdeki monomer oranları belirlenmiştir. T3108 ve T3102 polimerlerinin pikleri karşılaştırıldığı zaman T3108'in AGE oranı bakımından daha zengin olduğu T3102 ise en düşük olduğu görülmüştür. ECH monomer oranının ise T3102>T3100>T3000LL>T3108 şeklinde bir sıralama ile polimerlerin yapısında bulunmaktadır.

Tez çalışması kapsamında kullanılan epiklorohidrin terpolimerlerinin moleküler özelliklerine ait bazı teknik veriler bilinmesine rağmen literatürde GECO elastomerlerinin Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) sabitinin bulunmadığı saptanmıştır. Büyüklükçe ayırma kromatografisi kullanılarak yapılan ölçümler neticesinde bu değerler bulunmuştur. Dört farklı hidrin polimeri için KMHS değerlerinin farklı fakat birbirine yakın olduğu bulunmuştur.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında epiklorohidrin polimerleri yüksek enerjili elektron demetleri ile 0 kGy ile 100 kGy doz aralığında ışınlanmış ve absorblanan dozun hidrin polimerlerinin kimyasal yapısı üzerindeki etkisi yine spektroskopik çalışmalarla incelenmiştir. FTIR analizleri sonucunda elde edilen spektrumlarda genel olarak ışınlama dozu 0'dan 100 kGy'ye doğru artarken çift bağların miktarının azaldığı, çapraz bağ miktarının ise arttığı gözlemlenmiştir.

İyonlaştırıcı radyasyonun polimerler üzerindeki en önemli etkisi zincir kesilmesi ve çapraz bağlanmadır. Bu reaksiyonlarının hangisinin, iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalan GECO polimerlerinde etkin olduğu bu tez çalışmanın ana konularından birisi olmuştur.

Dört farklı moleküler mimarideki polimer örneğinin ışınlamaya maruz bırakıldıktan sonra aseton çözücüsü içinde şişme deneyleri tamamlanmış ve elde edilen verilerden %jelleşme oranları hesaplanmıştır. % jelleşme için gözlenen  $T_{3100} > T_{3108} > T_{3000LL} > T_{3102}$  sıralamasının bu polimerlerin AGE oranının bir başka deyişle vinil gruplarının oranı olan  $11,0_{T_{3100}} > 7,2_{T_{3108}} > 5,0_{T_{3000LL}} > 3,7_{T_{3102}}$  ile ilişkili olduğu görülmüştür.

GECO polimerlerinin çözünürlük parametrelerinin belirlenmesi için 13 farklı çözücü içerisinde 40 kGy ve 80 kGy ışınlanmış polimerlerin şişme davranışları incelenmiştir. Hem grup katkısı metodu ile teorik olarak hem de deneysel verilerden faydalanarak çözünürlük parametreleri hesaplanmış ve bu çözünürlük parametreleri kullanılarak Flory-Rehner çözünürlük parametresi hesaplanmıştır.

Aseton çözücüsü içerisinde şişme deneyleri tamamlandıktan sonra hesaplanan %jelleşme verilerinin yanı sıra %şişme değerleri de belirlenmiştir.  $M_c$  çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlığı ile  $v_c$  çapraz bağ yoğunlukları bulunmuştur. Çapraz bağ yoğunluklarının tüm GECO polimerleri için ışınlama dozunun artmasıyla arttığı tespit edilmiştir.

Elde edilen tüm bu sonuçlar ve hesaplamalardan sonra iyonlaştırıcı radyasyonun ter polimerlerin zincir yapısının üzerindeki etkisini incelemek amacıyla jelleşme oranları ve Charlesby-Pinner ile Charlesby-Rosiak eşitlikleri kullanılarak zincir kesilmesi /çapraz bağlanma verimi ( $p_0/q_0$ ) ve jelleşme dozu ( $D_g$ ) hesaplanmıştır.  $p_0/q_0$  değerleri karşılaştırıldığında Charlesby-Pinner denklemine göre  $p_0/q_0$  oranının  $T_{3000LL} > T_{3102} > T_{3100} > T_{3108}$  sıralamasına göre değiştiği görülmüştür. Bu sonuçlar  $T_{3000LL}$

polimerinin en yüksek zincir kesilme verimine, T3108 polimerinin ise en yüksek çapraz bağlanma verimine sahip polimer olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasının sonunda farklı moleküler mimariye sahip GECO polimerinin farklı yöntemlerle ayrıntılı karakterizasyonları yapılmış ve iyonlaştırıcı radyasyonun GECO polimerlerinin zincir yapısına bağlı olarak nasıl tepki verdiği belirlenmiştir. Bu sonuçların ileride GECO gibi epiklorohidrin esaslı kauçuklar kullanılarak hazırlanacak elastomerlerin iyonlaştırıcı radyasyon karşısındaki davranışların açıklanmasına katkı sağlayacak literatürde olmayan birçok bilimsel sonuç elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Epiklorohidrin, silikon elastomer, iyonlaştırıcı radyasyon, sol-jel analizi, Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter), GECO

## **ABSTRACT**

# **INVESTIGATION OF EFFECT OF IONIZING RADIATION ON POLY(EPICHLOROHYDRIN-CO-ETHYLENE OXIDE-CO-ALLYL GLYCIDYL ETHER) POLYMERS**

**EZGİ DEMİR**

**Master of Science, Department of Polymer Science and Technology**

**Supervisor: Prof. Dr. Murat Şen**

**January 2024, 91 pages**

In today's world, the diversity of materials used in industrial and commercial applications is steadily increasing. Among these materials, elastomers, especially, play a significant role in many sectors due to their properties such as flexibility, durability, and chemical resistance. Elastomers are widely used in industries such as automotive, construction, medical, and textiles. In this context, epichlorohydrin-based rubbers have found a solid place, particularly in industrial applications.

Epichlorohydrin-based rubbers are synthetic rubber types obtained through the polymerization of epichlorohydrin monomer alone or with other monomers such as ethylene oxide and allyl glycidyl ether. This type of rubber includes advantages such as mechanical strength, heat resistance, and chemical stability. Therefore, epichlorohydrin-based rubbers have become preferred materials, especially in high-performance applications. The polymer with different monomer ratios of poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) (GECO) with four different molecular architectures was studied within the scope of this thesis. These terpolymers are commercial polymers produced with the codes T3108, T3102, T3100, and T3000LL. One of the commercial names is Hidrin, which includes epichlorohydrin homo, co, and ter polymers, namely poly(epichlorohydrin) (ECH or CO), poly(epichlorohydrin-co-

ethylene oxide) (ECO), and poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) (GECO). Due to their physical and chemical properties, such as high oil, ozone, fuel, and chemical resistance, these polymers have a wide range of applications in the industry, especially in automotive applications. Additionally, their high vibration absorption/damping and low-temperature flexibility are also among the specified properties of these polymers. Recently, it has been observed that the response and durability of epichlorohydrin homo, *co*, and ter polymers to ionizing radiation differ [2]. There is not enough information in the literature about how the terpolymer of epichlorohydrin behaves under ionizing radiation. In this thesis, structural characterization studies of epichlorohydrin were initially conducted. For this purpose, the structural features of epichlorohydrin polymers with different ratios of epichlorohydrin, ethylene oxide, and allyl glycidyl ether were examined using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for structural analysis and nuclear magnetic resonance (NMR) technique for molecular structure analysis, which were not interacted with ionizing radiation.

In the obtained FTIR spectra, bands of -CH<sub>2</sub>-, -C=C-, -C-O-, and C-Cl were clearly observed. The peak areas of the C=C, C-Cl, and C-O bands were calculated, and ultimately, the ratio of monomer/functional groups was determined by normalizing to the peak area of CH<sub>2</sub>. According to these results, the order of the amount of C=C double bond was found to be T3100>T3108>T3000LL>T3102.

The monomer ratios in the terpolymer were determined by <sup>1</sup>H NMR analysis. When the peaks of T3108 and T3102 polymers were compared, it was observed that T3108 was richer in AGE ratio, while T3102 had the lowest. The ECH monomer ratio is present in the polymers in the order of T3102>T3100>T3000LL>T3108.

Although some technical data on the molecular properties of the epichlorohydrin terpolymers used in the thesis have been known, it was found that the Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) constant of GECO elastomers is not available in the literature. These values were found as a result of measurements using size exclusion chromatography. Different but close KMHS values were found for the four different Hydrin polymers.

In the second stage of the thesis, epichlorohydrin polymers were irradiated with high-energy electron beams in the dose range of 0 kGy to 100 kGy, and the effect of the absorbed dose on the chemical structure of the Hidrin polymers was investigated again with spectroscopic studies. According to the FTIR analysis results, it was observed that



as the irradiation dose increased from 0 to 100 kGy, the amount of double bonds decreased, while the amount of crosslinks increased.

The most important effect of ionizing radiation on polymers is chain scission and crosslinking. One of the main topics of this thesis was which of these reactions is effective in GECO polymers exposed to ionizing radiation. After exposing the four polymer samples with different molecular architectures to radiation, swelling experiments were completed in acetone solvent, and the % gelation rates were calculated from the obtained data. It was observed that the observed order for % gelation,  $T3100 \geq T3108 > T3000LL > T3102$ , was related to the AGE ratio of these polymers, in other words, the ratio of vinyl groups, as  $11.0_{T3100} > 7.2_{T3108} > 5.0_{T3000LL} > 3.7_{T3102}$ .

To determine the solubility parameters of GECO polymers, swelling behaviors of irradiated polymers with doses of 40 kGy and 80 kGy were examined in 13 different solvents. Solubility parameters were calculated theoretically using both the group contribution method and experimental data, and the Flory-Rehner solubility parameter was calculated using these solubility parameters. In addition to the % gelation data calculated after swelling experiments in acetone solvent, % swelling values were also determined.  $M_c$  average molecular weight between crosslinks and  $\nu_e$  crosslink densities were found. It was determined that crosslink densities increased with increasing irradiation dose for all GECO polymers.

After all these results and calculations, % chain scission / crosslinking efficiency ( $p_0/q_0$ ) and gelation dose ( $D_g$ ) were calculated using gelation rates and Charlesby-Pinner and Charlesby-Rosiak equations to examine the effect of ionizing radiation on the chain structure of terpolymers. When comparing the  $p_0/q_0$  values, it was observed that according to the Charlesby-Pinner equation, the  $p_0/q_0$  ratio changed in the order of  $T3000LL > T3102 > T3100 > T3108$ . These results indicated that T3000LL polymer had the highest chain scission efficiency, while T3108 polymer had the highest crosslinking efficiency.

At the end of this thesis, detailed characterizations of GECO polymers with different molecular architectures were performed, and it was determined how ionizing radiation reacted depending on the chain structure of GECO polymers. Many scientific results that contribute to explaining the behavior of elastomers prepared using epichlorohydrin-based rubbers such as GECO against ionizing radiation, which are not available in the literature, were obtained.

**Keywords:** Epichlorohydrin, silicone elastomer, ionizing radiation, sol-gel analysis, Poli(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide-*co*-allyl glycidyl ether), GECO

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, bilgisiyle aydınlatan ve her zaman yanımda olan Sayın hocam Prof. Dr. Murat ŞEN'e, sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım. Bilgeliği ve rehberliği bu zorlu süreçte benim için gerçek bir kılavuz oldu. Hayatın tüm beklenmeyen zorluklarına rağmen sonsuz desteği için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımın ve tez yazım aşamamın tamamlanmasında hep yanımda olan, akademik bilgilerini ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili dostum Amina HALIOUCHE'e tüm destekleri için çok teşekkür ederim.

Tez sürecindeki destek ve yardımları için hocalarım Davut AKSÜT ile Zühra ÇINAR ESİN'e teşekkür ederim.

Tez sürecindeki tüm manevi destekleri için sevgili arkadaşlarım Esra GÜL'e, Handan ASLAN'a ve bugüne gelmemdeki büyük etkisi için sevgili hocam Günizhan BAĞLAMAÇ'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmamın tamamlanması sürecinde beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme, baştan sona kadar her aşamada destekleriyle yanımda olan canım annem Esengül AKSU'ya, kardeşim Ecem AKSU'ya ve özellikle tez aşamasında tüm yardım ve rehberliği için Prof. Dr. Yaşar DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu yolculuk boyunca da yanımda olan, her zaman gösterdiği ilgi, sevgi, anlayış ve motivasyonu ile bu zorlu süreçte beni her daim destekleyen sevgili eşim Ahmet Birkan DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Sevgili kızlarım Lilya DEMİR ve Mila DEMİR'e...

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	xv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	6
2.1. Radyasyon Nedir.....	6
2.1.1. Radyasyon Enerjisi.....	7
2.1.2. Radyasyon Türleri.....	7
2.1.3. Radyasyon Kaynağı.....	8
2.2. İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon.....	9
2.3. İyonlaştırıcı Radyasyon.....	10
2.3.1. İyonlaştırıcı Radyasyon Terimleri ve Doz Birimleri.....	12
2.4. Epiklorohidrin Esaslı Polimerler ve Özellikleri.....	13
2.5. İyonlaştırıcı Radyasyonun Polimerlere Etkisi ve Polimerlerin İyonlaştırıcı Radyasyon ile İşlenmesi.....	17
2.6. Epiklorohidrin Esaslı Polimerler ve Elastomerler Konusunda Literatürde Yapılmış Çalışmalar.....	20
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	28
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	28
3.2. Işınlama Çalışmaları İçin Örnek Hazırlanması.....	28
3.3. Sol - Jel Analizleri.....	29
3.4. Molekül Ağırlığı Tayini.....	30
3.5. Çözünürlük Parametresi Tayini.....	30
3.6. FTIR Çalışmaları.....	31
3.7. <sup>1</sup> H NMR Karakterizasyon Çalışmaları.....	32
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b> .....	33
4.1. Poli(epiklorohidrin- <i>ko</i> -etilen oksit- <i>ko</i> -allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Karakterizasyonu.....	33
4.1.1. Poli(epiklorohidrin- <i>ko</i> -etilen oksit- <i>ko</i> -allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile Molekül Ağırlığı Tayini.....	34

4.1.2. Poli(epiklorohidrin– <i>ko</i> -etilen oksit– <i>ko</i> -allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi ile Karakterizasyonu .....	36
4.1.3. Poli(epiklorohidrin– <i>ko</i> -etilen oksit– <i>ko</i> -allil glisidil eter) Terpolimerlerinin <sup>1</sup> H NMR ile Karakterizasyonu.....	39
4.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun Poli(epiklorohidrin– <i>ko</i> -etilen oksit– <i>ko</i> -allil glisidil eter) Polimerleri Üzerindeki Etkisi .....	44
4.2.1. İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası Poli(epiklorohidrin– <i>ko</i> -etilen oksit– <i>ko</i> -allil glisidil eter) Polimerlerinin FTIR ile Karakterizasyonu .....	44
4.2.1.1. T3108 Polimerinin İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası FTIR ile İncelemesi	44
4.2.1.2. T3102 Polimerinin İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası FTIR ile İncelemesi	48
4.2.1.3. T3100 Polimerinin İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası FTIR ile İncelemesi	53
4.2.1.4. T3000LL Polimerinin İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası FTIR ile İncelemesi	57
4.3. İyonlaştırıcı Radyasyonun Poli(epiklorohidrin– <i>ko</i> -etilen oksit– <i>ko</i> -allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Zincir Yapısına Etkisi.....	64
4.4. Poli(epiklorohidrin– <i>ko</i> -etilen oksit– <i>ko</i> -allil glisidil eter) Jellerinin Çözünürlük Parametresinin Hesaplanması .....	65
4.5. İyonlaştırıcı Radyasyonun Poli(epiklorohidrin– <i>ko</i> -etilen oksit– <i>ko</i> -allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Çapraz Bağ Yoğunluğuna Etkisi .....	71
4.5.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun Poli(epiklorohidrin– <i>ko</i> -etilen oksit– <i>ko</i> -allil glisidil eter) Terpolimerinin Zincir Kesilmesi /Çapraz Bağlanma Verimi Üzerindeki Etkisi	75
<b>5. TOPLU SONUÇLAR</b> .....	<b>78</b>
<b>6. REFERANSLAR</b> .....	<b>84</b>
<b>7. EKLER</b> .....	<b>89</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik Spektrumun Gösterimi .....	8
Şekil 2.2. Radyasyon Kaynakları [23] .....	9
Şekil 2.3. Elektromanyetik Spektrum .....	11
Şekil 2.4. Epiklorohidrin homopolimeri (CO) [34].....	15
Şekil 2.5. Epiklorohidrin kopolimeri (ECO) [34] .....	15
Şekil 2.6. Epiklorohidrin terpolimeri (GECO) [34] .....	15
Şekil 2.7. Epiklorohidrin homo ko ve ter polimerlerin yapıları [35] .....	16
Şekil 2.8. Polimerlerin ağ yapısının şişme öncesi ve sonrasının şematik gösterimi [37]	19
Şekil 4.1. Poliepioklorohidrin P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin büyüklükçe ayırma kromatogramları a) GECO T3108 b) GECO T3102 c) GECO T3100 d) GECO T3000LL.....	35
Şekil 4.2. Işınlanmamış T3108, T3102, T3100 ve T3000LL polimerinin FTIR spektrumu .....	36
Şekil 4.3. T3100, T3108, T3000LL ve T3102 terpolimerlerinin FTIR spektrumlarında çift bağ gruplarının karşılaştırılması. ....	38
Şekil 4.4. T3100, T3108, T3000LL ve T3102 terpolimerlerinin FTIR spektrumlarında Cl bağlarının karşılaştırılması .....	38
Şekil 4.5. T3108 polimer örneğinin NMR spektrumu. ....	40
Şekil 4.6. T3102, T3100 ve T3000LL ve T3108 polimerlerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu. ..	40
Şekil 4.7. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL polimerlerinin 5,10- 6,10 ppm arası NMR spektrumlarının karşılaştırması .....	42
Şekil 4.8. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL Polimerlerinin 3,60-3,80 ppm arası NMR spektrumlarının karşılaştırması .....	43
Şekil 4.9. Farklı dozlarda ışınlanmış T3108 polimerinin FTIR spektrumları. ....	45
Şekil 4.10. T3108 polimerindeki ikili bağın pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi .....	46
Şekil 4.11. T3108 polimerindeki CH <sub>2</sub> gruplarının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi.....	47
Şekil 4.12. T3108 polimerindeki klor bağının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi.....	48
Şekil 4.13. Farklı dozlarda ışınlanmış T3102 polimerinin FTIR spektrumları. ....	49
Şekil 4.14. T3102 polimerindeki ikili bağın pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi. ....	50
Şekil 4.15. Farklı dozlarda ışınlanmış T3102 'in FTIR spektrumlarında Cl bandının değişimi .....	50
Şekil 4.16. T3102 polimerindeki klor bağının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi.....	51
Şekil 4.17. Farklı dozlarda ışınlanmış T3102'nin FTIR spektrumlarında CH <sub>2</sub> bandının değişimi. ....	52

Şekil 4.18. T3102 polimerindeki CH <sub>2</sub> gruplarının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi .....	53
Şekil 4.19. Farklı dozlarda ışınlanan T3100 polimerine ait FTIR spektrumları.....	54
Şekil 4.20. T3100 polimerindeki ikili bağın pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi.....	55
Şekil 4.21. T3100 polimerindeki klor bağının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi. ....	56
Şekil 4.22. T3100 polimerindeki CH <sub>2</sub> gruplarının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi .....	57
Şekil 4.23. Farklı dozlarda ışınlanan T3000LL polimerine ait FTIR spektrumu .....	58
Şekil 4.24. Farklı dozlarda ışınlanmış T3000LL örneğinin FTIR spektrumlarında CH <sub>2</sub> bandının değişimi.....	58
Şekil 4.25. Farklı dozlarda ışınlanmış T3000LL örneğinin FTIR spektrumlarında Cl bandının değişimi.....	59
Şekil 4.26. T300LL Polimerinin Farklı Işınlama Dozlarında Çift Bağlarının Değişim Oranları .....	61
Şekil 4.27. Tüm poliepioklorohidrin P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin klor/eterik bağ oranını ışınlama dozu ile değişimi. ....	61
Şekil 4.28. T3000LL polimerindeki CH <sub>2</sub> gruplarının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi/ .....	62
Şekil 4.29. T3000LL polimerinin elektron demetleri altında klor bandının bozulma reaksiyonu mekanizması.....	63
Şekil 4.30. Alfa hidrojen ve klor eliminasyonu genel mekanizması .....	64
Şekil 4.31. Farklı oranlarda ECH, EO ve AGE oranlarına sahip hidrin terpolimerleri için % jelleşme oranının absorblanan doz ile değişimi.....	65
Şekil 4.32. 40 ve 80 kGy ışınlanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin farklı çözücülerdeki % şişmesinin çözücünün çözünürlük parametresi ile değişimi. ....	67
Şekil 4.33. Hidrin polimerlerinin % şişme değerinin absorblanan doz ile değişimi.....	71
Şekil 4.34. Hidrin Polimerleri için M <sub>c</sub> -Doz Grafiği .....	74
Şekil 4.35. Hidrin Polimerleri için V <sub>e</sub> -Doz Grafiği .....	74
Şekil 4.36. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL örneklerinin Charlesby-Pinner denklemi kullanılarak çizilen s + √s'ye karşı 1/D grafiği. ....	76
Şekil 7.1. Işınlanmamış T3100 polimerinin NMR spektroskopisi .....	89
Şekil 7.2. Işınlanmamış T3102 polimerinin NMR spektroskopisi .....	89
Şekil 7.3. Işınlanmamış T3000LL polimerinin NMR spektroskopisi .....	90

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon Çeşitleri [24].....	9
Tablo 2.2. Bazı epiklorohidrin polimerleri ve kimyasal özellikleri [31] .....	14
Tablo 2.3. Hidrin Polimerlerinin ASTM D1418 gösterimleri [36] .....	16
Tablo 2.4. ECH polimer Tipleri ve Özellikleri [32].....	16
Tablo 3.1. Kullanılan polimerlerin kimyasal özellikleri .....	28
Tablo 3.2. Hazırlanan örneklerin deney matrisi .....	28
Tablo 3.3. Kullanılan çözücülerin çözünürlük parametreleri [49] .....	31
Tablo 4.1. Çalışılan polimer örneklerinin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı ile ilişkili yapısal parametreler .....	35
Tablo 4.2. Hidrin polimerlerinin C=C çift bağ, Cl ve Eterik oksijene ait piklerin alan entegrasyonu metodu ile hesaplanan pik alanları.....	39
Tablo 4.3. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL örneklerinin <sup>1</sup> H NMR’da gözlenen ikili bağlara ait piklerin alan değerleri.....	42
Tablo 4.4. Polimer örneklerinin <sup>1</sup> H NMR’da gözlenen CH <sub>2</sub> O bağındaki protonlara ait piklerin alan değerleri.....	43
Tablo 4.5. Polimer örneklerinin <sup>1</sup> H NMR’da gözlenen CH <sub>2</sub> Cl bağındaki protonlara ait piklerin alan değerleri.....	43
Tablo 4.6. T3108 polimerindeki ikili bağın pik alanının absorplanan doz ile değişimi .	45
Tablo 4.7. T3108 polimerindeki CH <sub>2</sub> gruplarının absorplanan doz ile değişimi .....	46
Tablo 4.8. T3108 polimerindeki klor bağının absorplanan doz ile değişimi .....	47
Tablo 4.9. T3102 polimerindeki ikili bağın pik alanının absorplanan doz ile değişimi .	49
Tablo 4.10. T3102 polimerindeki klor bağının absorplanan doz ile değişimi .....	51
Tablo 4.11. T3102 polimerindeki CH <sub>2</sub> gruplarının absorplanan doz ile değişimi .....	52
Tablo 4.12. T3100 polimerindeki ikili bağın pik alanının absorplanan doz ile değişimi	54
Tablo 4.13. T3100 polimerindeki klor bağının absorplanan doz ile değişimi .....	56
Tablo 4.14. 3100 polimerindeki CH <sub>2</sub> gruplarının absorplanan doz ile değişimi.....	56
Tablo 4.15. T3000LL polimerindeki klor bağının pik alanının absorplanan doz ile değişimi .....	60
Tablo 4.16. T3000LL polimerindeki ikili bağın pik alanının absorplanan doz ile değişimi .....	62
Tablo 4.17. 3000LL polimerindeki CH <sub>2</sub> gruplarının absorplanan doz ile değişimi.....	62
Tablo 4.18. 40 ve 80 kGy ışınlanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin çözünürlük parametresi .....	67
Tablo 4.19. 40 ve 80 kGy ışınlanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin kay parametreleri.....	70
Tablo 4.20. Hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları ve çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlıkları .....	73
Tablo 4.21. p <sub>0</sub> /q <sub>0</sub> , D <sub>g</sub> , and D <sub>v</sub> ‘nin ECH terpolimerinin tipine bağlı olarak değişimi .....	77



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

kGy	KiloGray (Radyasyon dozu)
mGy	MiliGray (Radyasyon dozu)
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)
T	Sıcaklık
°C	Santigrad
K	Kelvin
H	Entalpi
eV	Elektrovolt
MeV	Mega elektronvolt
mA	Miliamper
$\chi$	Polimer-Çözücü Etkileşim Parametresi
$\delta$	Çözünürlük Parametresi
$\rho$	Yoğunluk
M	Moleküler Kütle
t	Zaman
$\Delta T$	Sıcaklık Değişimi
T	Sıcaklık
$M_c$	Çapraz Bağlar Arası Molekül Ağırlığı (g/mol)
$\chi$	Flory Polimer-Çözücü Etkileşim Parametresi
$\delta$	Çözünürlük Parametresi
$\rho$	Yoğunluk
M	Moleküler Kütle

### Kısaltmalar

NR	Doğal Kauçuk
CO	Epiklorohidrin Homopolimer
ECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit Kopolimer
GECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit-Allil Glisidil Eter Terpolimer
ECH	Epiklorohidrin
AGE	Allil Glisidil Eter
EO	Etilen Oksit
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofur
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
RPA	Kauçuk Proses Analizörü
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
REACH	Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması

GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
SEC	Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi
Kg	Kilogram
EB	Elektron Demeti
TMT	(Zisnet F-PT) 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin
ETU	Etilen Tiyre
XLD	apraz Bağ Yoğunluğu
BY	apraz Bağ Yoğunluğu
HMDAC	Hekzametilen Diamin Karbamat
TTCA	Tritiyosiyanrik Asit
TMPTMA	Trimetilolpropan Trimetakrilat

## 1. GİRİŞ

Polimerler, günlük yaşantımızın temelini oluşturan plastik, kauçuk, sentetik boyalar ve yapıştırıcıların temel maddesini oluşturduklarından dolayı büyük öneme sahiptirler [3]. Polimer çağı olarak adlandırılan bu dönemde günlük hayatın vazgeçilmez ürünlerini başta plastikler, kauçuklar, lifler olmak üzere polimerler oluşturmaktadır.

İkinci dünya savaşından sonra kullanımı yaygınlaşmaya başlayan demir, çelik, metal gibi malzemelerin yanında plastik kullanımı da artış göstermeye başlamıştır [4]. Bu artan yaygın kullanımın en büyük nedenleri şüphesiz, mükemmel mekanik, fiziksel, termal özelliklerin yanı sıra düşük gaz geçirgenliği ve kimyasallara karşı yüksek dayanım özellikleridir [5]. Otomobil üretiminde kullanılan plastik malzemeler yılda 12 milyon ton petrol tasarrufu sağlarken gıda ambalajlarında kullanılmaları, yiyecek kayıplarının azaltılmasında etkin rol oynamıştır.

Polimerlerin üretim ve kullanımlarıyla ilgili araştırılması gereken yönler hala vardır. Çünkü bu malzemeler kullanımları esnasında sürekli, sıcaklık, kimyasallar ve radyasyon (özellikle UV radyasyonu) gibi çevresel etmenlere maruz kalmakta bu nedenle malzemeler yıpranmakta ve etkin kullanım süreleri azalmaktadır. Bu gözlemlerle alakalı olarak daha önce yarı-katı plastik malzemeler üzerinde iyonize radyasyonun etkisini incelenmiş ve doz oranına bağlı olarak elastik modüllerinde azalmalar tespit edilmiştir [6]. Ayrıca bu çalışma açıkça göstermektedir ki, bu malzemelerin hangi şartlarda ve hangi hızlarda yıprandığının iyi analiz edilmesi, kullanım sürelerinin neye göre ve nasıl azaldığının iyi araştırılması kullanım süresinin optimum noktaya ulaştırılması için gereklidir.

Radyasyon modifikasyonunun bilinen avantajı, sıcaklıktan bağımsız, temiz ve homojen reaksiyon başlatma yeteneğidir, bu da steril bir ürüne yol açar. Radyasyon modifikasyonundan elde edilen faydalar için sonuçları etkileyen faktörlerin bilinmesi gereklidir. Radyasyonun polimerlere etkisi, polimerin türüne, moleküler yapısına ve radyasyon şartlarına bağlı olarak değişir. Bu etkilerin anlaşılması ve kontrol edilmesi, özellikle belirli uygulamalarda kullanılan polimerler için önemlidir. Bu bağlamda, özellikle epiklorohidrin (ECH) gibi monomerlerden türetilen polimerler üzerinde yapılan radyasyon kimyası çalışmalarının incelenmeli için ve iyonlaştırıcı radyasyonun monomerler üzerindeki etkileri araştırılmalıdır.

Polimerlerin radyasyon teknolojisi kullanılarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişikliklere, iyileştirmelere sebep olabileceğinin keşfinden sonra, radyasyon teknolojisinin polimerler üzerindeki etkileri uzun yıllar önce araştırılmaya başlanmıştır. Bu araştırmaların başında epiklorohidrin polimeri gibi klorlu bir polimer olan PVC (Polivinil klorür) gelmektedir. PVC alanında çalışması ile 1993 yılında A. Miller'in tamamladığı [7] polivinil klorür yapısının  $-CH_2CH(Cl)-$ , yüksek enerjili elektronlarla radyasyona maruz bırakılması çalışması bu alanda yapılan ilk çalışmalar arasındadır. HCl için radyasyon verimleri sıcaklığa bağlı olarak belirlenmiştir. Vakum ve havada yapılan sonraki radyasyon (post radiation) sonrası değişiklikler, elektron paramanyetik rezonans ve renk gözlemi yoluyla ölçülmüştür. PVC için gözlemlenen radyasyon ve radyasyon sonrası etkiler, radyasyonla başlatılan bir serbest radikal, zincir dehidroklorinasyon reaksiyonu olarak açıklanmıştır. PVC alanında yapılan çalışmalardan diğeri, Luther ve Linksy'nin [8] şeffaf PVC bileşenlerinin, gama radyasyonuna maruz kaldıklarında ve sonrasında sararma ve kararmaya gösterdikleri eğilimin ve gama ışınlanması kararlılığının iyileştirilmesidir. Çeşitli içerikler (reçineler, plastikleştiriciler, stabilizatörler ve antioksidanlar) taranarak, elde edilen formülasyon belirlenmiş ve deneyler yapılmıştır. İyileştirmenin kriteri olarak, gama ışınına maruz kalmış bir örnek ile aynı özelliklere sahip, gama ışınına maruz kalmamış bir örnek arasındaki renk değişimi belirlenmiştir. Böylece, gama ışınlanmasına karşı kararlı formülasyon serileri oluşturulmuş ve bu formülasyonlar, gama ışınına maruz kaldıktan sonra renk kararlılığında iyileşme göstermiştir. Yine PVC alanında Wang ve Nagy'nin yapmış olduğu çalışmada [9] Polivinil klorür (PVC), gama ( $\gamma$ ) ışınına maruz kaldığında belirgin bir bozunma eğiliminde olmasından dolayı, PVC'nin gama ışını kararlılığını artırmak için yapılan önemli bir derleme çalışmasıdır. Özellikle de tıbbi uygulamalarda kullanılan PVC esaslı malzemelerin renk kararlılığını iyileştirmeye odaklanarak bilgiler sunulmuştur. PVC reçinelerinin içsel kararlılığını arttırarak ve PVC polimerine katkı maddeleri ekleyerek PVC'nin gama radyasyon stabilitesinin arttırılabileceği bilgilerine ulaşılmıştır. Facio vd. tamamladığı çalışmada [10] farklı doz hızlarında gama ışınına maruz kalan PVC formülasyonlarının termal stabilitesi incelenmiştir. Farklı stabilizatör sistemleri (Ca/Zn stearatları ve dibazik kurşun ftalat) ile formüle edilmiş polivinil klorür (PVC), iki farklı doz hızında ışınlanarak termal kararlılıklarındaki etkilerin değerlendirilmesi amacıyla incelenmiştir. TGA değerlendirmeleri, ışınlanmış kurşun formülasyonlarında artan ısıtma hızı ile HCl salınımı için sıcaklığın yükseldiğini ve ayrıca degradasyona karşı daha yüksek direnç gösterdiğini belirtmiştir; ancak, aktivasyon enerjileri hesaplandıktan sonra

ışınlanmış Ca/Zn formülasyonlarının daha stabil olduğu görülmüştür. Numune yüksek doz hızında ışımlandığında, aktivasyon enerjisi değerleri kurşun formülasyonunda elde edilenlere çok benzer olduğu sonucuna varılmıştır. PVC alanında Garcia ve ark. [11] tamamladığı bir diğer çalışmada ise rijit PVC'nin termal özelliklerini iyileştirmek için iyonlaştırıcı radyasyon ile çapraz bağlanma araştırılmıştır. İri taneli PVC formülasyonları, TMPTMA (Trimetilolpropan trimetakrilat) gibi bir çapraz bağlama ajanı eklenmiş ve kalay ile termal olarak stabilize edilmiş Ca/Zn katkı maddeleri içeren şekilde, gama ışınları veya elektron demetleri ile ışılandıktan sonra mekanik özelliklerinde önemli bir iyileşme gösterdiği sonucu paylaşılmıştır. Bu durumun, çapraz bağlama ajanı aracılığıyla polimer zinciri içindeki birbirine nüfuz eden ağların oluşumundan kaynaklandığı sonucu paylaşılmıştır. Formülasyonlarda kullanılan termal katkı maddeleri arasındaki farkların, temel olarak Ca/Zn sisteminin işleme adımında PVC'yi istikrarlı bir şekilde stabilize etme yeteneğinin daha düşük olmasından kaynaklanmakta olduğu da paylaşılan veriler arasındadır.

Polikloropen alanında ise, Hill ve ark. [12] tarafından yapılan çalışmada gama radyasyonuna maruz bırakılan örnekler ile çalışma yürütülmüştür. Polikloropen, iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakıldığında başlıca reaksiyonun C-Cl bağının kırılması olduğu ve bu kırılmanın ana reaksiyonu sırasında oluşan alkil radikalın, bir hidrojen transfer reaksiyonuna girdiği ve polibütadiende gözlemlendiği gibi bir allilik radikal oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır. Polikloroprenin çapraz bağlanma radyasyon verimleri, <sup>13</sup>C NMR spektrumlarından doğrudan ölçülmüştür. NMR verilerinden elde edilen sonuçlara göre, çözünür fraksiyonlar, şişme oranları ve NMR değerleri bütadien ile karşılaştırıldığında, polikloroprende oluşan çapraz bağların rastgele bir uzaysal dağılıma sahip olduğu ve polibütadienin aksine kinetik bir zincir reaksiyonu tarafından oluşturulmadığı anlaşılmıştır.

Polietilenoksit alanında Jurkin ve ark. yapmış olduğu çalışmada [13] polietilen oksitin (PEO), örnek molekül kütlesi ve formunu dikkate alarak, gama ışınlama koşulları (toplam doz, atmosfer) ile birlikte incelenmiş ve bu etkileşimlerin termal ve kristalin özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Katı haldeki PEO'nun ve oksijenin varlığında ışınlanan örneklerde, özellikle PEO tozlarında, büyük bir yüzeyin havayla temas etmesinden kaynaklanan, 200 kGy'ye kadar olan dozlarda eş zamanlı çapraz bağlanma yerine zincir kırılmasının baskın olduğu gözlenmiştir. Katı örneklerde kristalite derecesi ve kristalin boyutu, dozla birlikte 50 kGy'ye kadar artmıştır, bu durum muhtemelen sadece amorf

fazın kısmi kristallenmesi değil, aynı zamanda kırılmış moleküllerinin yeniden kristallenmesinden kaynaklanmış olabileceği belirtilmiştir. PEO'nun sulu çözeltisinin inert bir atmosferde ışınlanması, mekanik özelliklerini korurken daha düşük kristalinlik derecesi ve faz dönüşüm sıcaklıklarına sahip örnek elde etmek için en uygun yöntem olarak belirlenmiştir. Güven ve Savaş'ın tamamladığı çalışmada [14] radyasyon ile sentezlenen polietilen oksit hidrojenlerin jel oluşumu, şişme ve su buharı geçirgenliği davranışı incelenmiştir. PEO, Polivinilprolidon (PVP) ve Polivinil Alkol (PVA), bazlı hidrojenler, ilgili sulu çözeltilerinin radyasyonla oluşturulan çapraz bağlanmasıyla ticari olarak üretilmektedir. Bu çalışmada, çok düşük dozlu ışınlamalarının PEO hidrojenlerinde jel oluşumu, şişme ve su buharı geçirgenliği üzerinde istenmeyen etkilere neden olup olmadığı incelenmiş, pansuman malzemesi olarak kullanıldıklarında, elastikiyetlerini koruyan bir malzeme elde edilmek için çalışılmıştır. Çalışma neticesinde, doz hızının, bu jellerin nihai özellikleri üzerinde önemli bir rol oynadığı, uygun bir derecede jel oluştursalar bile çapraz bağ yoğunluğunun kontrolü, bu jellerin genel performansı üzerinde önemli sonuçlara sahip olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Verilen toplam doz, maksimum jel oluşumu için gerekli dozu aşmaması gerektiği aksi takdirde ek dozların jel içeriğini azaltabileceği ve çapraz bağ yoğunluğu, gevşek çapraz bağlı yapılarından su kayıplarının oluşabileceği sonuçlarına varılmıştır. Yine polietilen oksit konusunda Ulanski ve arkadaşları tarafından [15] sulu çözeltilerde polietilen oksit çalışmaları yürütülmüştür. Hidroksil radikalleri, oksijensizleştirilmiş sulu çözeltide polietilen oksit (PEO) moleküllerinde ışınlama sonucunda oluşan makroradikallerin başlıcalarından olmuştur. PEO'nun seyreltilmiş sulu çözeltisi iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakıldığında, su radyolizinin reaktif ürünleri oluşmuş olduğu, ışınlamanın makromoleküller üzerindeki doğrudan etkisinin ihmal edilebilir olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Nedkov ve arkadaşları tarafından [16] tamamlanan çalışmada ise gama ışınlanmasıyla elde edilen poli(etilen oksit) hidrojenlerin yapısı incelenmiştir. Çalışmada gama ışınına maruz bırakılmış örnekleri şişirme yoluyla ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen oksit (UHMWPEO) hidrojenler elde edilmiştir. Şişirme ve kurutma sonrası kristal yapı ve jel hücre yapısı incelenmiştir. Kurutulmuş örneklerin yapı ve özellikleri üzerindeki absorblanan doz değerinin etkisi optik ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Sol-fraksiyon suda çözünmüş ve kuruduktan sonra doz arttıkça artan miktarlarda tercih edilen sferülitlere dönüşen dendritik bir yapı oluşturmuş, suda çözünmeyen mikro ağlar, 10 Mrad'den yüksek dozlarda suya dağılmış ve mikro jel oluşturmuştur. Kuruduktan sonra hekzagonal formları tercih eden bir kristalleşme göstermiş ve miktarları doz arttıkça

artmıştır. Makro ağlar ise, su içinde şişmiş ve bir makro jel hücre yapısı oluşturmuştur. Makro jel kurutulduktan sonra kristalleşerek sferolit duvarlar oluşturmuş, doz arttıkça, gözenek boyutları ile kuru jel hacminin azaldığı bulguları paylaşılmıştır.

Allil glisidil eter konusu üzerinde Güven ve Şolpan'ın [17] tamamladığı çalışmada Gamma ışınlarıyla başlatılan allyl glicidyl eter (AGE) homopolimerizasyonu ve AGE'nin akrilonitril (AN) ve metil metakrilat (MMA) ile kopolimerizasyonu incelenmiş, elde edilen homopolimerlerin ve kopolimerlerin termal karakterizasyonu tamamlanmıştır. Yine allil glisidil eter için Kim ve ark. [18] tarafından Kaprolakton ve alil glisidil eterden oluşan ve elektron ışını ışınlaması ile çapraz bağlı olan kopolimerlerin yapı-özellik davranışları incelenmiştir. Semikristalin kopolimerler olan kaprolakton ve alil glisidil eter (CL-AGE), elektron ışını ışınlaması ile hem kristal erime noktasının üzerinde hem de altında çeşitli sıcaklıklarda çapraz bağlanmıştır. Işınlama dozu 40 MRad'a kadar arttıkça jel yüzdesi artmakta ve erime noktasının üzerinde ışınladığında, erime noktasının altında ışınladığında karşılaştırıldığında biraz daha yüksek değerlere sahip olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, EB-ışınlı CL-AGE kopolimerlerinin nihai katı durum özelliklerinin, EB ışınlama sürecinin gerçekleştiği sırada malzemenin morfolojik durumuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Yukarıda ayrıntılarıyla verildiği gibi ECH yapısı ile benzerlik gösteren klorlu polimerler olan PVC ve kloropen, EO ve AGE monomerinden elde edilen polimerler üzerine yapılan çalışmalar literatürde mevcut olmasına karşın, bu monomerlerin bileşiminden oluşan bir polimer için yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Bu amaçla, bu tez çalışmasında farklı oranlarda epiklorohidrin, etilen oksit ve allilglisidil eter kullanılarak hazırlanmış olan epiklorohidrin polimerlerinin radyasyon kimyasının aydınlatılmasına çalışılmıştır. Bu amaçla önce ECH terpolimerlerinin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle tam bir karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra iyonlaştırıcı elektron demetleri ile etkileştirilen ticari kodu T3100, T3000LL, T3108 ve T3102 kodlu terpolimerlerinin radyasyonla etkileşimi ve radyasyonun bu polimerlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine zincir yapısına olan etkileri incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Radyasyon Nedir

Radyasyon, atom çekirdeğin kararsız durumdan kararlı duruma geçerken açığa çıkan enerjisini elektromanyetik dalga veya parçacık biçiminde çevreye aktarmasıdır. Bu enerji, parçacıklar ( $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta^+$  veya  $n$ ) ve elektromanyetik dalgalar (foton denilen kütlesi bulunmayan enerji paketçikleri) aracılığıyla taşınır [19].

Radyoaktivite ise fazla enerjiye sahip atom çekirdeklerinin fazla enerjilerini radyasyon yayımlayarak bırakması olayına denir. Bu olaya radyoaktif bozunma ismi de verilebilir. Antoine Henri Becquerel 1852 yılında Paris'te fosforlu maddelerin ışık saçmalarının nedenleri üzerine çalışmalar yaparken, kullandığı fotografik levhaların sadece uranyum tuzu tarafından siyahlaştırılması ile radyoaktiviteyi keşfetmiştir [20]. Radyoaktif bozunma bir süreçtir ve radyoaktif bir maddenin başlangıçtaki aktivitesinin yarıya inmesi için geçen süreye yarılanma ömrü denir. Yarılanma ömrü radyoaktif aktivitenin azalmasını tanımladığı için önemlidir. Örneğin, Uranyum-238 4,5 milyar yıllık bir yarı ömre sahipken, Uranyum-234, 245500 yılda yarılanır.

Polimerik maddeler, genellikle plastikler ve elastomerler (kauçuk) gibi yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşikler olup, radyasyona çeşitli şekillerde tepki gösterirler. Uzun süreler boyunca açık havada maruz bırakıldıklarında, güneş ışığından gelen UV radyasyonu tarafından yavaşça yok edilebilirler ve özelliklerinde değişiklikler olabilir. Diğer yandan, insan yapımı UV radyasyonu aslında polimerleri monomerlerden (polimerlerin düşük moleküler ağırlıklı yapı taşları) veya oligomerlerden (esasen çok düşük moleküler ağırlıklı polimerler) üretmek için kullanılır. İyonlaştırıcı radyasyon ( $\gamma$ -ışınları ve yüksek enerjili elektronlar) daha da çok yönlüdür; monomerik ve oligomerik sıvıları katıya dönüştürme yeteneğine ek olarak, katı polimerlerin özelliklerinde önemli değişiklikler yapabilir.

Radyasyon farklı şekillerde uyarılmış atomlar tarafından yayınlanmaktadır. Bu yayınlanma doğal olabileceği gibi yapay da olabilir. Radyasyonun tanımlanmasında üç ana değişken bulunmaktadır. Bunlar sonraki üç başlıkta verilmiştir.



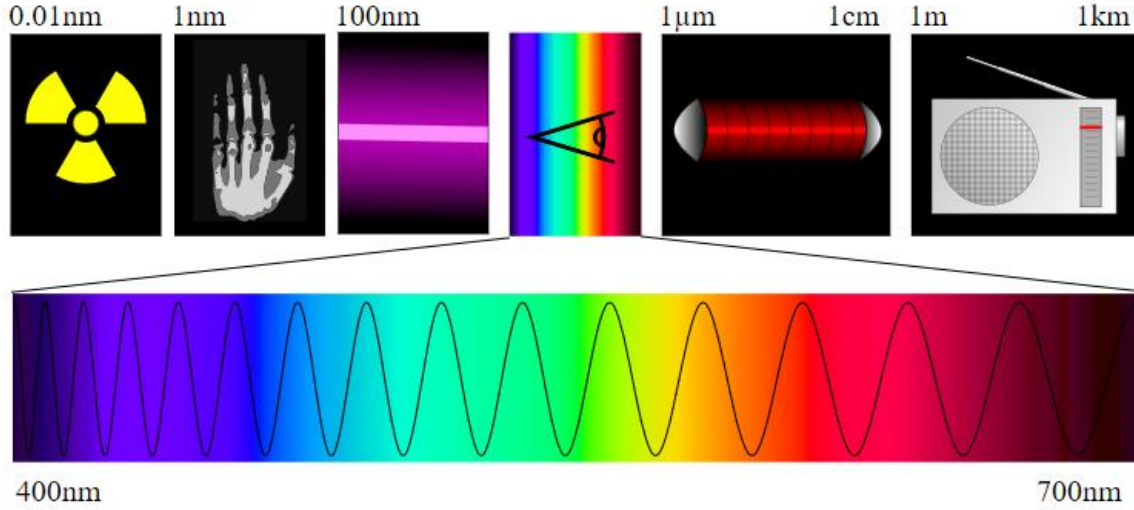
### 2.1.1. Radyasyon Enerjisi

Radyasyon enerji açısından iki şekilde sınıflandırılır. Birincisi, alfa, beta, gama ve X ışınları gibi etkileştiği atomdan elektron koparabilen ışıma türleridir. Yüksek enerjili radyasyon olarak da bilinir. İkincisi ise, radyo dalgaları, görünür ışık, kızılötesi ışık, mikrodalgalar gibi düşük enerjili ışıma türleridir. Bu ışımaların enerjisi düşük olduğu için etkileşime girdiği atomları iyonize edemezler.

### 2.1.2. Radyasyon Türleri

Radyasyon türlerini iki ana başlık altında sınıflandırmak mümkündür [21].

- a. İyonlaştırıcı Radyasyon: Çarptığı maddede yüklü parçacıklar (iyonlar) oluşturabilen radyasyon demektir. İyon meydana gelmesi yani iyonizasyon olayı herhangi bir maddede meydana gelebileceği gibi insanlar dahil tüm canlılarda da oluşabilir. İyonlaştırıcı radyasyon:
  - Alfa parçacıkları,
  - Beta parçacıkları,
  - Nötron parçacıkları,
  - X ışınları,
  - Gama ışınlarından oluşur.
- b. İyonlaştırıcı Olmayan (Elektromanyetik) Radyasyon: Etkileştiği maddede herhangi bir iyon oluşturmayan radyasyon demektir. Bu radyasyon türü:
  - Radyo dalgaları,
  - Mikro dalgalar,
  - Kızıl ve Mor Ötesi ışıklar
  - Görünür ışıktan oluşur.



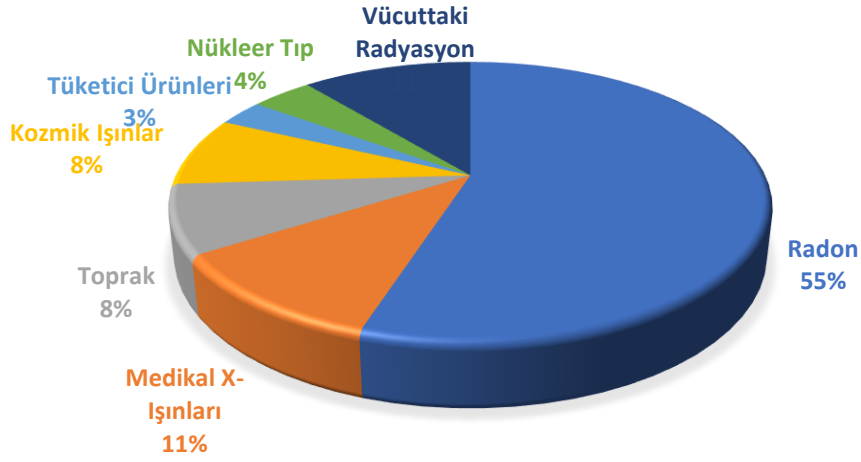
Şekil 2.1. Elektromanyetik Spektrumun Gösterimi

Şekil 2.1’de belirtilen elektromanyetik spektrum, evrendeki tüm elektromanyetik radyasyonu içeren bir ölçektir. Bu radyasyon, dalga boyu ve frekans gibi çeşitli özelliklerle tanımlanır. Dalga boyu, ışığın bir dalgaının tepesinden diğerine olan mesafesidir. Frekans, ışığın bir saniyede dalgalanma sayısıdır. Elektromanyetik spektrum, dalga boyuna göre sınıflandırılır ve dalga boyu, soldan sağa doğru artar.

### 2.1.3. Radyasyon Kaynağı

Evrenden yayımlanan kozmik ışınlar, evrendeki tüm varlıklara her daim etki ederek, iç içe yaşanmasını zorunlu kılmıştır. Fakat bu doğal olarak gerçekleşen kozmik ışınlar ek olarak evrendeki tüm varlıklar, yapay radyasyon türlerine de her geçen gün daha fazla maruz kalmaya başlamıştır. Bunun yanı sıra, tıpta teşhis amacı ile, nükleer reaktörlerde ve çeşitli akademik/araştırma çalışmalarında faydalı amaçlar doğrultusunda da kullanılmaktadır.

Evrende radyasyonun birincil kaynağı doğal radyoaktif maddelerdir. Atom numarası 83’ten büyük tüm elementler radyoaktiftir [22]. Günümüzde radyasyonun ikinci kaynağı ise yapay radyoaktif maddelerdir. Günümüzde doğal veya yapay radyoaktif maddeler, tıpta teşhis amacı ile, nükleer reaktörlerde ve çeşitli akademik/araştırma çalışmalarında faydalı amaçlar doğrultusunda kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. Radyasyon Kaynakları [23]

## 2.2. İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon

İyonlaştırıcı olmayan radyasyon ile taşınan enerji, atomdan elektron koparmak için yeterli olmadığı için iyonlaşmaya neden olamaz. Bu radyasyon çeşidine literatürde elektromanyetik radyasyon ismi de verilir.

Yakın ultraviyole ışınlar, görünür ışık, kızılötesi, mikrodalga, radyo dalgaları iyonlaştırıcı olmayan radyasyona örneklerdir.

Tablo 2.1. İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon Çeşitleri [24]

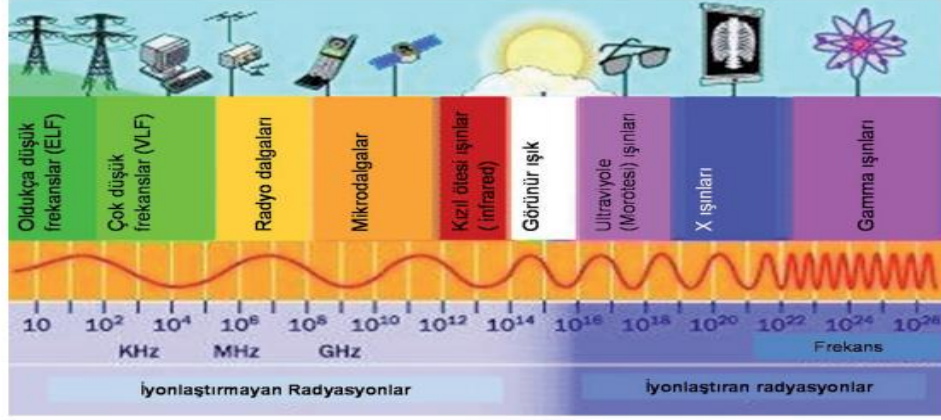
İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon Çeşitleri	Kaynak	Dalga Boyu	Frekans
UVA	Siyah ışık, Güneş ışığı	318–400 nm	750–950 THz
Görülebilir Işık	Güneş ışığı, Ateş, LED, Ampul, Lazerler	400–780 nm	385–750 THz
IR-A	Güneş ışığı, Termal Radyasyon, Ampul, Lazerler, Uzaktan Kontrol	780 nm–1,4 $\mu$ m	215–385 THz
IR-B	Güneş ışığı, termal radyasyon, Ampul, Lazerler	1,4–3 $\mu$ m	100–215 THz
IR-C	Güneş ışığı, termal radyasyon, ampul, Dalga boyu uzun olan lazerler	3 $\mu$ m–1 mm	300 GHz–100 THz

<b>Mikrodalga</b>	PCS telefonlar, mobil telefonlar, mikrodalga fırınlar, kablosuz telefonlar, havalimanları milimetre tarayıcıları, hareket sensörleri, uzun mesafeli telekomünikasyon, radar, Wi-Fi	1 mm–33 cm	1–300 GHz
<b>Radyo-frekans radyasyonu</b>	Mobil telefonlar, televizyon, FM, AM, kısa dalga, kablosuz telefonlar	33 cm–3 km	100 kHz–1 GHz
<b>Düşük Frekans RF</b>	Güçlü çizgiler	>3 km	<100 kHz
<b>Durgun Alan</b>	Güçlü manyetikler, MRI	Sonsuz	0 Hz (Teknik olarak statik alanlar radyasyon değildir)

### 2.3. İyonlaştırıcı Radyasyon

İyonlaştırıcı radyasyon terimi, etkileştiği atomdan elektron kopararak onu iyonlaştırabilecek kadar güçlü enerji taşıyan radyasyonu tanımlamaktadır. Gama ışınları, X-ışınları, elektromanyetik spektrumun yüksek enerji ultraviyole kısmını içeren ışınlar ve alfa, beta ve nötron tanecikleri iyonlaştırıcı radyasyonu oluştur [21]. Bu tür radyasyon, ışınlanmış malzeme içindeki atomları ve molekülleri iyonize ederek çeşitli değişikliklere yol açabilir.

İyonlaştırıcı radyasyon, elektronları hava, su ve canlı doku içeren malzemelerin atomlarından ve moleküllerinden uzaklaştırarak etki eden bir enerji şeklidir. İyonlaştırıcı radyasyon bu malzemelerden geçebilir. İyonlaştırıcı radyasyon, aşağıdaki şekilde de (Şekil 2.3) görülebileceği üzere elektromanyetik spektrumun sağ tarafındadır [25].



Şekil 2.3. Elektromanyetik Spektrum

Başlıca iyonlaştırıcı radyasyonlar, yüksek enerji yüklü parçacıklar (elektronlar, protonlar, döteronlar vb.), radyoaktif çekirdeklerden gelen radyasyon ( $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  ışınları) ve kısa dalga boylu elektromanyetik radyasyonlardır (250Å dalga boyundan az ve  $E > 50$  eV olan X ışınları) [26].

Bu tez çalışması kapsamında çalışması yürütülen P(ECH-co-EO-co-AGE), (GECO), polimer örnekleri EB Radyasyon (Electron Beam Radiation) altında ışımaya maruz bırakılmıştır. EB radyasyonu, Elektron Işını (demeti) Radyasyonu anlamına gelir. Malzemeleri ışınlamak için yüksek enerjili elektronları kullanan bir tür iyonlaştırıcı radyasyondur. Elektron radyasyonu çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve hassas kontrol ve minimum aktivite etkisi gibi bazı belirgin avantajlara sahiptir [27]. Ayrıca EB ile ışınlama elektrik enerjisinin temiz ve verimli bir şekilde kullanılmasını da temsil eder.

Elektron ışını ışınlaması ile işlenen polimerik malzemelerin en büyük grubunu plastikler oluşturmaktadır. Poliolefinlerin, PVC'nin, poliesterlerin, poliüretanların ve fiber takviyeli kompozitlerin çapraz bağlanması için yaygın bir uygulamadır. Elektron ışını radyasyon kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

**Sterilizasyon:** EB radyasyonu tıbbi cihazları, ilaçları ve çeşitli sağlık ürünlerini sterilize etmek için kullanılır. Mikroorganizmaları ve patojenleri öldürmek için etkili bir yöntemdir.

**Polimer Modifikasyonu:** Çapraz bağlanmayı, polimerizasyonu ve diğer kimyasal modifikasyonları tetiklemek için polimerlere elektron ışını radyasyonu uygulanır. Bu, malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini geliştirebilir.

**Gıda ve Tarım:** EB radyasyonu gıdaların korunması, çabuk bozulan ürünlerin raf ömrünün uzatılması ve zararlıların kontrol altına alınması için kullanılır. Ayrıca depolanan ürünlerde kimyasal fumigantlara (gaz halindeki pestisitler) olan ihtiyacı da azaltabilir.

**Mürekkep Kürleme:** Baskı endüstrisinde, EB radyasyonu mürekkepleri ve kaplamaları hızlı ve verimli bir şekilde kürlemek için kullanılır.

**Malzeme Testi:** Elektron ışını radyasyonu, endüstriyel bileşenlerdeki kusurları veya çatlakları tespit etmek gibi malzemelerin tahribatsız testlerinde kullanılır.

Elektron ışınımı radyasyon metodunun kullanılmasının birtakım avantajları mevcuttur. Bunlar, Hassas doz kontrolü sayesinde elektron ışınli makineler dozaj ve penetrasyon derinliği üzerinde hassas kontrol sunar. Çevre dostu olması, EB radyasyonunun artık radyoaktif madde veya kimyasal kalıntı bırakmamasını sağlar, bu da onu çevre dostu bir seçim haline getirir. Elektron demetleri ile ışınlama hızlı bir işlemdir ve bu da onu yüksek verimli endüstriyel uygulamalar için uygun kılar. Isı üretimi, diğer bazı radyasyon kaynaklarının aksine, ışınlama işlemi sırasında ısı üretmez.

### 2.3.1. İyonlaştırıcı Radyasyon Terimleri ve Doz Birimleri

İyonlaştırıcı radyasyonun ölçümü özel cihazlar yardımıyla yapılabilir. Radyasyonu ölçmek için kullanılan ifadeler ve birimler aşağıdaki şekildedir.

**Aktivite:** Bir radyoaktif izotopun birim zaman içinde parçalanma miktarını gösterir. Parçalanmanın boyutu olmadığı için aktivite saniye başına ölçülür ve birimi SI sisteminde Becquerel (Bq)'dir. Eski birimi Cuire (Ci)'dir. Bu iki birim arasındaki bağıntı aşağıdaki şekildedir.

$$1Ci = 3,7 \times 10^{10} Bq \quad 2.1$$

**Işınlama:** Uluslararası kabul edilen ilk ışınlama birimi Röntgendir ve R ile gösterilir. SI birim sisteminde ışınlamanın birimi coulomb/kg'dır ve bu iki birim arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir.

$$1R = 2,58 \times 10^{-4} \text{ coulomb/kg} \quad 2.2$$

Işınlamada kullanılan düzeneklerin kesikli ve sürekli çalışan tipleri bulunmaktadır.

**Soğurulmuş Doz Birimi:** Materyalin birim kütlesinde depo edilen enerjinin ölçüsüdür. Soğurulmuş dozun eski birimi rad iken SI birim sisteminde birimi Gray (Gy)'dir. Dönüşümü aşağıdaki gibidir.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ Joule/kg} \quad 2.3$$

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ Rad} \quad 2.4$$

**Eşdeğer Doz Birimi:** İyonlaştırıcı radyasyonların biyolojik maddeler üzerindeki etkisinin incelenmesi ve belirlenmesi amacıyla kullanılır. Eşdeğer dozun eski birimi REM (Roentgen Equivalent Man), SI birim sisteminde ise Sievert (Sv)'dir. Bu iki birim arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir.

$$1 \text{ Sv} = 100 \text{ Rem} \quad 2.5$$

**Etkin Doz Eşdeğeri:** Vücutta birden fazla dokunun iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalması halinde, oluşan etkilerden toplam zararlı etki bulunabilir. Buna etkin doz denir.

**Yüklenen Etkin Doz Eşdeğeri:** Vücuda alınmasından itibaren 50 yıl süresince kişinin radyoaktif maddeden alabileceği etkin doz eşdeğeridir [28].

**Dozimetre:** Dozimetre, maruz kalmayı, soğurulan veya eşdeğer dozu, iyonlaştırıcı radyasyon ile ilgili büyüklükleri ölçen veya hesaplayan cihazlardır [29].

**Radyasyon Dozu:** Radyasyon ile ışınlanan bir maddede bu ışınlama neticesinde ne kadar enerjinin soğurulduğunun bir ölçüdür.

#### 2.4. Epiklorohidrin Esaslı Polimerler ve Özellikleri

E. J. Vandenberg, 1957'de epoksilerin, organometalik katalizörlerin varlığında yüksek moleküler ağırlıklı polimerler verdiğini keşfetmiştir [30]. Bu çalışma sonucunda

geliştirilen ticari açıdan önemli elastomerler, poliepiklorohidrin (CO), epiklorohidrin-etilen oksit kopolimer (ECO) ve epiklorohidrin-etilen oksit-alil glisidil eter (GECO) terpolimerdir. Epiklorohidrin esaslı polimerler 1989 yılı itibariyle Zeon Chemicals firması tarafından Hidrin (Hydrin) ticari ismi ile üretilmeye başlanmıştır.

Tablo 2.2. Bazı epiklorohidrin polimerleri ve kimyasal özellikleri [31]

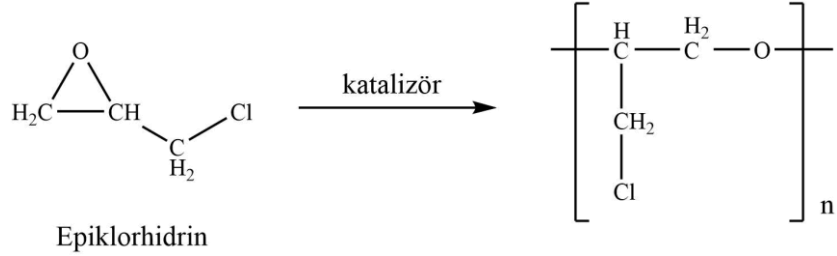
Polimer Kodu	ECH, % Ağ.	Klor, % Ağ.	Etilen Oksit, % Ağ.	Allil Glisidil Eter, % Ağ.	Özgül Ağırlık	ML 100°C'de Mooney	T <sub>g</sub> °C
CO	100	38	0	0	1.36	40-80	-22
ECO	68	26	32	0	1.27	40-130	-40
GECO	65-76	24-29	13-31	3-11	1.27	50-100	-38

Poliepiklorohidrin içeren elastomerler, doğal kauçuğun istenen belirli dinamik özelliklerini yakıtlara ve yağlara karşı yüksek kimyasal direncini birleştirerek mükemmel bir özellik dengesi sunar. Doymuş ana zincir ve klor gruplarının sağladığı yağ, yakıt, ısı, düşük sıcaklıkta esneklik, geniş sıcaklık aralığındaki (-40 °C ile 125 °C arası) ısı direnci ve oksidasyon direnci gibi temel özelliklerin kombinasyonu, düşük geçirgenlik ile birleştiğinde, poliepiklorohidrin otomotiv uygulamaları için çok yararlı bir elastomer yapmıştır. Spesifik uygulamalar arasında yakıt hortumları, emisyon boruları, hava kanalları, contalar ve diyaframlar bulunur. Bu elastomerler ayrıca petrol sahası ve rafineri contaları ve basınç toplayıcı balonlar gibi belirli mekanik eşya uygulamalarında da çok faydalıdır [31], [32].

Bilindiği gibi polimer sentezi için bir veya birden fazla monomer kullanılabilir. Bu durumda elde edilen polimerlerin isimlendirilmesi de farklı olacaktır. Zincir boyunca tek bir kimyasal yapı yer alırsa homopolimer, iki farklı monomerden elde edilmiş bir polimer ise kopolimer ve üç farklı monomer kullanılmış ise terpolimer diye isimlendirilir. Ticari adı Hidrin olan epiklorohidrin esaslı kauçuğun üreticilerinden birisi olan Zeon firması tarafından üç farklı tipde üretilmektedir CO, ECO ve GECO. CO, epiklorohidrin'in homopolimeridir. ECO, epiklorohidrin'in etilen oksit ile kopolimeridir. GECO ise epiklorohidrin'in etilen oksit ve allil glisidil eter ile hazırlanan ter polimeridir. Bu elastomerler butil ve kloropren kauçuğuna alternatif olarak geliştirilen ve özelliklerinden dolayı son yıllarda kullanım alanı giderek artan epiklorohidrin (ECH) esaslı kauçuklardır [32].



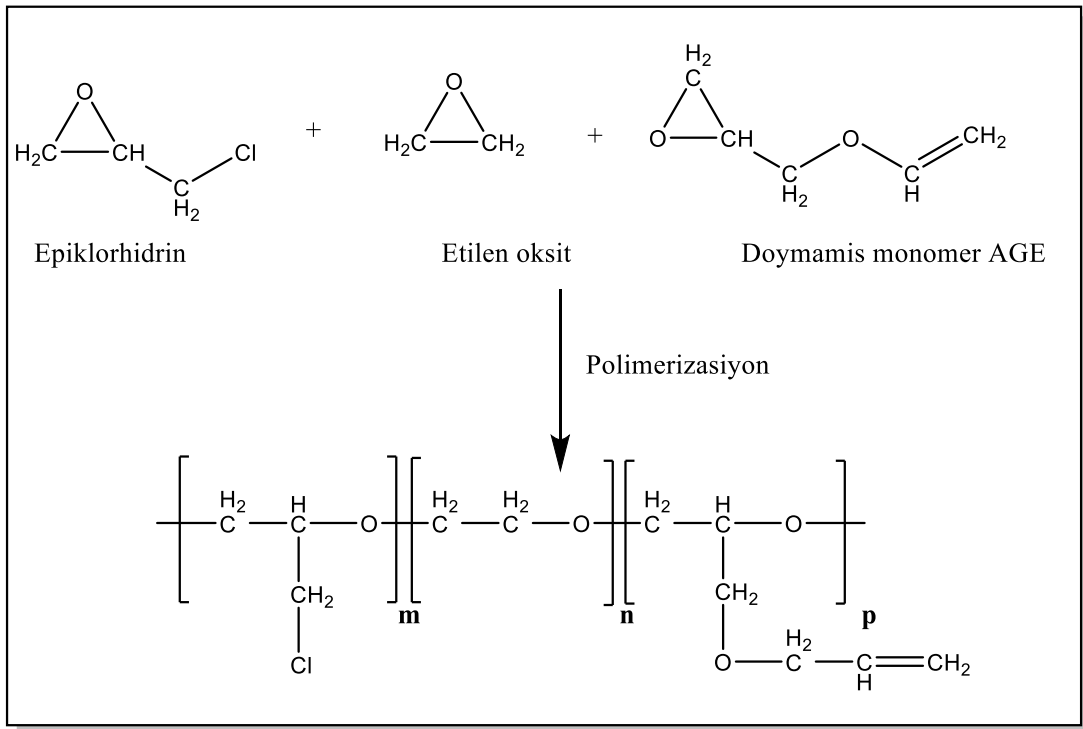
Epiklorohidrin çözelti polimerizasyonu ile elde edilir [33]. Poliepioklorohidrin, epiklorohidrin (ECH), etilen oksit (EO) ve AGE baz monomerlerine sahip alüminyum bazlı katalizörler kullanılarak sürekli çözelti polimerizasyonu işlemiyle üretilir. ECH esaslı homo, *ko* ve ter polimerlerin sentez mekanizması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.4. Epiklorohidrin homopolimeri (CO) [34]

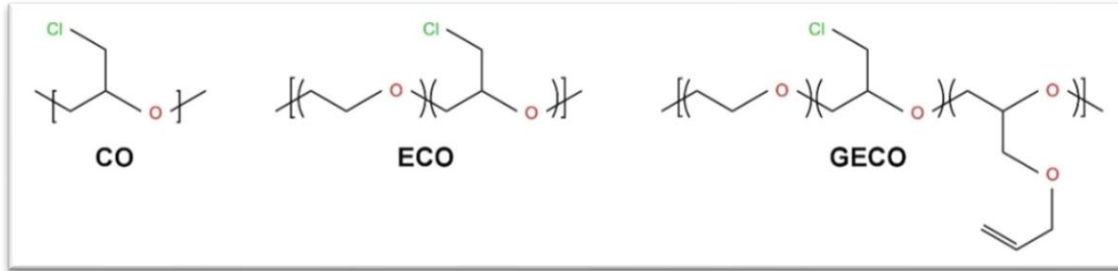


Şekil 2.5. Epiklorohidrin *ko*polimeri (ECO) [34]



Şekil 2.6. Epiklorohidrin terpolimeri (GECO) [34]

Epiklorohidrin homo, *ko* ve ter polimerlerin kimyasal yapıları ve bu polimerlerin ASTM D1418'e göre isimlendirilmesi Tablo 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Epiklorohidrin homo *ko* ve ter polimerlerin yapıları [35]

Tablo 2.3. Hidrin Polimerlerinin ASTM D1418 gösterimleri [36]

Epiklorohidrin homopolimer (ECH)	CO
Epiklorohidrin kopolimer/etilenoksit (ECH/EO)	ECO
Epiklorohidrin terpolimer/etilenoksit/allil glisidil eter (ECH/EO/AGE)	GECO

Hidrin homopolimeri (CO), gazlara ve havaya karşı üstün geçirgenlik direnci gösterirken, kopolimer (ECO) ve terpolimer (GECO) ürünleri doğası gereği statik-yayıcıdır. GECO, lazer yazıcılarda şarj ve geliştirici ruloları için mükemmel bir adaydır. Aşağıda epiklorohidrin polimer tipleri ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.4. ECH polimer Tipleri ve Özellikleri [32]

Ürün Sınıfı	Mooney Vizkozitesi	Özgül Ağırlık	T <sub>g</sub> (°C)	Özgün Özellikleri-Uygulamaları
<b>H Sınıfı (H45-H55-H65-H1100)</b>	40-70	1.37	-21	Helyum, hidrojen, azot, hava ve karbondioksit'e karşı olağanüstü geçirgenlik direnci sağlar.
<b>C Sınıfı (C2000-C2000M-C2000L-C2000LL-C2000XL)</b>	40-102	1.28	-41	Yakıt pompası diyaframları, hortum, kaplamalı kumaşlar ve titreşim montajlarında kullanılır. Ayrıca plastiklere antistatik özellikler verir.
<b>T3105</b>	70-80	1.29	-41	Yüksek ECH ve AGE içeriklerinde ozon direnci yüksektir.

<b>T3108</b>	40-54	1.23	-48	Daha düşük hacim direnci sağlayan en yüksek EO içerikli polimerdir. Elektrostatik dağılım uygulamaları için tasarlanmıştır.
<b>T3102</b>	80-100	1.31	-38	Gelişmiş ısı ve ozon direnci için en yüksek ECH içeriğine sahip terpolimerdir.
<b>T3100</b>	63-77	1.31	-36	Gelişmiş kür derecesi ve ozon direnci için en yüksek AGE içeriğine sahip terpolimerdir.
<b>T3000LL</b>	50-64	1.28	-43	ECH/EO/AGE terpolimeri kükürt ile kürleştirilebilir ve diğer tüm elastomerler ile karıştırılabilir.

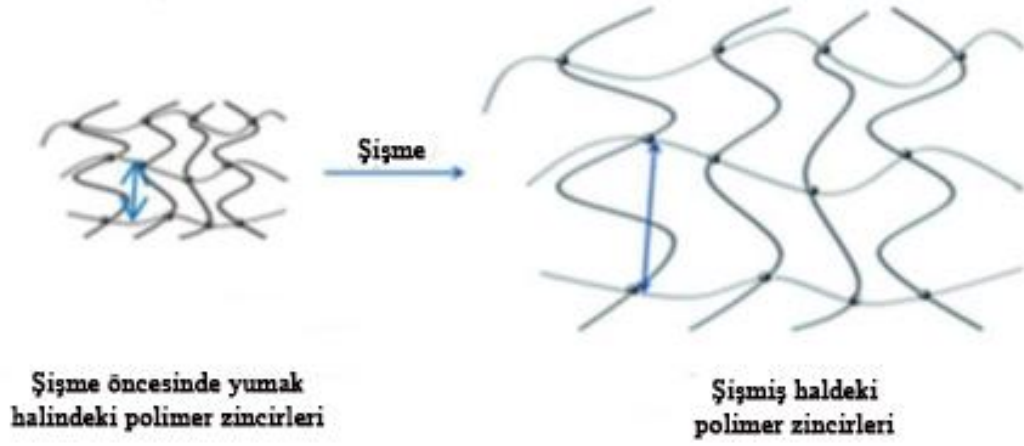
## 2.5. İyonlaştırıcı Radyasyonun Polimerlere Etkisi ve Polimerlerin İyonlaştırıcı Radyasyon ile İşlenmesi

Radyasyon teknolojisi kullanım kolaylığı açısından çok elverişli bir teknoloji yöntemi olmasından ötürü, son yılların birçok endüstri tarafından en ilgisini çeken alanların başında gelir. Sentetik polimerlerin hızlı, kolay ve temiz bir şekilde işlenebilmesi bu çoğu polimerin bu radyasyon teknolojisi ile çapraz bağlanması, radyasyon teknolojisinde çığır açmıştır [37].

Polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyon altında bozunması, polimerin çekme mukavemeti, rengi, şekli ve molekül ağırlığı gibi özelliklerinin, ısı, ışık veya kimyasallar gibi bir veya daha fazla dış faktörün etkisi altında değişmesine benzer. Polimerlerin daha küçük moleküller oluşturacak şekilde bozunması, rastgele zincir kesilmesi veya spesifik kesilme yoluyla ilerleyebilir. Örneğin polietilenin bozunması, polimer içindeki bağların rastgele kırılması anlamına gelen rastgele bölünmeyle meydana gelir. 450 °C'nin (842 °F) üzerine ısıtıldığında polietilen bozularak hidrokarbon türevlerinin bir karışımını oluşturur. Poli-a-metilstiren gibi diğer hidrokarbon polimerleri, yalnızca uçlarda meydana gelen kırılmayla spesifik zincir kesilmesine uğrar ve bu tür polimerler, başlangıç monomeri üretmek için depolimerize olur. Bozunma süreci, polimerin kullanımda başarısızlığını temsil etse de süreç, bir polimerin yapısının anlaşılması veya yararlı hidrokarbon türevlerine dönüştürülerek çevre kirliliğinin önlenmesi veya azaltılması için polimer atıklarının geri dönüştürülmesi/yeniden kullanılması açısından yararlı olabilir [38].

Polimerlerin geliştirilmesinde veya istenilen formata getirilmesinde temiz, güvenilir ve işlemleri kolay bir yöntem olmasından dolayı iyonlaştırıcı radyasyondan faydalanılır. Elektron demetleri ile işlenen polimerlerde çeşitli etkiler görülür. Bu etkiler, polimerin yapısal, mekanik ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Işınlamanın polimerler üzerindeki etkileri polimerin ana yapısı üzerinde meydana gelen zincir kesilmeleri, çapraz bağ oluşumu, kimyasal değişiklikler, renk değişiklikleri gibi etkilerdir. Bu etkilerin sonucunda moleküler ağırlık dağılımı değişir ve uçucu parçalanma ürünleri ortaya çıkar. Zincir kesilmesi polimerin moleküler ağırlığının azalmasına ve mekanik özelliklerinin zayıflamasına yol açabilir. Ana zincir kesilmesi, polimerin özellikle dayanıklılık ve uzama yeteneklerini etkileyebilir. Çapraz bağ oluşumu polimerin mekanik dayanıklılığını artırabilir ve sıcaklık dayanımını iyileştirebilir. Polimerin elastikiyeti de artabilir. Moleküler ağırlık dağılımında değişiklikler olabilir, bu da polimerin özelliklerini değiştirebilir. Özellikle radyasyon dozu arttıkça, moleküler ağırlık kaybı daha fazla olabilir. Uçucu parçalanma ürünlerinin oluşumu, polimerin termal kararlılığını etkileyebilir ve renk değişikliklerine yol açabilir. Tüm bu ışınlamadan sonra molekülün ana yapısı üzerinde meydana gelen değişimlerin derecesi ışınlamanın yapıldığı atmosfere ve yan grup bileşimine bağlıdır [39]. Işınlamanın hava gibi oksitleyici bir ortamda ya da inert bir ortamda olup olmaması da ışınlama sonrası analizi yapılan polimerlerde farklı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir. Ortamın inert olmadığı durumlarda reaksiyona havadaki oksijen müdahale eder ve bu durumda zincir kesilmesi reaksiyonu ihtimali artar. Malzemenin ve ortamın ışınlama sıcaklığı da meydana gelecek gaz salınımlarını etkiler.

Çapraz bağlanma polimer zincirlerinin üç boyutlu bir ağ oluşturmak için kendi aralarında kovalent bağlarla bağlanmasıdır [39]. Polimer zincirleri arasındaki kovalent çapraz bağlar, üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturarak hem hidrojelin çözünmesini engeller hem de polimerlerin sürekli şişer vaziyette olmasını engeller. Bu durum, ağın elastik büzülme kuvvetleri sonucu ortaya çıkar. Ağ yapısını oluşturan zincirler, emdikleri sıvı nedeniyle şiştiğinde, başlangıçtaki sıkı yapıdan daha gevşek bir yapıya dönüşürler; bu da zincirlerin entropisinde azalmaya yol açar [37].



Şekil 2.8. Polimerlerin ağ yapısının şişme öncesi ve sonrasının şematik gösterimi [37]

Kimyasal çapraz bağlanmaya farklı uygulama alanlarına ve işleme yöntemlerine bağlı olarak farklı isimler verilebilir. "Vulkanizasyon" ve "kürleme," özellikle lastiklerin üretiminde kullanılan bir çapraz bağlama yöntemini ifade eder. Bu yöntemde, kauçuk polimeri genellikle kükürt ile işleme tabi tutularak, polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturulur. Bu çapraz bağlar, lastiğin elastik ve dayanıklı olmasını sağlar. Vulkanizasyon veya elastomerlerin çapraz bağlanması, geleneksel elastomerler için teknik olarak en önemli işlemdir. Bu işlem sırasında moleküller arasında güçlü kimyasal bağlar oluşur ve bu, onların hareket kabiliyetini kısıtlar ve üç boyutlu bir ağ oluşturulur. Elastomerik moleküllerin çapraz bağlanması rastgele bir süreçtir; tipik olarak, her 100 ila 200 monomerik birim başına bir çapraz bağ oluşturulur [40].

Çapraz bağlanmanın bir sonucu olarak şu değişiklikler meydana gelir:

- Malzeme plastikten elastik duruma geçer.
- Ürün sıcaklık değişimlerine çok daha az duyarlı bir hale gelir
- Malzeme güçlenir ve sıklıkla sertleşir.
- Vulkanizasyonla sabitlenen şekil (örneğin bir sıkıştırma kalıbında), mekanik bir işleme tabi tutulmadıkça değiştirilemez.

Farklı polimer malzemeler ve uygulama alanları için farklı çapraz bağlama yöntemleri kullanılabilir ve bu yöntemlere farklı isimler verilebilir. Bu yöntemlere aşağıda yer verilmiştir.

**Radyasyon Çapraz Bağlama:** Gama ışınları veya elektron ışınları gibi radyasyon kaynakları kullanılarak polimerlerin çapraz bağlanmasını sağlar.

**Kimyasal Çapraz Bağlama:** Kimyasal reaktifler kullanılarak polimer zincirleri arasında kimyasal bağlar oluşturulur. Kimyasal çapraz bağlar, polimer zincirlerini birbirine bağlayan bağlardır ve bu bağlar genellikle kovalent veya iyonik bağlar şeklini alır. Kovalent bağlar, atomlar arasında elektron paylaşımı yoluyla oluşur. Kovalent çapraz bağlar, örneğin kükürt (sülfür) atomlarının iki polimer zinciri arasında kovalent bağlar kurmasını içerir. Bu bağlar, polimer zincirlerini birbirine sıkıca bağlar ve polimerin mekanik özelliklerini geliştirir. İyonik bağlar ise, pozitif ve negatif yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimlerle oluşur. İyonik çapraz bağlar, pozitif ve negatif yüklü grupların karşılıklı olarak çapraz bağ oluşturduğu durumları ifade eder. Bu da polimer zincirlerinin birbirine bağlanmasını sağlar. Bu çeşitli türdeki çapraz bağlar, polimerlerin özelliklerini istenilen şekilde kontrol etmek ve iyileştirmek için kullanılır.

**Isı Çapraz Bağlama:** Sıcaklık ve basınç kullanılarak polimerlerin çapraz bağlar oluşturmasını sağlar.

**Işığa Duyarlı Çapraz Bağlama:** Özellikle 3D yazıcılar gibi teknolojilerde kullanılan bir yöntemdir. UV ışığı veya diğer ışık kaynakları kullanılarak çapraz bağlar oluşturulur.

Bu yöntemler, polimer malzemelerin özelliklerini ve uygulama gereksinimlerini karşılamak için seçilir. Her biri, polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini istenen şekilde değiştirmek veya iyileştirmek için kullanılır.

## **2.6. Epiklorohidrin Esaslı Polimerler ve Elastomerler Konusunda Literatürde Yapılmış Çalışmalar**

Elastomerler, endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olan esnek ve elastik malzemelerdir. Mükemmel esneklik ve geri dönüş özelliği sayesinde orijinal şekillerine geri dönebilme yeteneğine sahiptirler. Sönümlenme ve titreşim izolasyonu özelliği sayesinde titreşimleri ve şokları absorbe ederek makinelerin ve ekipmanların dayanıklılığını artırabilir. Bu özellikleri, endüstriyel makineler ve yapılarda titreşim izolasyonu için kullanılmalarını sağlar. Kimyasal dirençlerinin yüksek olması ve yüksek/düşük sıcaklıklara olan yüksek dirençleri elastomerleri endüstrinin birçok alanında kullanımının yolunu da açmıştır. Her elastomer türünün avantajları ve

dezavantajları vardır ve doğru elastomerin seçimi, belirli bir uygulamanın gereksinimlerine bağlıdır. Bu nedenle, belirli bir uygulama için en uygun elastomerin seçimi, performans, maliyet ve dayanıklılık gibi faktörlere dayalı kapsamlı bir değerlendirme gerektirebilir [41], [42].

Doğal kauçuk, nitril kauçuk, bütül kauçuk, kloropren, silikon kauçuk gibi çeşitli elastomerler, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olduklarından, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, otomotiv sektöründe araçların titreşimini azaltmak için, inşaat sektöründe binaların deprem etkilerine karşı korunması için, elektronik cihazlarda titreşim izolasyonu için, spor ekipmanlarında şok emilimi için bu tür elastomerik malzemeler kullanılmaktadır. Bu alandaki araştırmalar ve geliştirmeler, malzemelerin sönümlenme özelliklerini artırmak ve özel uygulamalara uygun hale getirmek amacıyla devam etmektedir.

Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit) elastomerin 254 nm'de foto-oksidatif bozunması çalışmasını tamamlayan Soto vd. [43] kararlı kılınmamış poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit)'in ışıqla bozunması sonrası, kızılötesi spektrofotometri (FTIR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) dahil olmak üzere çeşitli analitik teknikler kullanılarak hızlandırılmış yaşlanma koşulları altında araştırılmıştır. Çalışmalar birkaç önemli bulguyu ortaya çıkarmıştır. Bu bulgulardan ilki fonksiyonel grupların oluşumudur. Elastomerin fotodegradasyonu, karbonil içeren ürünlerin, hidroksil gruplarının ve hidroperoksit gruplarının oluşmasına ve artmasına neden olmuştur. Bu fonksiyonel gruplar, bozunma süreci sırasındaki oksidatif reaksiyonların göstergesidir. İnert bir atmosferde elastomerin foto-bozunmasından sonra FTIR spektrumları incelendiği zaman, hidroperoksitlerin foto-oksidasyonun ilk ürünleri olduğu bulgusuna ulaşılmıştır. Daha sonra hidroperoksitlerin fotolizi, karbonil içeren ürünlerin oluşumuna yol açmıştır. GPC ile ortalama molar kütle çalışması neticesinde, ışınlamanın ilk 2 saati sırasında üstel bir azalma göstermiştir. Molar kütledeki bu azalma, polimer zincirlerinin rastgele konumlarda kırıldığı bir süreç olan rastgele zincir kesilmesinin bir göstergesidir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), foto-bozunmanın polimer yüzeyinde mikro çatlakların oluşmasına yol açtığını ortaya çıkarmıştır. Bu, bozunma sürecinin polimerin yapısal bütünlüğü üzerinde gözle görülür bir etkiye sahip olduğunu ve yüzey düzensizliklerinin gelişmesine yol açtığını göstermektedir. Kararlı kılınmamış poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit)'in foto-bozunması, FTIR, GPC ve SEM analizleri

neticesinde çeşitli fonksiyonel grupların oluştuğu ve bu süreçte bozunma mekanizmaları ve yapısal değişikliklerin meydana geldiği bilgisine ulaşılmıştır.

Matoba vd. [44] yürütmüş olduğu çapraz bağlı poli(epiklorohidrin-ko-(etilen oksit)-ko-(allil glisidil eter)) bileşimlerinin elektrofotografik sisteme uygulanması için ortam koşulları altında iletkenliğinin incelenmesi çalışmasında terpolimerleri, epiklorohidrinin etilen oksit (EO) ve allil glisidil eter ile kopolimerizasyon yoluyla sentezlenmiş ve ardından kükürt kürlemesi yoluyla çapraz bağlamıştır. Elde edilen çapraz bağlı terpolimer bileşimleri daha sonra elektrofotografik sistemdeki potansiyel uygulamalarına odaklanılarak iletkenlikleri açısından incelenmiştir. Araştırmanın temel bulgularından ilki, terpolimerler epiklorohidrin, etilen oksit (EO) ve allil glisidil eterden oluşmuş, çapraz bağlanma kükürt kürlemesi yoluyla sağlanmıştır. Terpolimerde %71 molce EO birimi içeren bileşim, sıcaklık ve nemdeki değişiklikleri kapsayan geniş bir koşullar aralığında yüksek ve kararlı iletkenlik sergilemiştir. Bu bileşimin çeşitli çevre koşullarında kullanıma yönelik potansiyel uygunluğunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, sentezlenen ve çapraz bağlanan terpolimer bileşimleri, özellikle %71 molce EO içeriğine sahip olanlar, elektrofotografik sistemlerde potansiyel uygulama için umut verici iletkenlik özellikleri sergileyerek, dış koşullara karşı kararlılık ve tepki verme özelliği sergilemiştir.

Mensah ve arkadaşlarının tamamlamış olduğu [45] hidrofilik ve suda şişen elastomerik nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmasında ise, etilen-vinil asetat (EVA), epiklorohidrin kauçuğu (GECO) ve polietilen oksit (PEO) dahil olmak üzere oldukça polar ve hidrofilik polimerler, suda şişen kauçuk nanokompozitleri oluşturmak için karbon siyahı (CB) ve silika gibi dolgu maddeleri ile güçlendirilmiştir. Araştırmanın temel bulguları ve çıkarımları şu şekildedir: Çalışma, yüksek GECO içeriğinin ilgili bileşiklerin vulkanizasyon süreci üzerinde geciktirici bir etkiye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Vulkanizasyondaki gecikmeye rağmen istenen GECO/PEO/EVA oranına sahip ve peroksit ile çapraz bağlanan nanokompozit numune yaklaşık %150'ye ulaşarak en yüksek şişme performansını sergilemiştir. Bu, dikkatlice dengelenmiş bir bileşimin suyun şişme özelliklerini arttırabileceğini gösterir. Yeniden kullanılabilirlik ve şişme kararlılığı açısından, hazırlanan numuneler, kuruduktan sonra yeniden şişme testinde iyi bir yeniden kullanılabilirlik göstermiştir. Dolayısı ile şişmesinin söz konusu olduğu uygulamalarda tekrarlanan kullanım potansiyeli ortaya koyulmuştur. Çalışma, kürleme maddesi ve takviyeler arasında doğru dengeyi bulmanın, hem yüksek su şişme



performansına ulaşmak hem de mekanik özelliklerin bütünlüğünü korumak için gerekli olduğunu öne sürmüştür. Geliştirilen nanokompozitler; yara iyileştirme, yapısal çalışmalar, petrol sızıntılarından su toplama ve su bazlı sensörlerin geliştirilmesi gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptir. Özetle çalışma, suda şişebilen kauçuk nanokompozitlerin çok işlevli uygulamalara yönelik çok yönlülüğünü ve potansiyelini vurgulayarak, suda şişme performansı ile belirli kullanımlara göre uyarlanabilen mekanik özellikler arasındaki dengeyi ortaya koymaktadır.

Yakın tarihli bir çalışma olarak Şen vd. [2] iyonlaştırıcı radyasyonun epiklorohidrin bazlı homo-, *ko*- ve ter-polimerler üzerindeki etkisinin tanımlanması konusunu çalışmıştır. Bu çalışma, iyonlaştırıcı radyasyonun bir dizi epiklorohidrin (ECH) bazlı polimer, özellikle poli(epiklorohidrin) (CO) homopolimeri, poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit) (ECO) kopolimeri ve poli(epiklorohidrin -*ko*-etilen oksit-*ko*-alil glisidil eter) (GECO) terpolimeri üzerindeki etkisini araştırmayı amaçlamıştır. Polimerler oda sıcaklığında 0-150 kGy soğurulan doz aralığında hızlandırılmış elektronlara maruz bırakılmıştır.

Çalışmada ışınlamanın polimerlerin zincir yapısı üzerindeki etkilerini incelemek için sol-jel ve reolojik analizler kullanılmıştır. Sonuçlar, homopolimer ve kopolimerin belirli bir doza kadar çapraz bağlanma sergilediğini ancak kritik bir dozun ötesinde zincir kesilmesinin daha baskın hale geldiğini göstermiştir. ECH terpolimerinde ise 0-80 kGy doz aralığında çapraz bağlanma eğiliminin zincir kırılmasına göre baskın olduğu görülmüştür. Radyasyon kararlılığının, kopolimerin başlangıç moleküler kütlesine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmada hesaplaması yapılan zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma verim oranının ( $p_0/q_0$ ), jelleşme dozunun ( $D_g$ ) ve sanal jelleşme dozunun ( $D_v$ ), Charlesby-Pinner ve Charlesby-Rosiak denklemleri ile hesaplanması neticesinde elde edilen veriler iyonlaştırıcı radyasyonun son yıllarda kullanımını artan bu polimerler üzerindeki etkilerine dair fikir vermiştir. Aynı zamanda bir kauçuk proses analizörü (RPA) ve büyük genlikli salınımlı kesme testi (LAOS) kullanarak iyonlaştırıcı radyasyonun ECH bazlı polimerlerin uzun zincirli dallanma değeri üzerindeki etkisini de araştırılmıştır. Homo ve *ko*-ECH polimerleri başlangıçta belirli bir doza kadar çapraz bağlanma davranışı sergilediyse de absorplanan doz arttıkça hızlı zincir kesilmeleri meydana gelmiş ve bu da katı durumdan mumsu bir forma geçişe neden olmuştur. ECH homopolimeri CO ve kopolimer ECO'nun, ECH homopolimerine en yakın kimyasal yapıya sahip bir polimer olan kloropren kauçuğun (CR) aksine zincir kesilmesine uğradığı görülmüştür. Çalışma, ECH polimerlerindeki zincir kesilmesi

sınırlamasının, ECH bazlı kopolimerlere yaklaşık %7 oranında allil glisidil eter (AGE) monomerinin eklenmesiyle aşılabileceğini göstermiştir. AGE monomerlerindeki reaktif vinil grupları zincir kesilme reaksiyonlarını inhibe ederek 150 kGy'lik bir dozda bile %80'in üzerinde bir jelleşme derecesi elde edilmesini sağlamıştır. Bu çalışmanın sonucunda ECH polimerlerinin moleküler kütesinin radyasyon kararlılığı için önemli bir parametre olduğu da kanıtlanmıştır. Moleküler kütle azaldıkça, zincir hareketliliğinin artması nedeniyle zincir kesilme reaksiyonlarının etkinliği artmıştır. Sonuç olarak çalışma, iyonlaştırıcı radyasyonun ECH bazlı polimerler üzerindeki karmaşık etkilerine ışık tutarak, AGE gibi katkı maddelerinin önemini ve çeşitli uygulamalarda radyasyon kararlılığını arttırmak için moleküler kütenin dikkate alınmasını vurgulamaktadır [2].

Şen ve Tonka'nın (2023) çalışmalarını tamamladığı iyonlaştırıcı radyasyonun farklı ajanlarla kürlenmiş poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter)(GECO) bazlı elastomerlerin enerji sönümlene özellikleri üzerindeki etkisinin araştırıldığı ve Tonka'nın yüksek lisans tezi olan çalışmada [1] poliepioklorohidrin ter polimer esaslı kauçukların radyasyonla çapraz bağlanma eğilimini gösteren bir Terpolimer olduğu kanıtlanmıştır. Çalışmada, başlangıçta epiklorohidrinin etilen oksit ve allil glisidil eter ile hazırlanan terpolimerin farklı pişirici katkılarla kürlenme koşulları belirlenmiş ve bu koşullarda kürlenmiş malzemelerin iyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirildiğinde yapısal özelliklerinin nasıl değiştiği detaylı bir şekilde incelenmiştir. Pişirici miktarının değiştirilmesi sonucu elastomerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimler detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Elastomerlerin dinamik-mekanik özellikleri, gerilim-gerinim davranışları, enerji absorpsiyon kapasiteleri için yapılan mekanik sıkıştırma testleri ve sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) testi ile servis sıcaklıklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre, hem 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (TMT) sisteminde hem de heksametilen diamin karbamat (HMDAC) sisteminde pişirici miktarının artmasının elastomerlerin çapraz bağ yoğunlukları, sertlik değerleri ve enerji absorpsiyon kapasitelerinde bir artışa neden olduğu belirlenmiştir.

TSSR ölçümleri ve Mooney-Rivlin yaklaşımı kullanılarak hesaplanan çapraz bağ yoğunluklarına göre, farklı pişirici miktarlarına sahip elastomerlerin çapraz bağ yoğunlukları şu sırayla değişmiştir: T3108-TMT08<T3108-HMDAC15<T3108-TMT12<T3108-HMDAC25<T3108-TMT16<T3108-HMDAC40. Ayrıca, enerji sönümlene kabiliyetinin TMT ve HMDAC miktarlarındaki artışa bağlı olarak arttığı,

sisteme yüklenen enerji başına histerizis kayıplarının ise hem TMT hem de HMDAC miktarlarına bağlı olarak sınırlı düzeyde arttığı gözlemlenmiştir. Literatürde GECO elastomerleri için polimer-çözücü etkileşim parametresi ( $\chi$ ) bulunmadığı için bu çalışma kapsamında GECO-aseton sistemi için grup katkısı metodu yardımıyla polimer-çözücü etkileşim parametresi (Flory sabiti) teorik olarak 0,571 olarak hesaplanmıştır. Çapraz bağlanmamış, saf haldeki GECO elastomerinin grup katkısı metoduyla teorik olarak hesaplanmış polimer-çözücü etkileşim sabiti ( $\chi$ ) ile yardımcı kimyasallar eklenerek pişirilmiş, çapraz bağlanmış TMT ve HMDAC içerikli GECO elastomerlerin polimer-çözücü etkileşim sabiti karşılaştırıldığında, TMT ve HMDAC içerikli GECO elastomerlerinin polimer-çözücü etkileşim sabitinin ( $\chi$ ) arttığı saptanmıştır. Bu sonuç, elastomerler üzerinde meydana gelen değişikliklerle uyumlu bulunmuştur. Çalışmanın diğer aşamasında polimerlerde çapraz bağlanmanın ve yapısal özelliklerin geliştirilmesinde kullanılan iyonlaştırıcı radyasyonun çapraz bağlanmış GECO elastomerleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 0-100 kGy doz aralığında iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılmıştır. İyonlaştırıcı radyasyonun polimerler üzerinde zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma olmak üzere iki temel etkisi olduğu belirtilmiş, yapılan deneyler sonucunda ise ışınlama dozu arttıkça elastik modül değerlerinin arttığı, çapraz bağ yoğunluklarının arttığı ancak zincir kesilmesi eğiliminin de ışınlamaya bağlı olarak hata noktaları oluşturduğu ve/veya yapının sertleşmesi sonucunda kopma dayanımı değerlerinin giderek düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, farklı pişiricilerle hazırlanan ve farklı düzeylerde ışınlanmış GECO elastomerlerinin özellikleri, ışınlanmamış örneklerle karşılaştırıldığında, ışınlama dozunun artmasıyla enerji absorplama (damping) kapasitesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda, GECO esaslı polimerlerin mekanik, dinamik-mekanik ve sönümleme özelliklerinin, elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan pişirici sistemin bileşimine ve iyonlaştırıcı radyasyon dozuna bağlı olarak kontrollü olarak değiştirilebileceği belirtilmiştir.

Soydaş'ın ve Şen tarafından yapılan çalışmalarda [46] yüksek sönümleme özelliğine sahip poli(epiklorohidrin) (ECH veya CO) homopolimeri ve poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) terpolimeri karışımları hazırlanmıştır. Yine bu çalışmada, pişirici kimyasal türü, reçine tipi, dolgu miktarı ve homopolimer ile terpolimerlerin karışımlarının sönümleme davranışı ile fiziksel özelliklere olan etkisi incelenmiştir.

Pişirici sistemin sönümlleme davranışına etkisini gözlemlemek için etilen tiyoüre (ETU) ve Zisnet F-PT marka tritiosiyaniük asit (TTCA) diğer adıyla trimerkaptotriazin (TMT) pişirici kimyasallar olarak kullanılmıştır. Bu amaçla; sıcaklığa bağlı kayıp faktörü ( $\tan\delta$ ) değeri dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) ile ölçülmüş olup, geri sekme test cihazı kullanılarak geri sekme testi ve evrensel mekanik test cihazı kullanılarak basma deneyi yapılmış ve enerji sönümlleme miktarları değerlendirilmiştir. Tritiosiyaniük asit (TTCA) kullanımının sönümlleme davranışını değiştirmediği, ancak mekanik özelliklerde büyük ölçüde artışa neden olduğu belirtilmektedir.

Reçine tipinin etkisinin araştırılması amacıyla, C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine, C9/C10 aromatik hidrokarbon reçine, fenolik reçine ve sıvı bütadien polimer kullanılmıştır. Fenolik reçine kullanımının, poliepişlorohidrin homopolimeri ve terpolimeri için aktif sönümlleme sıcaklık aralığını ( $\tan\delta > 0,3$ ) arttırdığı ifade edilmektedir.

Dolgu miktarındaki etkiyi incelemek için silan bağlayıcı ajan ile modifiye edilmiş silika 20 phr ve 40 phr oranlarında kullanılmıştır. Dolgu miktarındaki artışın aktif sönümlleme aralığını büyük ölçüde değiştirmediği, ancak mekanik özelliklerin iyileştiği ve işlenebilirliğin zorlaştığı belirtilmektedir.

Şen vd. [47] tarafından tamamlanan başka bir yakın zamanlı çalışmada ise yüksek sönümllemeli poli(epişlorohidrin) ve poli(epişlorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-alil glisidil eter) elastomerlerin hazırlanması ve karakterizasyonu üzerinde çalışılmış, kürlleme sisteminin ve harmanlamanın sönümlleme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, poli(epişlorohidrin) (CO) ve poli(epişlorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-alil glisidil eter) (GECO) elastomerlerin ve ayrıca CO ve GECO'nun karışımının reolojik, ağ yapı, mekanik ve sönümlleme özellikleri üzerinde kürlleme sisteminin etkisi incelenmiştir. Elastomerlerin sönümlleme davranışını üzerinde kürlleme sisteminin etkisini belirlemek için etilen tiourea (ETU) ve 2,4,6-Trimerkapto-s-tirazin (TMT) kürlleme ajanları olarak kullanılmıştır. Epişlorohidrin bazlı elastomerlerin sönümlleme özellikleri üzerinde karışımın etkisini belirlemek için epişlorohidrinin homopolimeri (CO-DP5245) ve terpolimeri (GECOT3108) eşit oranlarda karıştırlılmıştır. Hem CO hem de GECO elastomerleri için ETU yerine TMT kullanılarak sönümlleme davranışını değerştirilmeden mekanik özelliklerin önemli ölçüde artırılabilieceği gözlemlenmiştir. GECO T3108'e kıyasla çok daha yüksek uzun zincir dallanma değerine sahip olan CO-DP5245, özellikle

yüksek sıcaklıklarda (-1,7°C ila +70°C arasında) etkili bir sönümlenme ( $\tan\delta > 0,3$ ) gösterirken, GECO-T3108'in düşük sıcaklıklarda (-41,6°C ile -8,3°C arasında) etkili bir sönümlenme davranışı gösterdiği belirtilmiştir. Epiklorohidrinin homopolimeri DP5245 ve terpolimeri T3108'in karıştırılmasıyla, bu elastomerlerin nispeten düşük sönümlenme özelliklerine sahip olduğu ılıman sıcaklıklar için yüksek sönümlenme özelliklerine sahip elastomerlerin kolayca hazırlanabileceği kanıtlanmıştır. Bu çalışmaların sonucunda, ECH bazlı elastomerlerin kontrollü modifikasyonu (kürleme maddelerinde, reçinenin bulunup bulunmadığında ve belirli sönümlenme özelliklerine sahip karışımların kullanımında) stratejik seçimleri içermektedir. Bu kontrol seviyesi, malzeme özelliklerinin belirli uygulamaların gereksinimlerini karşılayacak şekilde uyarlanmasında esneklik sunmaktadır. Mekanik, sönümlenme ve enerji emme özelliklerinin, kürleme ajanı türünü değiştirerek, reçine varlığında veya yokluğunda bile kontrol edilebilir bir şekilde değiştirilebileceği bu çalışma ile kanıtlanmıştır.

Son yıllara kadar üzerinde yapılmış çalışmaların oldukça sınırlı olduğu hidrin polimerlerinin üstün özelliklerinin keşfedilmesinden sonra kullanım alanı giderek genişlemeye başlamıştır. Şen ve ark. tarafından yayınlanan derleme çalışması otomotiv uygulamaları için epiklorohidrin elastomerlerinin hazırlanması çalışmasında farklı uygulama alanları için epiklorohidrin elastomerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirtilmiştir ve uygulamam alanları ayrıntılarıyla açıklanmıştır [48].

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan T3108, T3102, T3100 ve T3000LL kodlu Poli(epiklorohidrin–*ko*-etilen oksit–*ko*-allil glisidil eter) terpolimerleri P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) (bundan sonra ECH polimeri, veya GECO olarak veya üretici firma tarafından verilen isimler olan T3108, T3102, T3100 ve T3000LL olarak anılacaktır.) Zeon Chemicals firmasından temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir. Kullanılan GECO polimerlerinin yapısındaki epiklorohidrin, etilen oksit ve allil glisidil eter monomer oranları, her polimerin klor oranı ve bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda bulunan molekül kütleleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan polimerlerin kimyasal özellikleri

Polimer	Klor Oranı [%ağ.]	ECH Oranı [%ağ.]	EO Oranı [%ağ.]	AGE Oranı [%ağ.]	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Hidrin T3100	28,5	74,2	14,8	11,0	2043920	1469890	1,39
Hidrin T3108	19,1	49,7	43,1	7,20	652835	610890	1,07
Hidrin T3000LL	24,7	64,3	30,7	5,00	763050	494050	1,55
Hidrin T3102	29,1	75,8	20,5	3,70	2154850	1340130	1,39

#### 3.2. Işınlama Çalışmaları İçin Örnek Hazırlanması

GECO polimerlerinin ışınlanması için 20 kg’lık kauçuk balyasından 1 cm kalınlığında 15 cm’e 10 cm ölçülerinde parçalar kesilmiştir. Her bir parça ışınlama sırasından taşıyıcı araba üzerinde yan yana dizilmiştir. Hazırlanan örneklerin çizelgesi aşağıdaki verilmiştir.

Tablo 3.2. Hazırlanan örneklerin deney matrisi

	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
<b>T3108</b>	+	+	+	+	+	+
<b>T3102</b>	+	+	+	+	+	+
<b>T3100</b>	+	+	+	+	+	+
<b>T3000LL</b>	+	+	+	+	+	+

ECH ter polimerlerinin iyonlaştırıcı elektron demetleri ile ışınlama çalışmaları Tamer Elektrik firmasındaki, 3,0 MeV enerjiye sahip yüksek voltajlı elektron hızlandırıcısı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Işınlama ortalama 15 mA ışın akımında gerçekleşmiştir. Dozimetrik çalışmalar, 0-100 kGy doz aralığında B3 Radyokromik Film Dozimetreler kullanılarak yapılmıştır. Konveyör sistemin hızı 5,2 m/dk ve taşıyıcı arabanın geçiş başına aldığı doz 20 kGy'dir. Işınlama sonrası numunelerin hafifçe ısındığı gözlenmiştir. Ancak bu sıcaklık artışı numunelerin yapısında yanma ve karbonizasyon oluşturacak kadar yüksek değildir. Işınlamadan sonra numuneler kolayca işlenebilir ve konveyör üzerinden alınabilir vaziyette bulunmuşlardır.

### 3.3. Sol - Jel Analizleri

Daha önceki çalışmalardan edinilen bilgilere dayanarak çalışılan hidrin terpolimerlerinin jelleşme ve şişme analizleri için çözücü/şişirici olarak aseton kullanılmıştır. Işınlamanın % jelleşme üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 0-100 kGy aralığında ışınlanmış örnekler önce sabit tartıma getirilmiş daha sonra aseton içerisinde 24 saat bekletilmiş ve ağırlıkları tekrar tartılmıştır. Şişme sabit tartıma gelene kadar çözücü 2-3 kez değiştirilmiştir. Örnekler daha sonra etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Işınlamanın GECO polimerlerine % jelleşmesine olan etkisi aşağıda verilen Eşitlik 3.1 ve 3.2 kullanılarak bulunmuştur. Işınlanmış örneklerin % şişmesinin absorblanan doz ile değişimi ise Eşitlik 3.3 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$G = \text{Jel Fraksiyonu (JF)} = \frac{W_d}{W} \quad 3.1$$

Burada,

$W$  = Polimerin başlangıç kütlesi (g),

$W_d$  = Kuru jelin kütlesi (g)'dir.

$S$ , sol fraksiyonu ise aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir.

$$S = 1 - G \quad 3.2$$

Şişme süreci sonunda şişen örnekler kurutulduktan sonra ağırlıkları tekrar tartılmış ve % şişmeleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Şişme = \frac{W_s - W}{W} \times 100 \quad 3.3$$

Burada;

$W = \text{Numunenin şişmeden önceki ağırlığı (g)}$

$W_s = \text{Numunenin şişme sonrası ağırlığı (g)}$ 'dir

### 3.4. Molekül Ağırlığı Tayini

Bu tez kapsamında kullanılan örneklerin molekül ağırlıklarının tespiti için polimerlerin moleküler kütleleri üçlü detektör sistemi ile donatılmış bir büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK) sistemi kullanılmıştır. T3108, T3102, T3000LL, T3100 polimerlerinin BAK kromatogramları aşağıda sonuçlar kısmında verilmiştir.

Analiz için her bir polimerden 1'er gram alınmış ve örnekler spektroskopik saflıkta tetrahydrofuran (THF) içerisinde, 35°C'de çözülmüş ve manyetik karıştırıcıda 16 saat karıştırılmıştır. Moleküler ağırlığı analizleri için Viscotex T6000M kolonu kullanılmış ve akış hızı dakikada 1 mL olacak şekilde tutulmuştur. Örnekler 0,2 µ'luk filtreden süzildükten sonra çalışılmıştır. Sonuçlar Üçlü Algılama Sistemi (Triple Detection Method) ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan her bir polimer örneği için Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada sabitleri, sayıca ( $M_n$ ) ve ağırlıkça ( $M_w$ ) ve diğer ortalama molekül ağırlıkları, limit viskozite değeri ve diğer molekül kütlesi ile ilgili yapısal parametreler elde edilmiştir.

### 3.5. Çözünürlük Parametresi Tayini

Işınlama çalışmaları sonucunda jelleşen T3108, T3102, T3100 ve T3000LL polimer örneklerinin çözünürlük parametreleri şişme deneyleri ile belirlenmiştir. Şişme deneylerinde çeşitli çözünürlük parametrelerine sahip 13 çözücü kullanılmıştır. Her bir örnekten 0,1 gram tartılarak numune kaplarındaki çözücülerin içine koyulmuştur. Örnekler 24 saat çözeltilerin içinde bekletilmiş ve sonra ağırlıkları tartılmıştır. Örnekler saha sonra kurutmuş ve tekrar tartılmıştır. Kullanılan çözücülerin isimleri ve çözünürlük parametreleri Tablo 3.3'te verilmiştir.



Tablo 3.3. Kullanılan çözücülerin çözünürlük parametreleri [49]

	Çözücü	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_{solvent}$
		$\sqrt{\text{cal/cm}^3}$			
1	Etanol	7,67	4,30	9,48	12,93
2	Asetonitril	7,50	8,80	3,00	11,90
3	DMF	8,48	6,68	5,52	12,07
4	THF	8,22	2,80	3,90	9,52
5	Toluen	8,82	0,70	1,00	8,91
6	n-hekzan	7,24	0,00	0,00	7,24
7	Etilasetat	7,44	2,60	4,50	8,90
8	Propanol	7,75	3,30	8,50	11,97
9	Diklorometan	7,72	1,51	2,78	9,93
10	Karbontetraklorür	8,70	0,00	0,29	8,80
11	1-metil-2-pirrolidone	8,80	6,01	3,52	11,20
12	N,N Dimetilasetamid	8,2	5,6	5,0	11,00
13	Benzaldehit	9,47	3,61	2,59	10,50

Çözünürlük parametresinin hesaplanmasında kullanılmak üzere GECO T3108, T3102, T3100 ve T3000LL polimer örneklerinin yoğunlukları Precisa XB 220 A model yoğunluk ölçüm sistemi ile ölçülmüştür.

### 3.6. FTIR Çalışmaları

Temin edilen polimerlerin kimyasal yapılarının incelenmesi amacıyla elmas kristalli ATR üniteli Perkin Elmer model Fourier Transform Infrared Spektrofometresi kullanılmıştır. Her bir spektrum  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında,  $4\text{ cm}^{-1}$  ayırıcılıkta, 32 sayım yapılarak elde edilmiştir.

Çalışılan dört polimerin de içerdiği organik fonksiyonel grupların tayini için, başlangıçta ışınlanmamış ve ardından 20 kGy, 40 kGy, 60 kGy, 80 kGy, 100 kGy dozlarında ışınlanmış örneklerin FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizleri tamamlanmıştır.

### **3.7. <sup>1</sup>H NMR Karakterizasyon Çalışmaları**

Işınlanmamış ECH ter polimerlerinin Karakterizasyonu için <sup>1</sup>H NMR spektrumları Bruker 400 MHz NMR spektrometresi kullanılarak alınmıştır. NMR çalışmaları için ışınlanmamış 0,1 gram T3108, T3102, T3100 ve T3000LL polimerleri 1 mL döterokloroform içinde çözülmüştür.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Poli(epiklorohidrin–*ko*-etilen oksit–*ko*-allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Karakterizasyonu

İyonlaştırıcı radyasyonun epiklorohidrin esaslı terpolimerleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla tez çalışması kapsamında farklı monomer oranlarına sahip T3108, T3102, T3100 ve T3000LL kodlu dört farklı Poli(epiklorohidrin–*ko*-etilen oksit–*ko*-allil glisidil eter) (GECO) polimeri ile çalışılmıştır. Polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirmeden önce yapılan karakterizasyon çalışmaları şu başlıklar altında özetlenebilir;

- Büyüklükçe ayırma kromatografisi ile molekül ağırlığı tayin edilmesi ve Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) sabitlerinin belirlenmesi,
- FTIR ile kimyasal yapılar arasındaki farkın incelenmesi,
- NMR ile kimyasal yapının incelenmesidir.

Yukarıda verilen bu karakterizasyon çalışmalarından sonra P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) ter polimerleri iyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirilmiş ve aşağıdaki çalışmalar takip edilmiştir.

- Sol-gel analizleri yapılmış ve radyasyonun jel oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir.
- FTIR ile ışınlamanın kimyasal yapı üzerinde yaptığı değişimler incelenmiştir.
- Şişme testleri ile ağ yapısındaki değişimler incelenmiştir.
- Radyasyonla çapraz bağlanmış polimerlerin çözünürlük parametrelerinin belirlenmesine çalışılmıştır.
- İyonlaştırıcı radyasyonla P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) ter polimerlerinin çapraz bağlanma ve zincir kesilmesi verimlerinin nasıl değiştiği aydınlatılmıştır.

Bu kapsamda yapılan çalışmalar ilerleyen bölümlerde ayrıntılarıyla verilecektir.

#### 4.1.1. Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi ile Molekül Ağırlığı Tayini

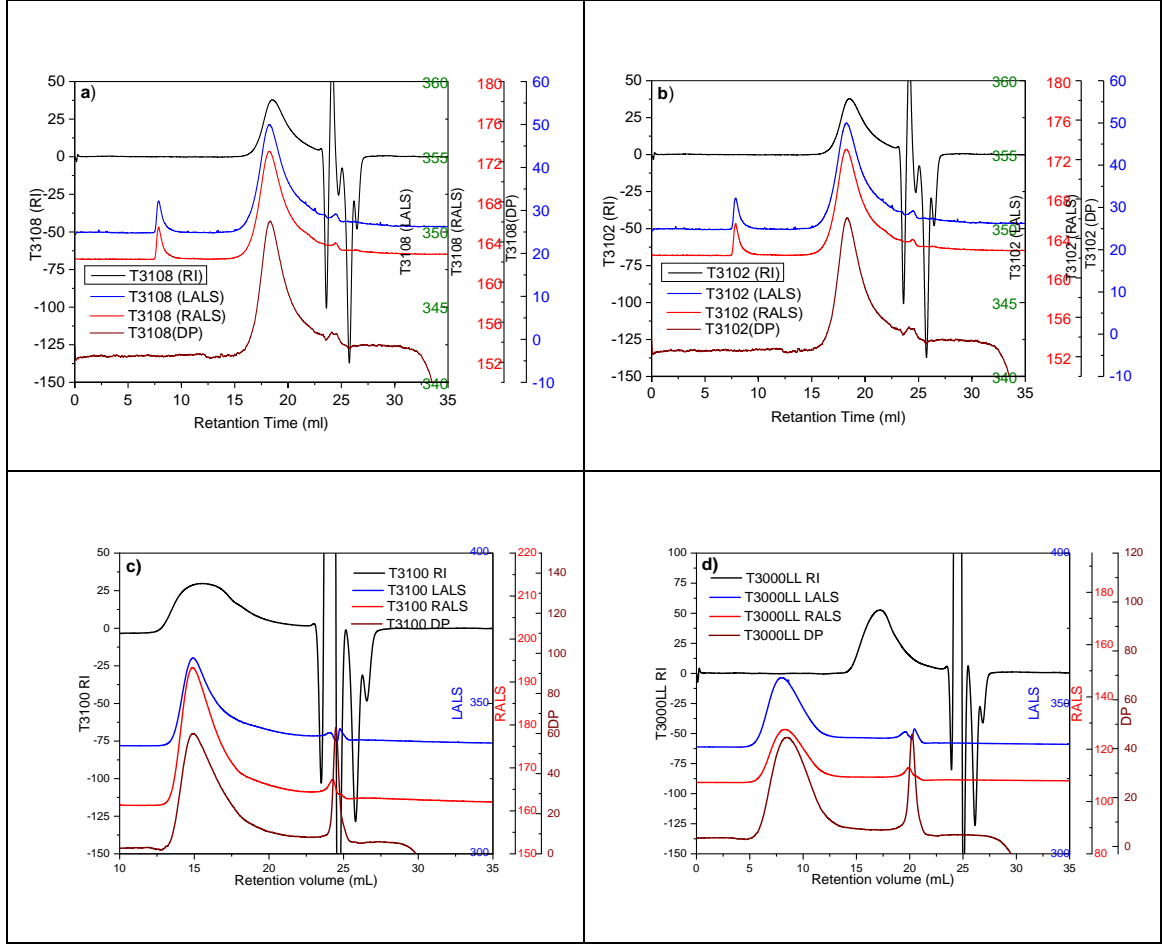
Tez çalışmasında kullandığımız P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) polimerlerinin Mooney viskozitesi gibi teknik verileri üretici firma tarafından polimerlerin teknik veri tablolarında verilmiş olmasına rağmen, bu polimer örnekleri ile literatürde çok fazla çalışma olmamasından dolayı molekül ağırlıkları hakkında bir bilgiye rastlanılmamıştır. Ayrıca, kullanılan bu polimerlerin Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) sabitleri (K ve a) de bilinmemektedir.

Makromoleküllerin molekül ağırlıklarının doğru ve mutlak karakterizasyonu için üçlü detektörlü Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) tekniği son yıllarda en yaygın kullanılan tekniktir. Bu teknik, ışık saçılımı ve viskozimetre dedektörlerini bir kırılma indisi (RI) dedektörüyle birleştirir ve proteinler veya polisakkaritler gibi doğal molekülleri ve sentetik polimerleri analiz etmek için kullanılır. Bu nedenle çalışmada kullanılan polimerlerin moleküler ağırlıklarını belirlemek için üçlü dedektör sistemine sahip bir BAK sistemi kullanılmıştır. Çalışılan polimerlere ait BAK kromatogramları Şekil 4.1'de verilmiştir.

Kromatogramların değerlendirilmesinden elde edilen moleküler ağırlıkları, heterojenlik indeksi değerleri ve Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada sabitleri (K ve a), limit viskozite (IV) ve jirasyon yarıçapı (Rh( $\eta$ )) gibi polimer bazlı parametreler Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu tabloda belirtilen parametrelerden  $M_n$  sayıca ortalama molekül ağırlığını,  $M_w$  ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını ve  $M_z$ , Z-ortalama molekül ağırlığını ifade eder. HI ise Heterojenlik İndeksini belirtir. Limit viskozite, molekül ağırlığının bir fonksiyonu olarak Eşitlik 4.1'de verilen Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinin bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Tabloda BAK metodu kullanılarak bu değerler her bir örnek için aletin yazılımı kullanılarak bulunmuştur.

$$[\eta] = KM^a \quad 4.1$$

Tablo 4.1'den görülebileceği üzere T3100 polimeri en yüksek molekül ağırlığına sahip polimerdir. Bu polimeri sırası ile T3102, T3000LL ve T3108 polimeri izlemektedir. T3000LL ve T3108 polimerlerinin molekül ağırlıkları birbirlerine oldukça yakındır. Jirasyon yarıçaplarının dört polimer örneği için de birbirinden farklı çıkması farklı zincir dallanmalarına sahip olduklarını göstermektedir. Ayrıca bu çalışma neticesinde K ve a sabitleri de bulunmuştur.



Şekil 4.1. Poliepioklorohidrin P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) terpolimerlerinin büyüklükçe ayırma kromatogramları a) GECO T3108 b) GECO T3102 c) GECO T3100 d) GECO T3000LL

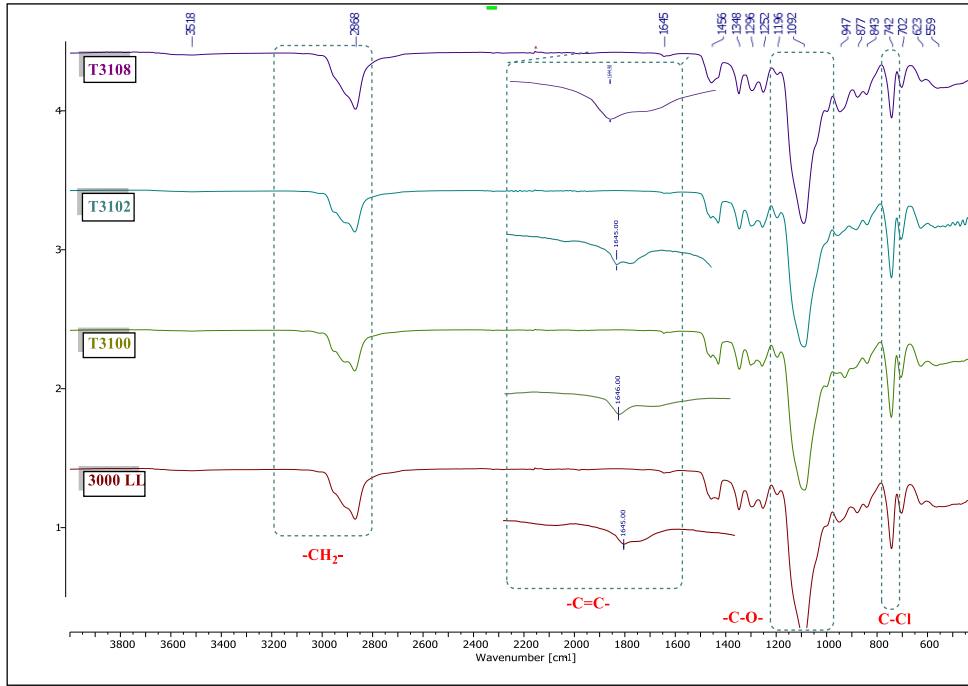
Tablo 4.1. Çalışılan polimer örneklerinin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı ile ilişkili yapısal parametreler

Parametre	T3108	T3102	T3100	T3000LL
<b>Mw (g/mol)</b>	652835	1340128	2043918	763684
<b>Mn (g/mol)</b>	610893	964122	1469888	494046
<b>Mz (g/mol)</b>	733658	2154853	3972831	1436771
<b>HI</b>	1,069	1,39	1,391	1,546
<b>IV (dl/g)</b>	0,6688	2,036	1,4477	1,4867
<b>Rh (η) (nm)</b>	18,91	33,65	34,41	24,83
<b>Rh(w) (nm)</b>	37,9	63,03	63,51	46,93
<b>a</b>	0,5978	0,755	0,748	0,83
<b>K (dl/g)</b>	$2,25 \times 10^{-4}$	$5,41 \times 10^{-5}$	$3,08 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-5}$
<b>dn/dc</b>	0,0386	0,0629	0,0454	0,0622

#### 4.1.2. Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

Hidrin polimerleri farklı oranlarda karbon, oksijen ve klorürden oluşmaktadır. Şekil 4.2’de hidrin polimerlerinin iyonlaştırıcı radyasyon öncesi  $4000\text{ cm}^{-1}$  ve  $400\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki FTIR spektrumları verilmiştir.

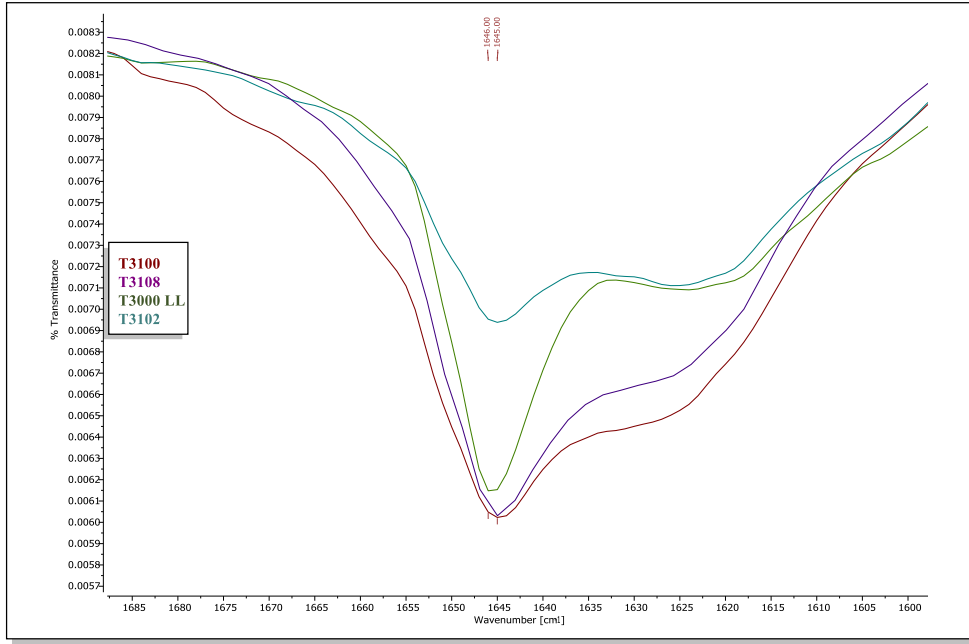
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$  gruplarına karşılık gelen spesifik absorpsiyon bağları T3108, T3100, T3102 ve T3000LL’nin tümü için  $1644\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenir, bu bant çift bağların ( $\text{C}=\text{C}$ ) titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $\text{CH}_2-\text{O}-$  titreşimleri  $1100\text{ cm}^{-1}$  ile  $1080\text{ cm}^{-1}$ ’de gerçekleşir.  $\text{CH}_2$  asimetrik gerilme bandı  $1440\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir. Doymuş alifatik karakteristik bant olan  $\text{sp}^3\text{ C-H}$  bağları  $2970\text{ cm}^{-1}$  ile  $2830\text{ cm}^{-1}$ ’de arasında görülmüştür. Bu bantlar  $\text{CH}_2-\text{O}-$  (EO),  $\text{CH}_2-\text{O}-$  (AGE) ve  $\text{CH}_2-\text{Cl}$  (CO) asimetrik titreşimlerine bağlanmaktadır.  $741\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen bant C-Cl bandına karşılık gelmektedir.  $3500\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen absorpsiyon bantlarının polimer yapısında mevcut olan nemden dolayı gözlenen sudaki OH bandına karşılık geldiği belirlenmiştir.



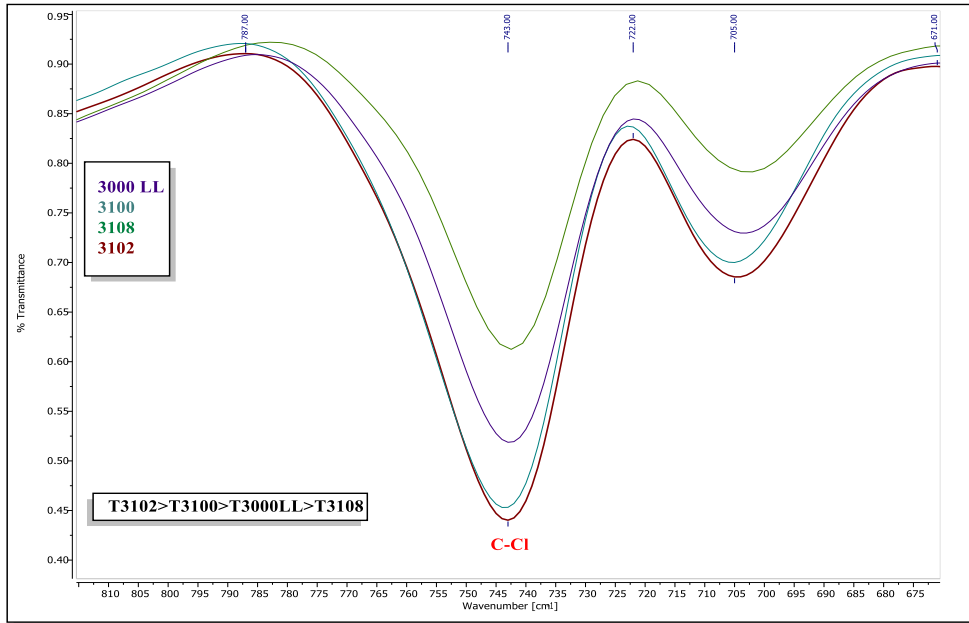
Şekil 4.2. Işınlanmamış T3108, T3102, T3100 ve T3000LL polimerinin FTIR spektrumu

Yapılan FTIR çalışmaları sonucunda polimerlerin yapısını oluşturan üç monomerik birimin ana fonksiyonel grupları hakkında ( $\text{CH}_2-\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ) bilgiye

erişilmiştir. Polimerlerin radyasyonla etkileşiminde zincir yapısındaki vinil fonksiyonel grupların özellikle polimerin çapraz bağlanmasına önemli derecede etki ettiği bilinmektedir. İncelenen P(ECH-co-EO-co-AGE) polimerlerin teknik veri tablolarında (TDS) AGE oranı dolayısıyla vinil gruplarının oranları tanımlanmıştır. TDS'lerde verilen vinil, klor ve eterik fonksiyonel grupların oranının FTIR spektrumları ile de doğrulamak için C=C, C-Cl ve C-O bantlarına ait piklerin bant alanları ( $A_{C=C}$ ,  $A_{C-Cl}$  ve  $A_{C-O}$ ) Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 'de verilen FTIR pikleri değerlendirilerek hesaplanmış ve bu alanlar  $CH_2$  grubunun bant alanına ( $A_{CH_2}$ ) oranlanarak monomer/fonksiyonel grupların oranı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; C=C çift bağ miktarının T3100>T3108>T3000LL>T3102 sıralaması ile değiştiği görülmüştür. Bu sıralamanın Tablo 3.1 ve verilen AGE monomer oranının değişimi  $11,0_{T3100}>7,2_{T3108}>5,0_{T3000LL}>3,7_{T3102}$  ile orantılı olduğu görülmüştür. C-Cl bağ miktarı ise T3102>T3100>T3000LL>T3108 sırasıyla arttığı görülmüştür. Bu değişim de yine Tablo 3.1'de verilen ECH monomer oranının değişimi  $75,8_{T3102}>74,2_{T3100}>64,3_{T3000LL}>49,7_{T3108}$  ile orantılı olduğu görülmüştür. FTIR spektrumlarında C-O bağının polimer tipi ile değişimi incelendiğinde gerek bu bandın dalga sayısı aralığının geniş olması gerekse tüm terpolimerleri oluşturan her üç monomerde de bu fonksiyonel grubun bulunmasından dolayı Tablo 3.1'de gözlenen EO oranının değişimi ( $43,1_{T3108}>30,7_{T3000LL}>20,5_{T3102}>14,8_{T3100}$ ) net olarak gözlenememiştir.



Şekil 4.3. T3100, T3108, T3000LL ve T3102 terpolimerlerinin FTIR spektrumlarında çift bağ gruplarının karşılaştırılması.



Şekil 4.4. T3100, T3108, T3000LL ve T3102 terpolimerlerinin FTIR spektrumlarında Cl bağlarının karşılaştırılması



Tablo 4.2. Hidrin polimerlerinin C=C çift bağ, Cl ve Eterik oksijene ait piklerin alan entegrasyonu metodu ile hesaplanan pik alanları

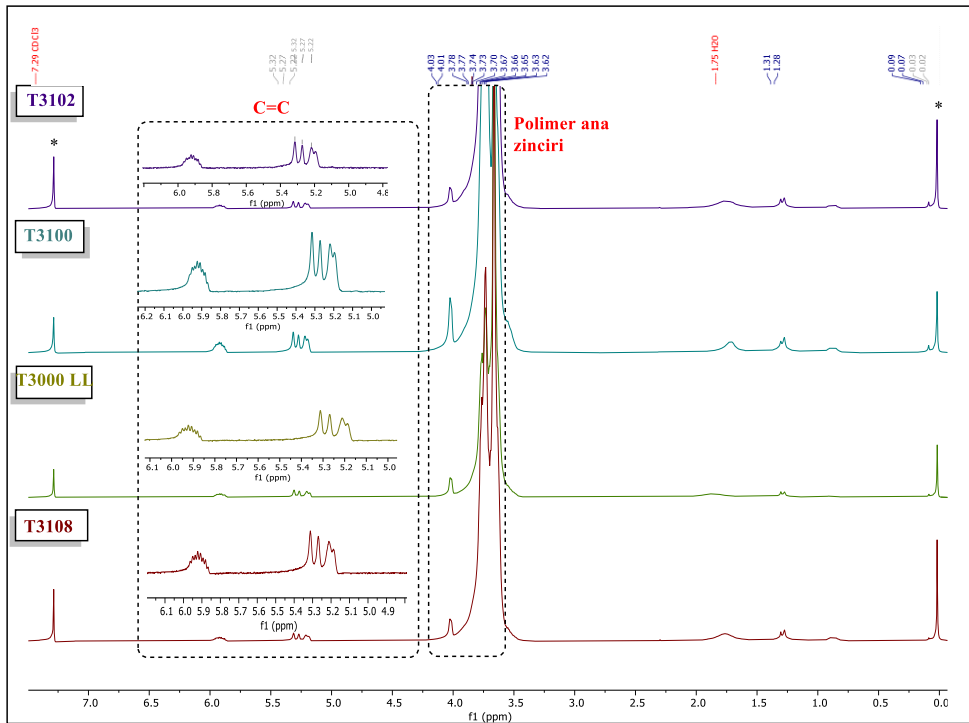
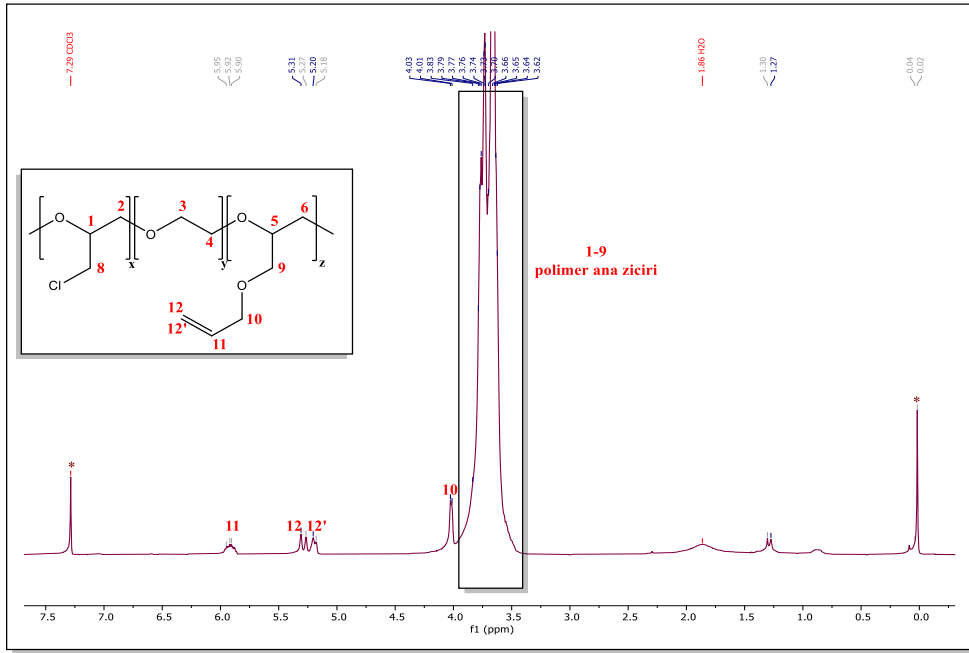
Polimer Bandı	T3108	T3100	T3102	T3000LL
A <sub>CH2</sub>	2413	2871	1891	2869
A <sub>C=C</sub>	6,9	9,3	2,6	4,7
A <sub>C-Cl</sub>	480	707	686	597
A <sub>C-O</sub>	4556	4332	4188	4559
A <sub>C=C</sub> /A <sub>CH2</sub>	0,003	0,003	0,0013	0,0016
A <sub>C-Cl</sub> /A <sub>CH2</sub>	0,20	0,25	0,3	0,2
A <sub>C-O</sub> /A <sub>CH2</sub>	1,9	1,5	2,2	1,6

#### 4.1.3. Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) Terpolimerlerinin <sup>1</sup>H NMR ile Karakterizasyonu

Tez çalışmasında kullanılan P(ECH-co-EO-co-AGE) polimerlerin yapısal karakterizasyonu <sup>1</sup>H-NMR yöntemiyle de incelenmiştir. T3108 polimer örneğinin NMR spektrumu Şekil 4.5’de verilmiştir. T3012, T3100 ve T3000LL polimerleri için de Şekil 4.6’da verilen spektruma çok benzeyen spektrumlar elde edilmiştir. T3102, T3100 ve T3000LL polimerlerinin NMR spektrumları T3108’in spektrumu ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6’da verilmiştir. T3012, T3100 ve T3000LL polimerlerinin ayrı ayrı NMR spektrumları ekler bölümünde ayrıca verilmiştir.

T3108’in <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Şekil 4.5) 5,20 ppm ve 5,31 ppm pikleri (-CH<sub>2</sub>=CH) çift bağının varlığını belirtir. Şekil 4.5’de T3108 NMR spektrumunda gösterilmiş olan polimerin açık formülünde 12 ve 12’ olarak belirtilen çift bağdaki CH<sub>2</sub> protonları, farklı kimyasal çevrede oldukları için, kendi aralarında korelasyon yapar (J-2). Ayrıca 12 protonu açık formül üzerinde 11 ile belirtilen protonla da kendi aralarında etkileşime girer (J-3). Bu korelasyonun sonucu CH<sub>2</sub> protonlarının d-d (Doublet of doublet) olduğu görülmüştür. 5,92 ppm’de multipler olarak bulunan diğer pik ise ikili bağdaki CH protonuna (=C-H) aittir. 3,6 ppm ve 5 ppm aralığında gözükten pikler, polimer yapılarındaki farklı metilen gruplarını belirtir. 4 ppm’de görülen pik Cl bağlı metilen (-CH<sub>2</sub>Cl) varlığını belirtirken; 3,66 ppm ve 3,74 ppm grubunda görülen pikler ise eterik yapıdaki metilen (-CH<sub>2</sub>-O-) grubunu belirtir. Ek olarak 3,83 ppm’de görülen pik ise -CH<sub>2</sub>O varlığını dolayısı ile AGE’nin polimer yapısında bulunduğunu belirtir. 0 ppm’deki

singlet standart olarak kullanılan tetrametilsilan ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si) ve 7,3 ppm'de görülen singlet ise çözücü olarak kullanılan döterokloroforma (CDCl<sub>3</sub>) aittir.

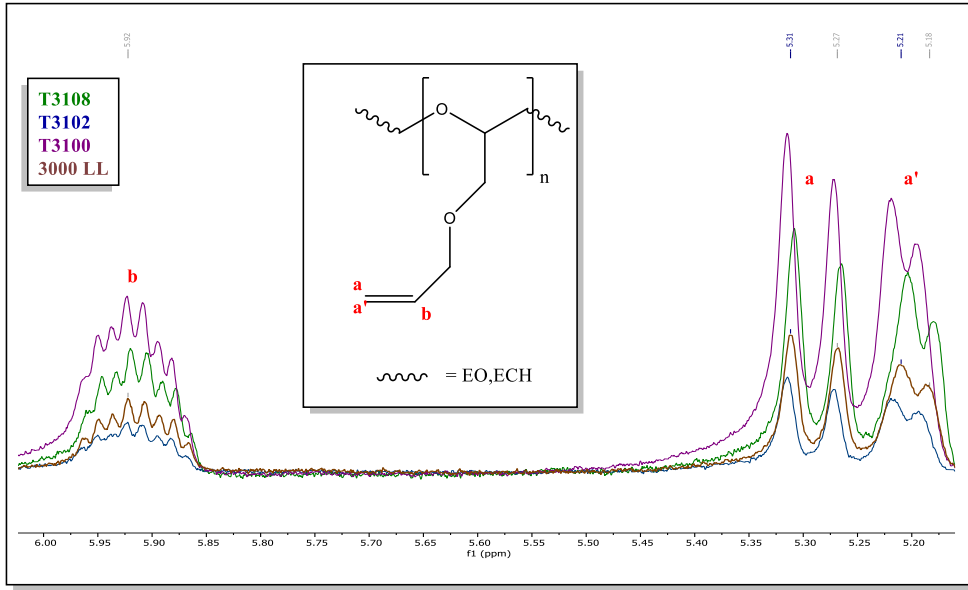


Şekil 4.6'da  $^1\text{H}$  NMR'da  $\text{CDCl}_3$  ile çekilen T3108, T3102, 3100 ve T3000 LL polimer örneklerinin spektrumlarında 5,10 ppm ve 6,50 ppm arası çiftli bağların varlığı görülmektedir. Şekil 4.7'deki b pikindeki  $^1\text{H}$ 'dan gelen sinyal, polimerin diğer tepe noktalarından yeterince net pikler gösterdiği için doğru bir şekilde integre edilebilmesini ve referans alınabilmesini sağlamıştır.

P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) terpolimerleri arasındaki farklar NMR spektrumları üzerinden incelendiği zaman, T3100 örneğinde çift bağ miktarının en yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç en yüksek AGE oranının T3100 örneğinde olduğunu göstermektedir. Bu oran hem teknik veri tablolarında hem de FTIR ile belirlenen oran ile de uyumludur. Çift bağ oranı, Şekil 4.7'deki a piklerinin integre edilmiş alanının, polimerdeki EO miktarıyla değişmeyen ikinci pikin (b piklerinin) alanına oranı ile hesaplanabilir.

$\text{CH}_2=\text{CH}$  piklerinin (Şekil 4.7) integre alanlarının oranları karşılaştırılmış (Tablo 4.3) ve buna göre çiftli bağların yüksekten düşüğe sıralaması T3100>T3108>3000LL>T3102 şeklinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu değişim FTIR ile elde edilen sıralama ile aynıdır.

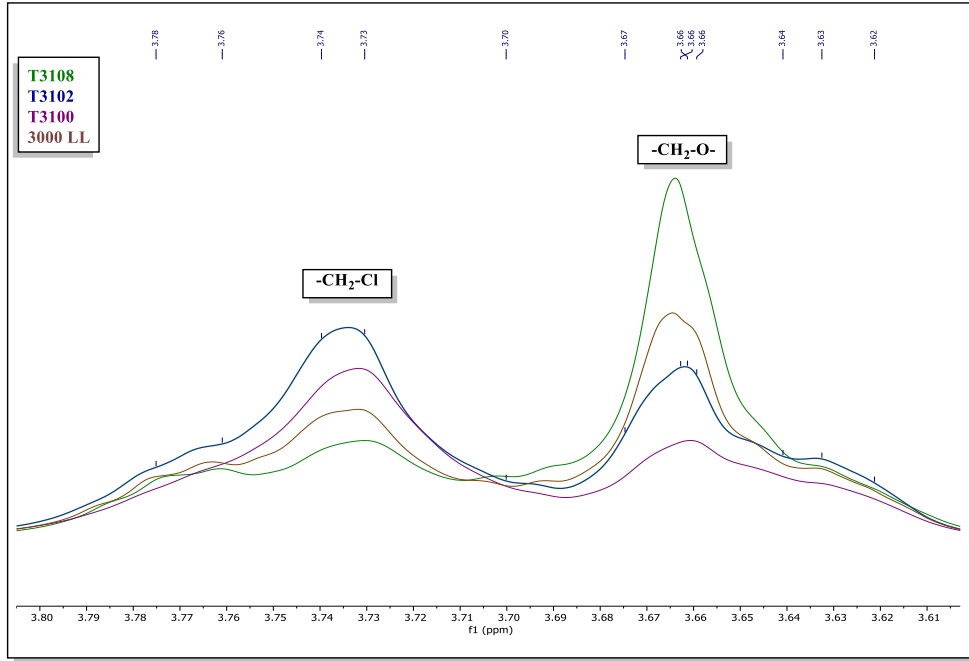
Bu bulgularla AGE'nin yapıdaki varlığı NMR ile de kanıtlanmıştır. T3108 ve T3102 polimerlerinin pikleri karşılaştırıldığı zaman T3108'in AGE oranı bakımından daha zengin olduğu T3102 ise en düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca EO oranı açısından da T3108 daha zengindir. Şekil 4.6'de 3,60-3,80 ppm arasında verilen NMR spektrumları değerlendirilerek Cl oranının ve EO oranının da değişimi incelenmiştir.  $\text{CH}_2\text{Cl}$  ve  $\text{CH}_2\text{O}$  bantlarının değerlendirilmesi sonucunda elde edilen pik alanları Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.7. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL polimerlerinin 5,10- 6,10 ppm arası NMR spektrumlarının karşılaştırması

Tablo 4.3. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL örneklerinin  $^1\text{H}$  NMR’da gözlenen ikili bağlara ait piklerin alan değerleri

Polimer	b Pikinin Yüksekliği (C=C)	b Pikine Göre İntegre Edilmiş Alan (C=C)
<b>T3100</b>	7,57	592
<b>T3108</b>	5,94	318
<b>T3000LL</b>	4,75	245
<b>T3102</b>	2,72	133



Şekil 4.8. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL Polimerlerinin 3,60-3,80 ppm arası NMR spektrumlarının karşılaştırması

Tablo 4.4. Polimer örneklerinin  $^1\text{H}$  NMR’da gözlenen  $\text{CH}_2\text{O}$  bağındaki protonlara ait piklerin alan değerleri

Polimer	Pik Yüksekliği ( $\text{CH}_2\text{O}$ )	İntegre Edilmiş Pik Alanı ( $\text{CH}_2\text{O}$ )
<b>T3108</b>	1238	132913
<b>T3000LL</b>	545	43509
<b>T3102</b>	148	2683
<b>T3100</b>	71,0	1334

Tablo 4.5. Polimer örneklerinin  $^1\text{H}$  NMR’da gözlenen  $\text{CH}_2\text{Cl}$  bağındaki protonlara ait piklerin alan değerleri

Polimer	Pik Yüksekliği ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ )	İntegre Edilmiş Pik Alanı ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ )
<b>T3108</b>	318,9	57754
<b>T3000LL</b>	463,2	59036
<b>T3102</b>	664,2	145234
<b>T3100</b>	607,5	93547

Cl dolayısıyla ECH monomer oranının değişimi incelendiğinde FTIR sonuçlarında gözlemlendiği gibi en yüksek ECH monomer oranı T3102 de en düşük ECH oranı ise T3108

de gözlenmiştir. Sıralama TDS ve FTIR sonuçlarında olduğu gibi T3102>T3100>T3000LL>T3108 şeklindedir.

EO monomer oranının NMR analizleri ile hesaplandığında en yüksek EO monomeri T3108'de gözlenirken T3100'de en düşük oranda EO olduğu tespit edilmiştir. NMR ile de EO monomer oranı T3108>T3000LL>T3102>T3100 sıralaması ile değiştiği tespit edilmiştir.

#### **4.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) Polimerleri Üzerindeki Etkisi**

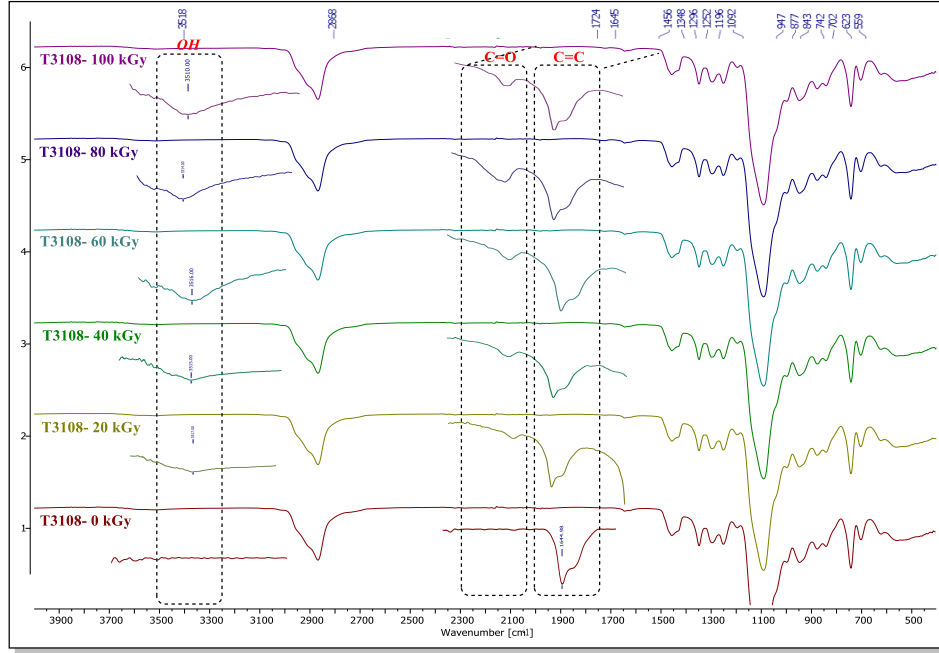
Poli(epiklorohidrin *ko*-(etilen oksit)-*ko*-(allil glisidil eter)) (P(ECH-co-EO-co-AGE)) polimerinin radyasyon kararlılığını araştırmak ve bu polimeri oluşturan monomerlerin oranının epiklorohidrin esaslı terpolimerlerin radyasyonla etkileştirildiğinde nasıl bir tepki verdiğini yani zincir kesilmesine mi çapraz bağlanmaya mı uğradığını belirlemek amacıyla T3108, T3000LL, T3102, T3100 kodlu GEKO polimerleri elektron demetleri ile 0-100 kGy arasında atmosferik koşullara ışınlanmıştır. Işınlanan örneklerin önce FTIR ile yapısal karakterizasyonu yapılmıştır.

##### **4.2.1. İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) Polimerlerinin FTIR ile Karakterizasyonu**

###### **4.2.1.1. T3108 Polimerinin İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası FTIR ile İncelemesi**

Işınlanmamış (0 kGy) T3108 ait örneğin FTIR spektrumunda gözlenen çift bağlara ait pikin şiddetinin ışınlanmış (20 kGy, 40 kGy, 60 kGy, 80 kGy ve 100 kGy) T3108 örneklerinin pik şiddetinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Işınlama dozunun artmasıyla ikili bağa ait bandın şiddetinde bir azalma gözlenmiştir. Hem ışınlanmış hem de ışınlanmamış örneklerin spektrumlarında hidroksil grubunun (-OH) karakteristik tepe noktasına karşılık gelen  $3517\text{ cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon bandı görülmüştür. Bu pikler ve değişimi ışınlama sonucunda oluşan radikallerin oksijenle reaksiyonunu işaret etmektedir [50], [51]. Polimerlerin ışınlanması, polimer yapısındaki çift bağların tüketilmesine neden olur ve işlem oksijen atmosferi altında yapıldığından bir oksidasyon reaksiyonuyla sonuçlanır [52]. T3108'de asit grubunun oluşumunun gözlemlenmesi, asit fonksiyonel gruplarından karbonil (C=O) ve karboksilik asit (-C-OOH) gruplarına bağlı olarak  $1700\text{ cm}^{-1}$  ile  $1760\text{ cm}^{-1}$  aralığında yeni pikler gözlenmiştir.

Şekil 4.9’de ve Tablo 4.6’da gösterildiği gibi, 1644  $\text{cm}^{-1}$ ’deki çift bantların pik şiddetlerinin (absorpsiyon yoğunluklarının) absorplanan dozun artmasıyla azaldığını açıkça görebiliriz. Işınlama 0’dan 100 kGy’ye doğru artarken çift bağların miktarının azaldığı, çapraz bağlanma oranının (jel oranının) ise arttığı gözlenmiştir.

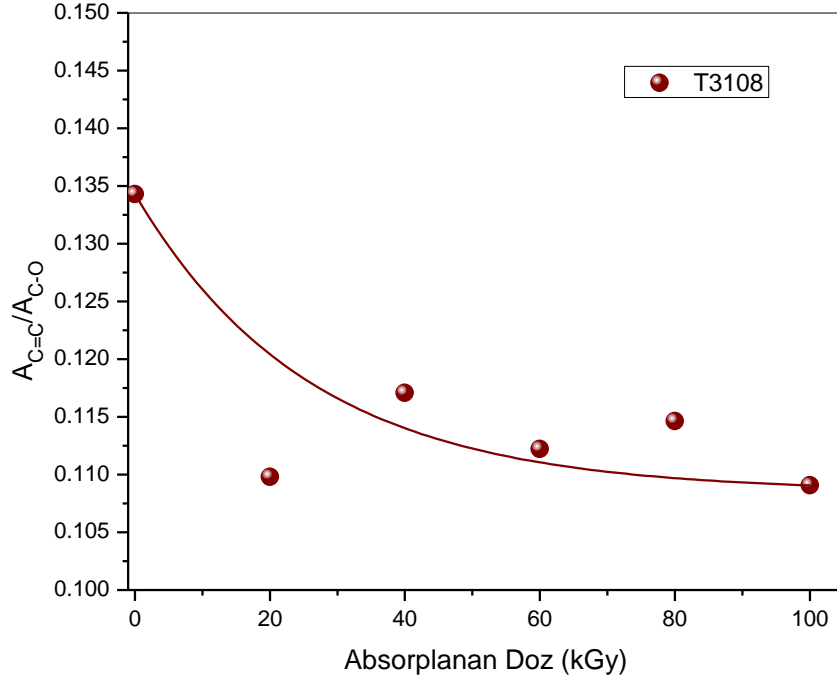


Şekil 4.9. Farklı dozlarda ışınlanmış T3108 polimerinin FTIR spektrumları.

$A_{C=C}/A_{CH_2O}$  bant oranının doz ile değişimi Şekil 4.10’da verilmiştir. Şekil 4.10’dan görüldüğü gibi iyonlaştırıcı radyasyonun P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) polimeri üzerindeki net etkisi, vinil gruplarının sayısının azalması yönündedir. Bu azalmanın çapraz bağlanma reaksiyonlarının oluşmasına etki ettiği düşünülmektedir.

Tablo 4.6. T3108 polimerindeki ikili bağın pik alanının absorplanan doz ile değişimi

T3108	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
$A_{CH_2O}$	336,4	340,9	398,3	421,9	421,3	472,8
$A_{C=C}$	45,2	37,4	46,6	47,3	48,3	51,6
$A_{C=C}/A_{CH_2O}$	0,1343	0,1097	0,1170	0,1121	0,1146	0,1205



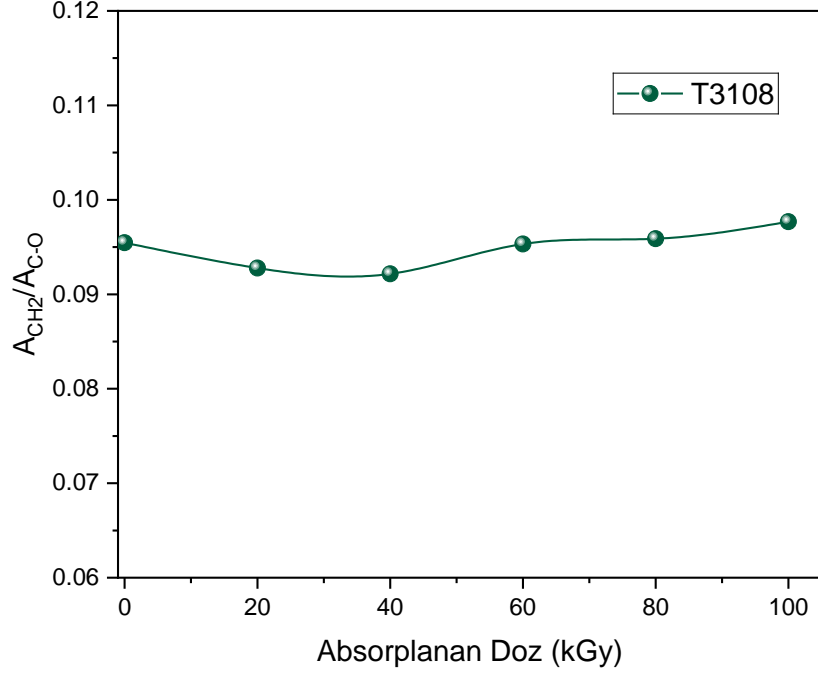
Şekil 4.10. T3108 polimerindeki ikili bağın pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorplanan doz ile değişimi

Polimerlerin yapısında meydana gelen çapraz bağların oluşması nedeniyle  $1460\text{ cm}^{-1}$  ile  $1435\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$  deformasyonu) bandında bir değişim olduğu daha önce Elena Manaila ve arkadaşları tarafından [53] yapılan çalışmalarda gözlenmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonları sonucunda FTIR spektrumlarında  $-\text{CH}_2$  deformasyon bandındaki değişimi incelemek için  $\text{CH}_2$  bandının alanının eter bandının alanına oranı hesaplanmıştır. Bant alan değerleri Tablo 4.7’de verilmiştir.  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CO}}$  bant oranının doz ile değişimi Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ışınlama dozu ile  $-\text{CH}_2$  deformasyon pikinde çok büyük bir değişim gözlenmemiştir.

Tablo 4.7. T3108 polimerindeki  $\text{CH}_2$  gruplarının absorplanan doz ile değişimi

Polimer Bandı T3108	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
$A_{\text{CO}}$	4642,5	4532,5	4532,1	4531,4	4612,2	4612,7
$A_{\text{CH}_2}$	443,1	420,5	417,7	432,0	442,2	450,6
$A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CO}}$	0,095	0,093	0,092	0,095	0,096	0,098



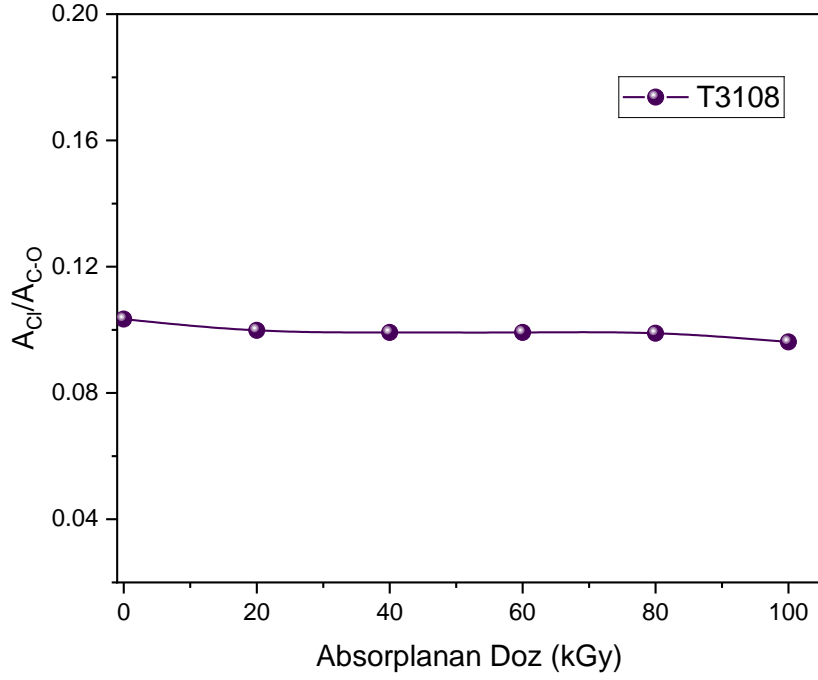


Şekil 4.11. T3108 polimerindeki CH<sub>2</sub> gruplarının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi

Bunun yanı sıra T3108 polimerinin zincir yapısındaki diğer fonksiyonel grupların da (klor ve eter) önemli sayılabilecek bir değişime uğramadığı tespit edilmiştir (Tablo 4.8). Dolayısıyla klor eliminasyonu meydana gelmediği için bir ikili bağın oluşumu da gözlenmemiştir.

Tablo 4.8. T3108 polimerindeki klor bağının absorblanan doz ile değişimi

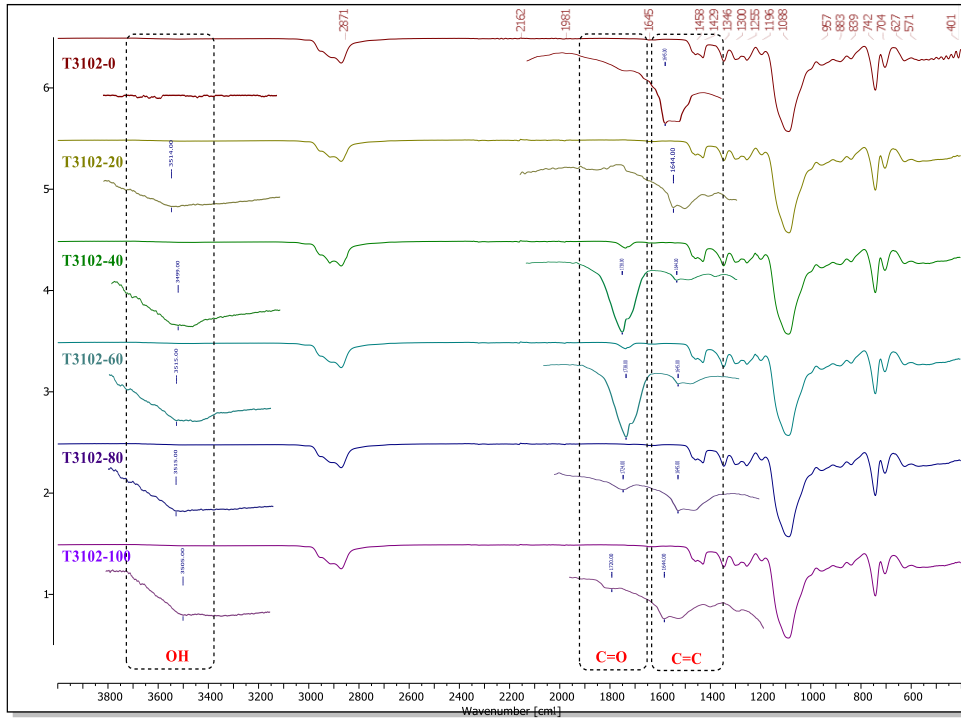
Polimer Bandı T3108	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
A <sub>CO</sub>	4642,5	4532,5	4532,1	4531,4	4612,2	4612,7
A <sub>C-Cl</sub>	480,0	452,6	449,4	449,4	456,3	443,6
A <sub>C-Cl</sub> / A <sub>CO</sub>	0,1034	0,0998	0,0991	0,0992	0,0989	0,0962



Şekil 4.12. T3108 polimerindeki klor bağının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi

#### 4.2.1.2. T3102 Polimerinin İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası FTIR ile İncelemesi

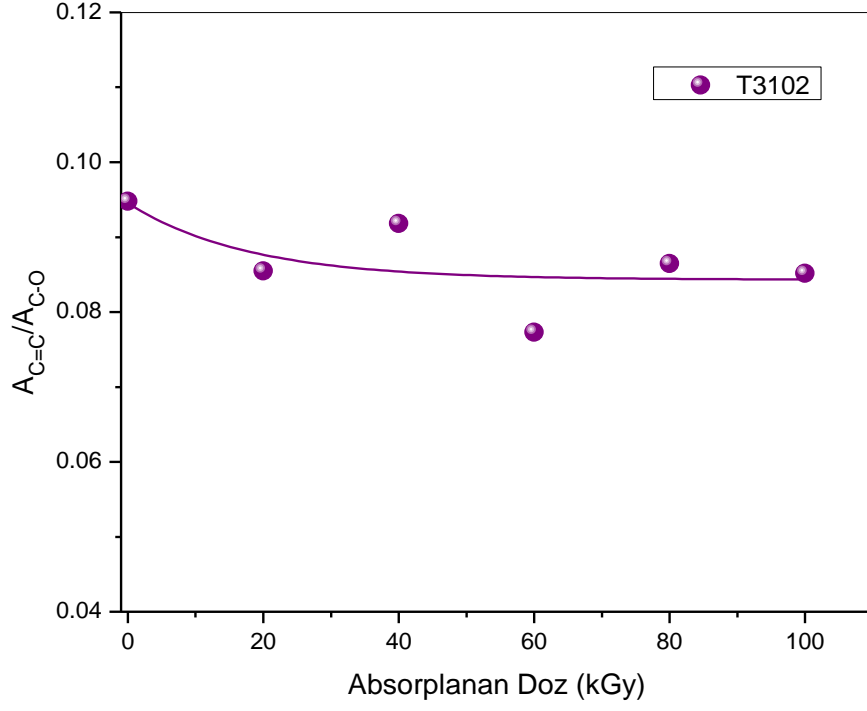
0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış T3102 polimerinin FTIR spektrumu Şekil 4.13'te verilmiştir. T3108'de olduğu gibi T3102'de de ışınlama dozunun artmasıyla  $1644\text{ cm}^{-1}$ ,deki C=C gerilmesinin şiddetinde bir azalma görülmüştür (Tablo 4.9 ve Şekil 4.14). Diğer yandan oksidatif bozunma sonucunda oluşan  $1720\text{ cm}^{-1}$  ile  $1730\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen karbonil bandının şiddetinin 60 kGy ışınlama dozuna bağlı olarak hızla arttığı daha yüksek dozlarda ise azalma eğilimine girdiği görülmüştür. Işınlama dozunun artmasıyla polimerin yapısının farklı kimyasal çevreye sahip olduğunu göstermektedir. Işınlama sonrasında asit oluşumu  $3500\text{ cm}^{-1}$ 'deki oluşan yeni pik ile de doğrulanmıştır.  $749\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen Cl asimetrik deformasyon bandının absorpsiyon şiddetlerinde çok önemli bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4.15). Bu durum iyonlaştırıcı radyasyonla yapılan etkileşim sonucunda çapraz bağlanmaların klor eliminasyonu ile gerçekleşmediği göstermektedir (Tablo 4.10, Şekil 4.16). T3102 polimerlerin yapısında çapraz bağların oluşması nedeniyle  $1460\text{ cm}^{-1}$  ile  $1435\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$  deformasyonu) bandında 40 kGy kadar hafif bir azalma bu doz değerinden sonra bir miktar artış gözlenmiştir (Tablo 4.11, Şekil 4.18).



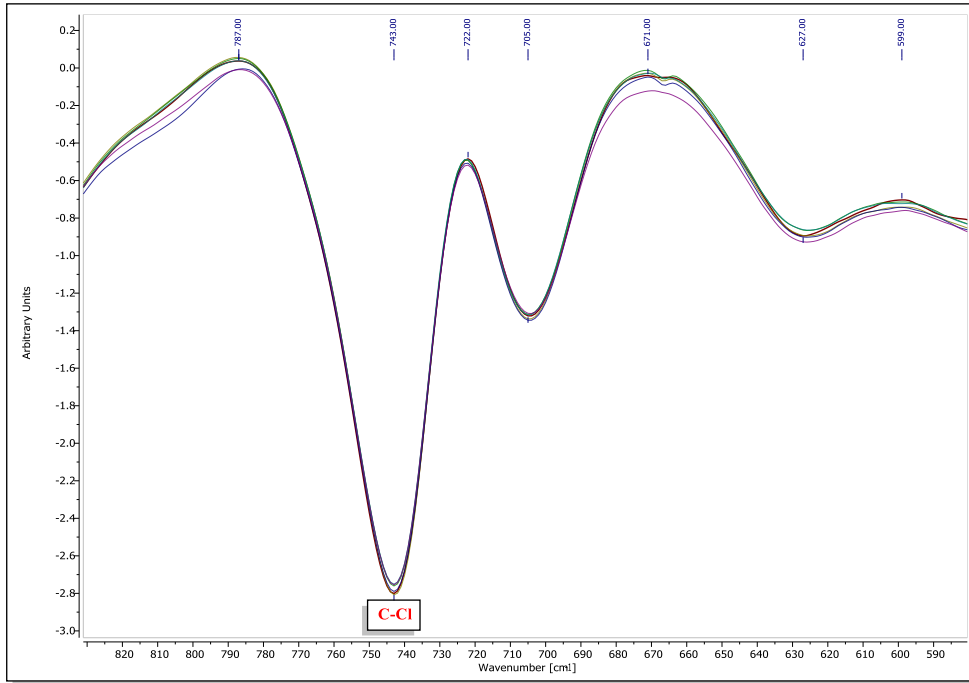
Şekil 4.13. Farklı dozlarda ışınlanmış T3102 polimerinin FTIR spektrumları.

Tablo 4.9. T3102 polimerindeki ikili bağ pik alanının absorblanan doz ile değişimi

T3102	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
$A_{CH_2O}$	354,0	202,4	245,8	282,6	299,5	277,7
$A_{C=C}$	33,5	17,3	22,8	20,8	25,9	23,6
$A_{C=C}/A_{CH_2O}$	0,0946	0,0855	0,0927	0,0736	0,0864	0,0845



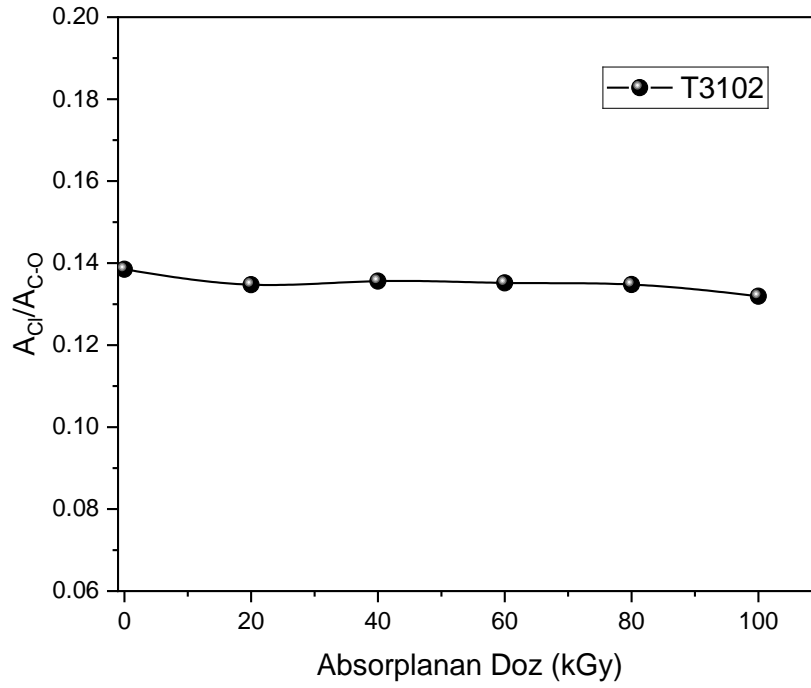
Şekil 4.14. T3102 polimerindeki ikili bağın pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi.



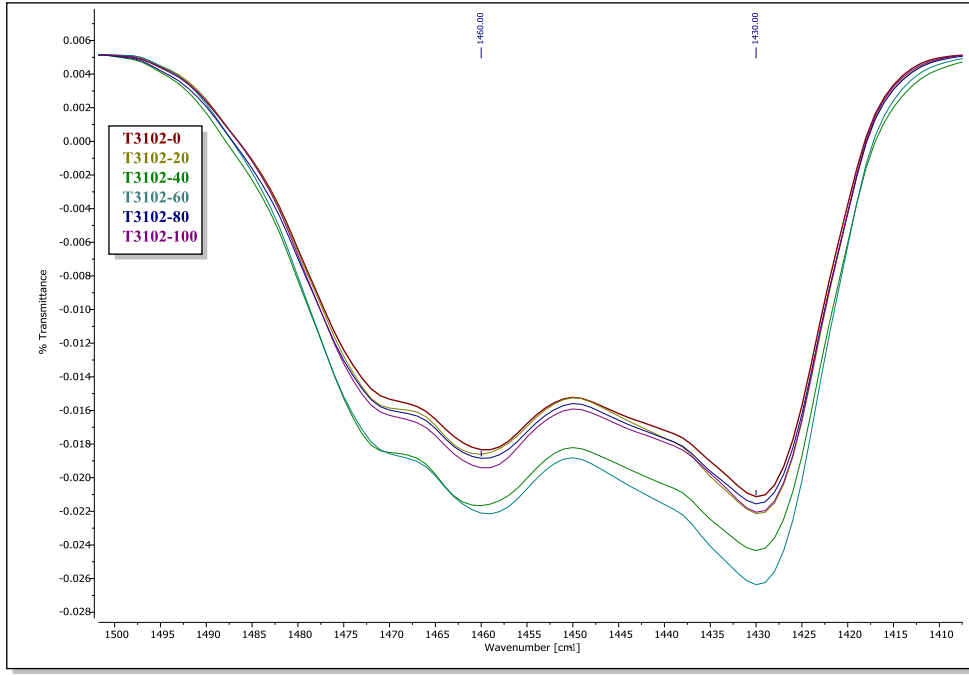
Şekil 4.15. Farklı dozlarda ışınlanmış T3102 'in FTIR spektrumlarında Cl bandının değişimi

Tablo 4.10. T3102 polimerindeki klor bağının absorblanan doz ile değişimi

Polimer Bandı T3102	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
$A_{CO}$	4954,2	4599,7	4988,4	5118,6	5015,6	4811,8
$A_{C-Cl}$	686,0	619,7	676,4	691,9	676,0	634,8
$A_{C-Cl}/A_{CO}$	0,1385	0,1347	0,1356	0,1352	0,1348	0,1319



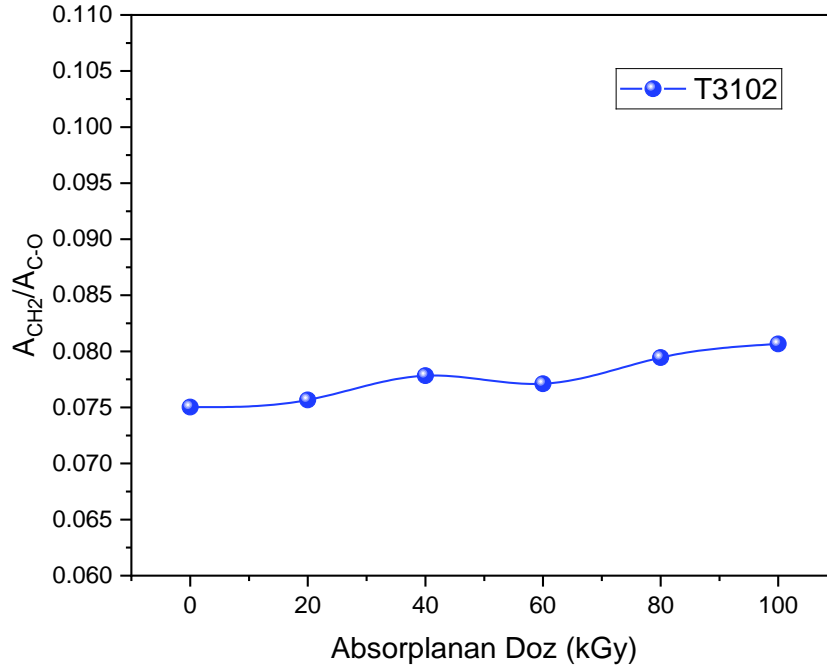
Şekil 4.16. T3102 polimerindeki klor bağının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi.



Şekil 4.17. Farklı dozlarda ışınlanmış T3102'nin FTIR spektrumlarında CH<sub>2</sub> bandının değişimi.

Tablo 4.11. T3102 polimerindeki CH<sub>2</sub> gruplarının absorblanan doz ile değişimi

<b>Polimer Bandı T3102</b>	<b>0 kGy</b>	<b>20 kGy</b>	<b>40 kGy</b>	<b>60 kGy</b>	<b>80 kGy</b>	<b>100 kGy</b>
A <sub>CO</sub>	4954,2	4599,7	4988,4	5118,6	5015,6	4811,8
A <sub>CH2</sub>	471	431	430	521	508	494
A <sub>CH2</sub> /A <sub>CO</sub>	0,07	0,076	0,078	0,07	0,08	0,08



Şekil 4.18. T3102 polimerindeki CH<sub>2</sub> gruplarının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi

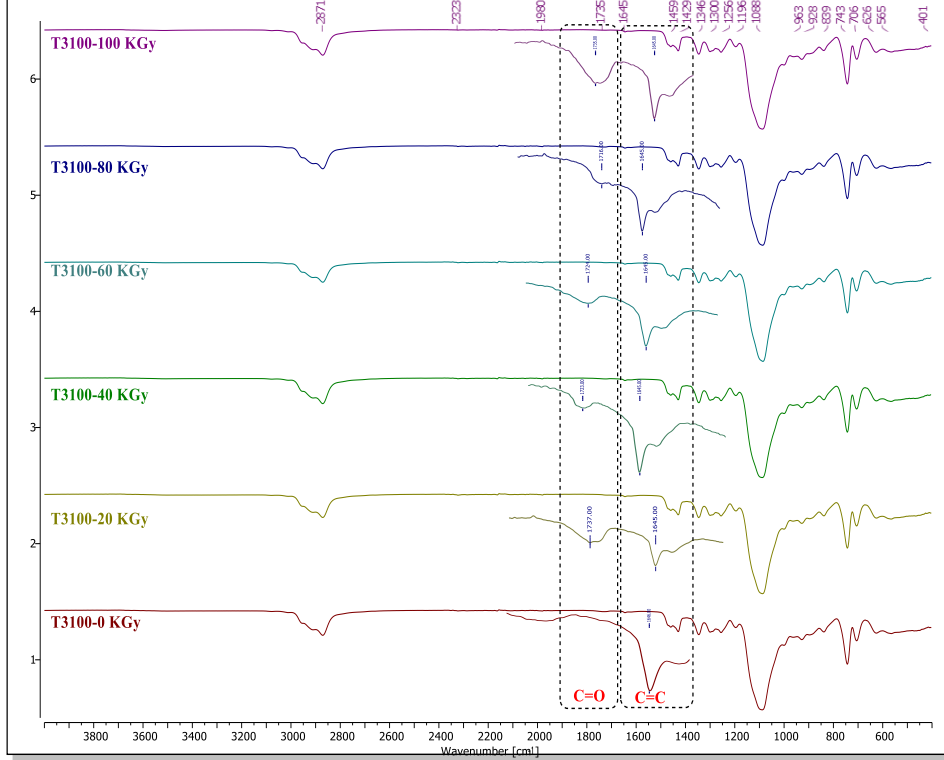
#### 4.2.1.3. T3100 Polimerinin İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası FTIR ile İncelemesi

T3100 kodlu P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) terpolimeri ECH'nın yanı sıra AGE açısından da diğer polimerlerden zengin bir polimer olduğu için elektron demetleri ile etkileştiğinde, oksidasyon yoluyla daha fazla karbonil fonksiyonel grubuna sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bir sonraki bölümde açıklanacağı gibi daha fazla çapraz bağlanma gösteren bir polimer olduğu görülmüştür.

Şekil 4.19'de farklı dozlarda ışınlanan örneklerin FTIR spektrumları incelendiği zaman C=C absorpsiyon bandının ( $1655\text{ cm}^{-1}$  ile  $1645\text{ cm}^{-1}$ ) yoğunluğunda yine bir azalma olduğunu görülmüştür. Bu azalma yine çapraz bağlanmaların ışınlama sonucunda gerçekleştiğinin bir göstergesidir.  $1450\text{ cm}^{-1}$  ve  $1435\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın şiddetinin ( $-\text{CH}_2$  deformasyonu) arttığını ve  $1720\text{ cm}^{-1}$  ile  $1740\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir bant oluştuğu görülmüştür (Karboksilik asidin güçlü bir şekilde bağlanmış C-O grubunun asimetrik gerilmesi).

T3100 polimeri FTIR ile incelendiğinde tüm ışınlamalarda karboksilik asit bandının oluştuğu gözlenmiştir. Bunun reaksiyon ortamındaki oksijenden ve buna bağlı olarak

radikal oluşumu ile oksidasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Asidin oluştuğu spektrumda  $1736\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir pik görülmesiyle anlaşılmıştır. Tablo 4.13'de belirtilen sonuçlara göre, T3100 örneğinin ışınlama sonrasında klor fonksiyonel grubunun oranında T3108 ve T3102'den biraz daha fazla oranda az da olsa bir azalma gözlenmiştir (Şekil 4.21).

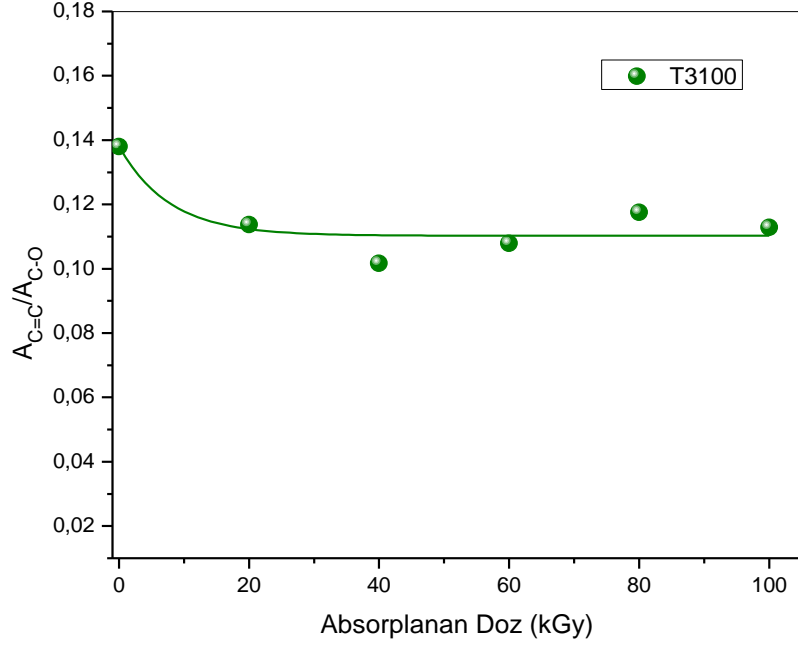


Şekil 4.19. Farklı dozlarda ışınlanan T3100 polimerine ait FTIR spektrumları

Tablo 4.12. T3100 polimerindeki ikili bağın pik alanının absorblanan doz ile değişimi

T3100	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
$A_{\text{CH}_2\text{O}}$	241,3	205,0	167	252,3	200,4	216,3
$A_{\text{C}=\text{C}}$	33,3	23,3	17	27,2	23,5	24,4
$A_{\text{C}=\text{C}}/A_{\text{CH}_2\text{O}}$	0,1380	0,1136	0,1018	0,1078	0,1173	0,1128





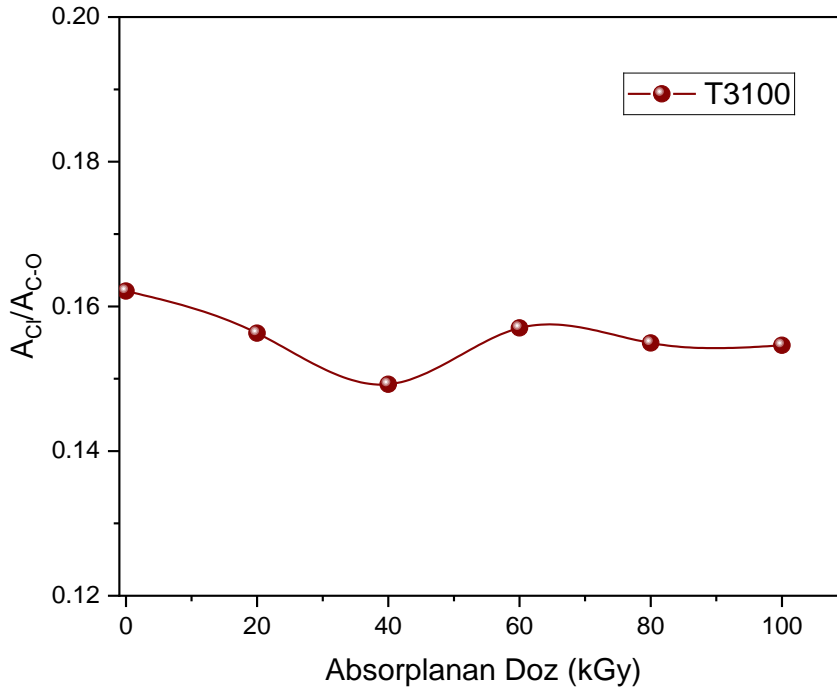
Şekil 4.20. T3100 polimerindeki ikili bağın pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi.

Şekil 4.20’de belirtilen C=C ikili bağ yoğunluklarının absorblanan doz miktarına büyük ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. Işınlama dozunun artmasıyla 40 kGy kadar C=C ikili bağ oranında azalma görülmüştür. Bu doz değerinden sonra yeni yan reaksiyonlar sonucunda bu bağların oluşumunda tekrar bir miktar artış gözlenmiştir.

T3108 ve T3102 ‘de olduğu gibi T3100 içinde Cl ve CH<sub>2</sub> bantlarının ışınlama dozu ile değişimi incelenmiştir. Cl gruplarının band oranının doz ile değişimi Tablo 4.13’de ve Şekil 4.21’de verilmiştir. Şekil 4.21’den görüldüğü gibi absorblanan dozun artmasıyla klor gruplarında bir miktar azalma gözlenmiştir. CH<sub>2</sub> gruplarının değişimine bakıldığında Tablo 4.14 ve Şekil 4.22 absorblanan doz arttıkça artış yönünde bir eğilim vardır. Bu değişimlerin yine çapraz bağlanma reaksiyonlarının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu değişimlerin neden gerçekleştiği T3000LL’de çok daha net olarak gözlenen Cl ve CH<sub>2</sub> gruplarındaki değişimleri açıklayabilmek için verilen mekanizmalardan sonra çok daha net anlaşılacaktır.

Tablo 4.13. T3100 polimerindeki klor bağının absorblanan doz ile değişimi

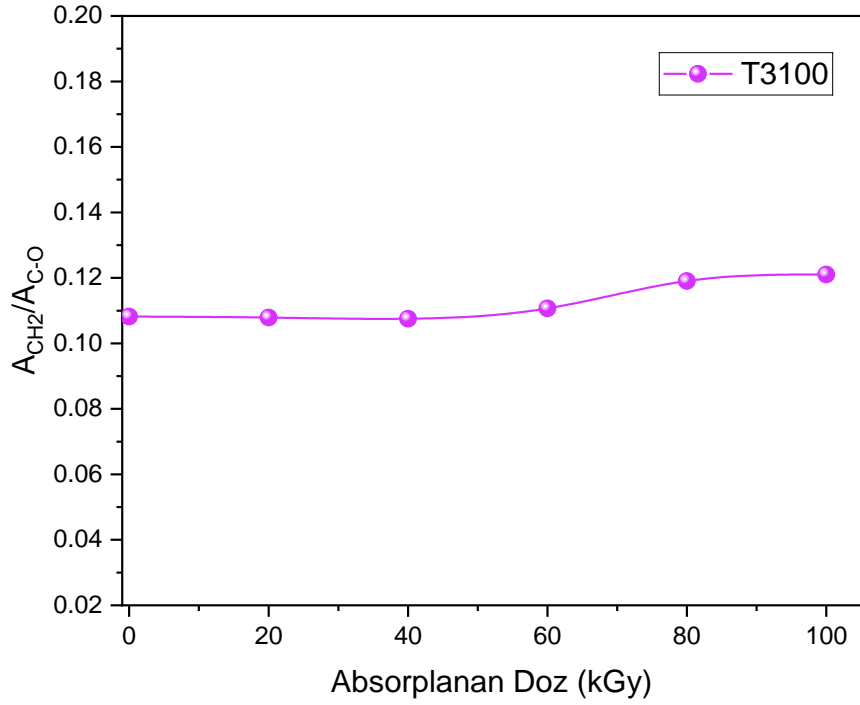
Polimer Bandı T3100	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
A <sub>CO</sub>	4333	4019	3617	4264	4010	3929
A <sub>C-Cl</sub>	702,4	628,1	539,9	669,6	621,3	607,5
A <sub>C-Cl</sub> / A <sub>CO</sub>	0,1621	0,1563	0,1493	0,1570	0,1549	0,1546



Şekil 4.21. T3100 polimerindeki klor bağının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi.

Tablo 4.14. 3100 polimerindeki CH<sub>2</sub> gruplarının absorblanan doz ile değişimi

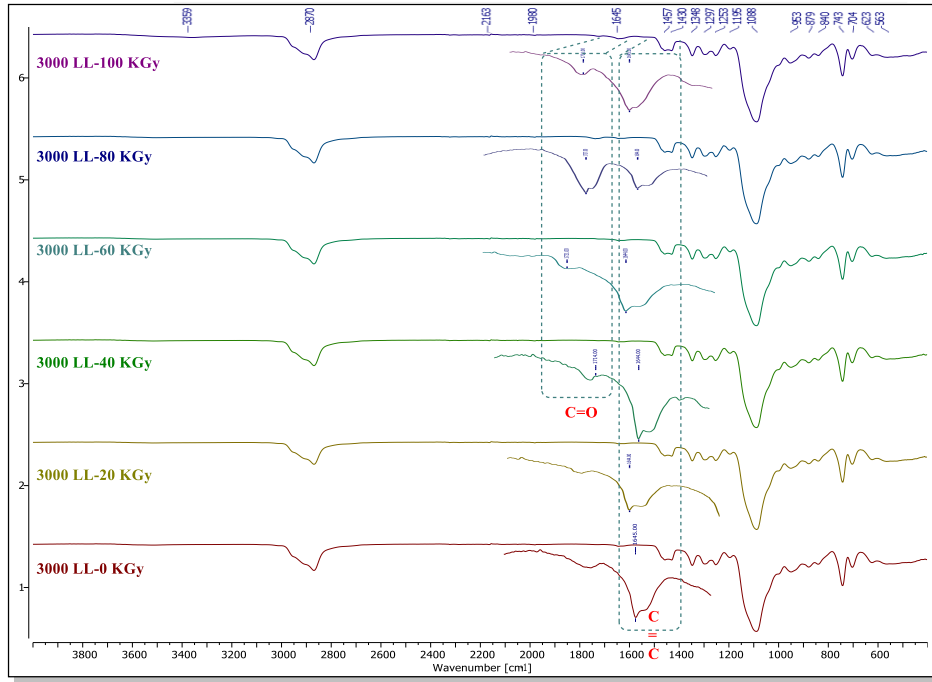
Polimer Bandı T3100	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
A <sub>CO</sub>	4333	4019	3617	4264	4010	3929
A <sub>CH<sub>2</sub></sub>	468,9	433,6	388,9	471,9	477,4	475,6
A <sub>CH<sub>2</sub></sub> /A <sub>CO</sub>	0,1082	0,1079	0,1075	0,1107	0,1190	0,1210



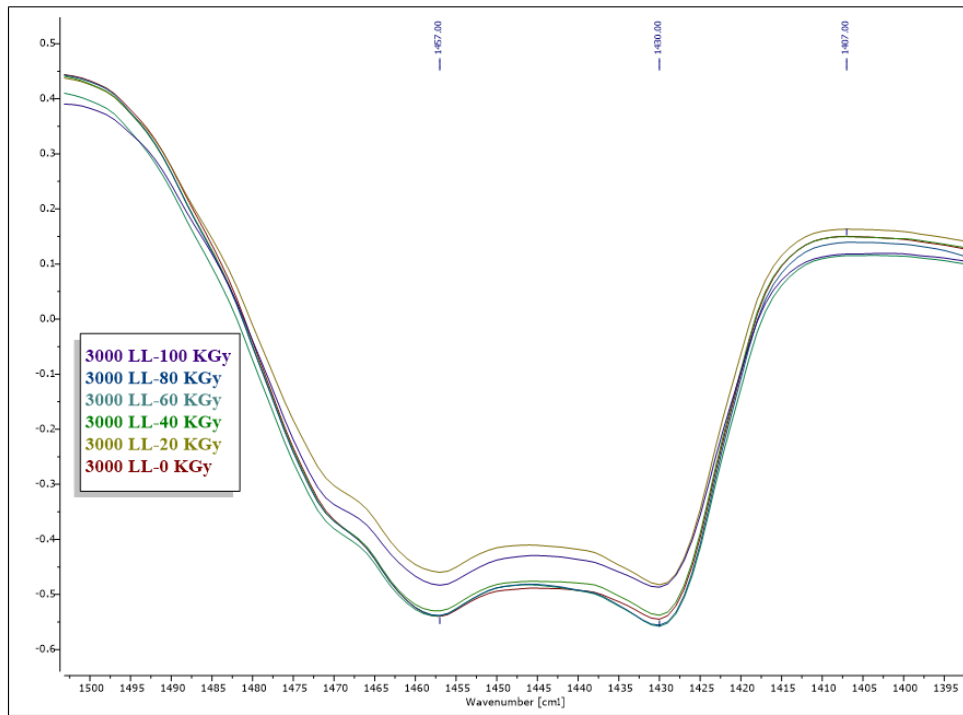
Şekil 4.22. T3100 polimerindeki CH<sub>2</sub> gruplarının pik alanının eterik bağın pik alanına oranının absorblanan doz ile değişimi

#### 4.2.1.4. T3000LL Polimerinin İyonlaştırıcı Radyasyon Sonrası FTIR ile İncelemesi

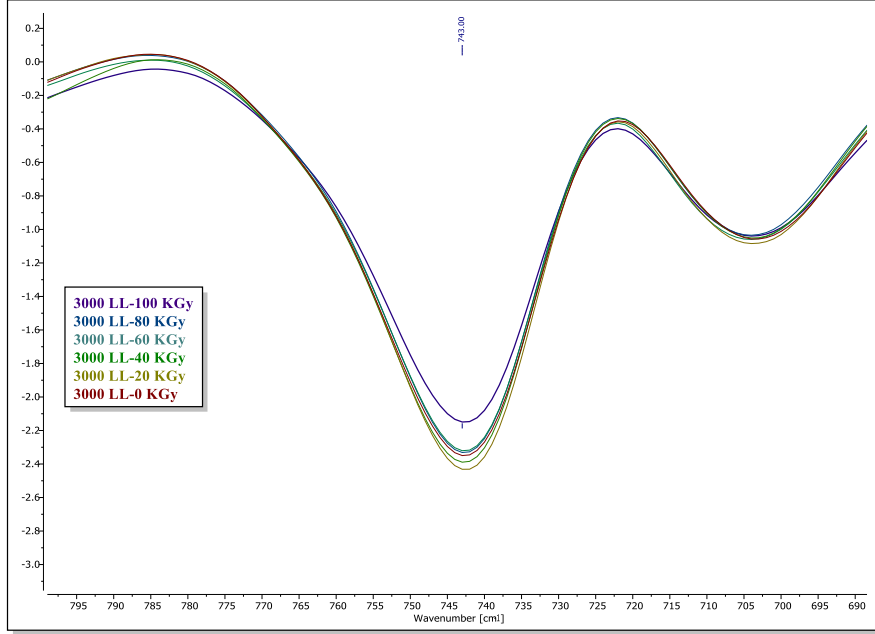
İncelenen polimerler içinde T3000LL en düşük viskoziteye ve molekül ağırlığına sahip polimerdir. Bu polimerin iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşimi sonucunda diğer polimerlerde gözlenen değişimlerden daha fazla yapısal değişikliklerin olduğu FTIR spektrumlarından tespit edilmiştir. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanan T3000LL örneklerinin 4000 cm<sup>-1</sup> ile 400 cm<sup>-1</sup> aralığındaki FTIR spektrumu Şekil 4.23’de verilmiştir. Özellikle 40 kGy ile 100 kGy arasında ışınlanan örnekler, 742 cm<sup>-1</sup>, 1425 cm<sup>-1</sup> ve 1644 cm<sup>-1</sup>’deki sırasıyla Cl, CH<sub>2</sub> ve C=C gerilmelerinde önemli değişimler gözlenmiştir. FTIR spektrumlarında 1415 cm<sup>-1</sup> ile 1500 cm<sup>-1</sup> arası CH<sub>2</sub> titreşimindeki değişimler Şekil 4.24’de 690-800 cm<sup>-1</sup> arasındaki Cl grubundaki değişimler ise Şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.23. Farklı dozlarda ışınlanan T3000LL polimerine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.24. Farklı dozlarda ışınlanmış T3000LL örneğinin FTIR spektrumlarında CH<sub>2</sub> bandının değişimi



Şekil 4.25. Farklı dozlarda ışınlanmış T3000LL örneğinin FTIR spektrumlarında Cl bandının değişimi

Şekil 4.24'den görüldüğü gibi ışınlama ile CH<sub>2</sub> bağının gerilme şiddetinde (1420 cm<sup>-1</sup> ile 1450 cm<sup>-1</sup>) bir artış gözlenmiştir. Bunun sebebinin ışınlama ile yeni çapraz bağlanmaların oluşumuna bağlanmıştır.

Şekil 4.25'ten de görüldüğü gibi klor bandının şiddeti absorplanan doz ile azalmıştır. Bu azalmaya paralel olarak, sırasıyla 1737 cm<sup>-1</sup>'de ve 1723 cm<sup>-1</sup>'de özellikle 80 kGy ve 100 kGy'de yüksek oranda klorik asit bandı oluşumu gözlenmiştir. Bu değişimler ışınlama ile ana zincirden klor grubunun uzaklaşmasıyla HCl oluşumuna ve C-C ikili bağların oluşumuna bağlanmıştır. C-C ikili bağların değişimi T3108, T3100, T3102 polimerlerde olduğu gibi incelendiğinde Şekil 4.26 ve Tablo 4.15'te 60 kGy kadar ikili bağ yoğunluğu çapraz bağlanmalar ile azalma gösterirken bu doz değerinden sonra Cl eliminasyonu ile tekrar hızlı bir artış göstermiştir. T3000LL polimeri için Cl bant oranlarının (Tablo 4.15). Işınlama dozu ile değişimi diğer tüm polimerlerin Cl bantlarının değişimi ile birlikte Şekil 4.27'de verilmiştir.

Işınlanmış diğer polimerlerde gözlenmeyen ancak T3000LL polimerinin FTIR spektrumlarında net olarak gözlenen bir diğer önemli değişim CH<sub>2</sub> bağlarında ışınlama ile ortaya çıkan değişimdir. CH<sub>2</sub> bant oranının gözlenen değişimler Tablo 4.17'de ve Şekil

4.28’de diğer ter polimerlerin CH<sub>2</sub> bant oranları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.28’den görüldüğü gibi çapraz bağlanmaların artmasıyla 40 kGy kadar CH<sub>2</sub> bant şiddeti hızla artmış daha yüksek dozlarda daha düşük hızla da olsa da 100 kGy kadar artmaya devam etmiştir/

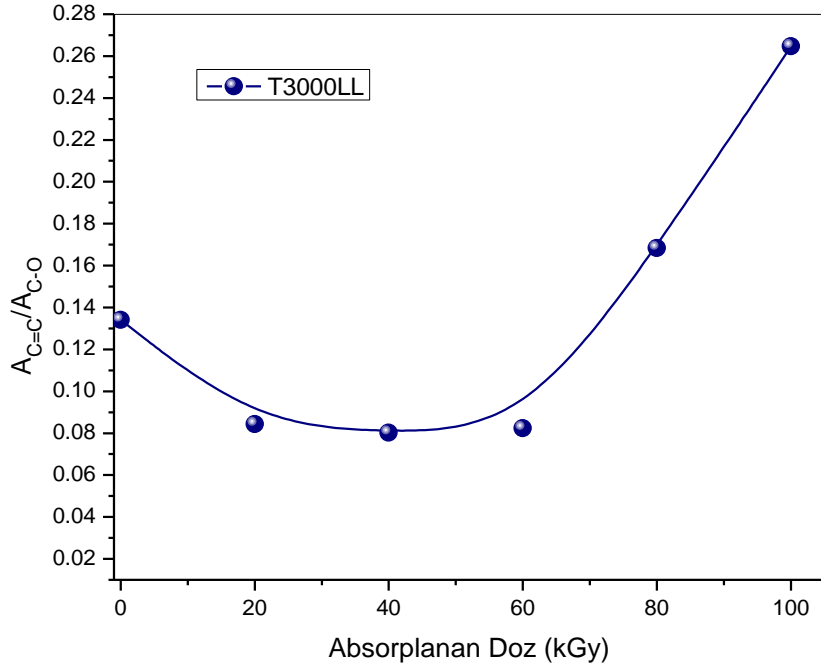
Tablo 4.15. T3000LL polimerindeki klor bağının pik alanının absorblanan doz ile değişimi

<b>Polimer Bandı</b> <b>T3000LL</b>	<b>0 kGy</b>	<b>20 kGy</b>	<b>40 kGy</b>	<b>60 kGy</b>	<b>80 kGy</b>	<b>100 kGy</b>
A <sub>CO</sub>	4586,2	4.036	5059	5317	5208	5082
A <sub>C-Cl</sub>	597,3	516,7	560,9	565,2	575,1	537
A <sub>C-Cl</sub> /A <sub>CO</sub>	0,1302	0,1280	0,1109	0,1063	0,1104	0,1056

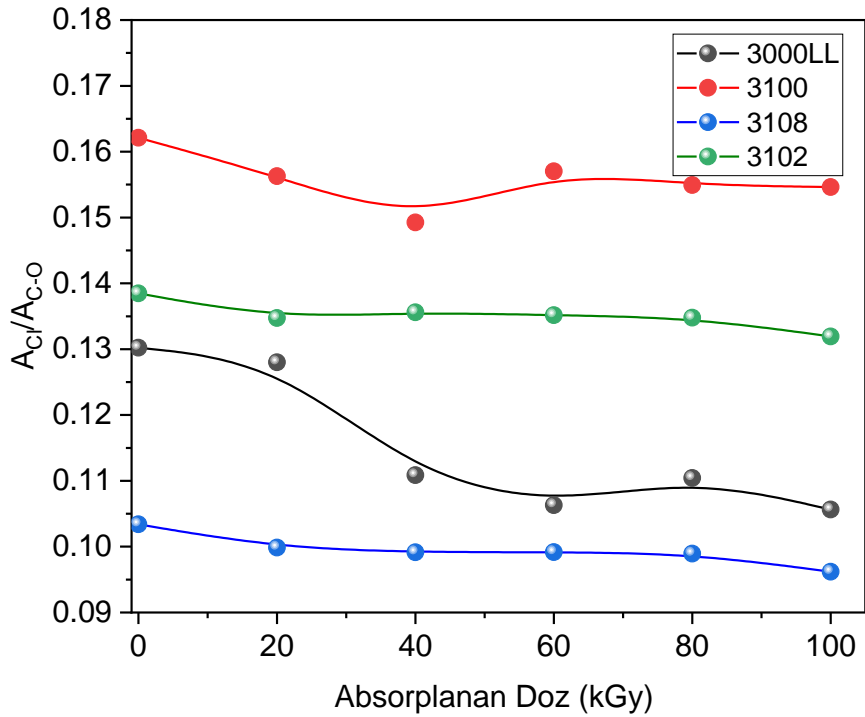
İyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirilen T3000LL’nin klor bantının bozulma reaksiyonu mekanizması, sonrasında çapraz bağlanmaların oluşumu Şekil 4.29’da, klor eliminasyonu ile C-C ikili bağların oluşum mekanizması ise Şekil 4.30’da verilmiştir [54].

Şekil 4.29’da elektron demeti ışınlaması sonrasında T3000LL’nin radyoliz mekanizmasını göstermektedir. Üretici firma tarafından sağlanan teknik veriler ve spektrometrik analizlerle bu polimer için elde edilen Cl, eter ve allil fonksiyonlarının değişimi EB altında bu polimerin muhtemelen yapıdan Cl eliminasyonunun gerçekleştiğini, C-H bağının enerji dağılımıyla karşılaştırıldığında daha düşük olan C-Cl bağının tercihli olarak kırıldığını göstermektedir [55], [56]. Oluşan klor radikali daha sonra bir metilen grubuna saldırmaya eğilim gösterir, bu da reaksiyon I’ de radikal B veya C’nin oluşturulmasına yol açar. Ancak, kanıtlar, radikal C’nin oluşturulması için metilen grubuna saldırmaya daha tercihli olduğunu göstermektedir [57], [58]. Sonuç olarak, radikal C’den kaynaklanan bir zincir reaksiyonu, T3000LL’de önemli Cl içeriğinden dolayı HCl’nin oluşturulmasına ve serbest radikallere erişilebilir hale getirilmesine neden olur, Şekil 4.29’da gösterildiği gibi konjuge doymamışlık meydana gelir. Radikaller A, B veya C, oksijenle temas sonrasında daha da okside olabilir ve 1500-1600 cm<sup>-1</sup> ve 3000-3100 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde tespit edilen peroksit radikallerini oluşturabilir.

T3000LL’de ikili bağ oluşumunun diğer polimerlerden çok daha yüksek olması bu polimerin molekül kütlesinin düşük olması sebebiyle daha fazla zincir esnekliğine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.26. T300LL Polimerinin Farklı Işınlama Dozlarında Çift Bağlarının Değişim Oranları



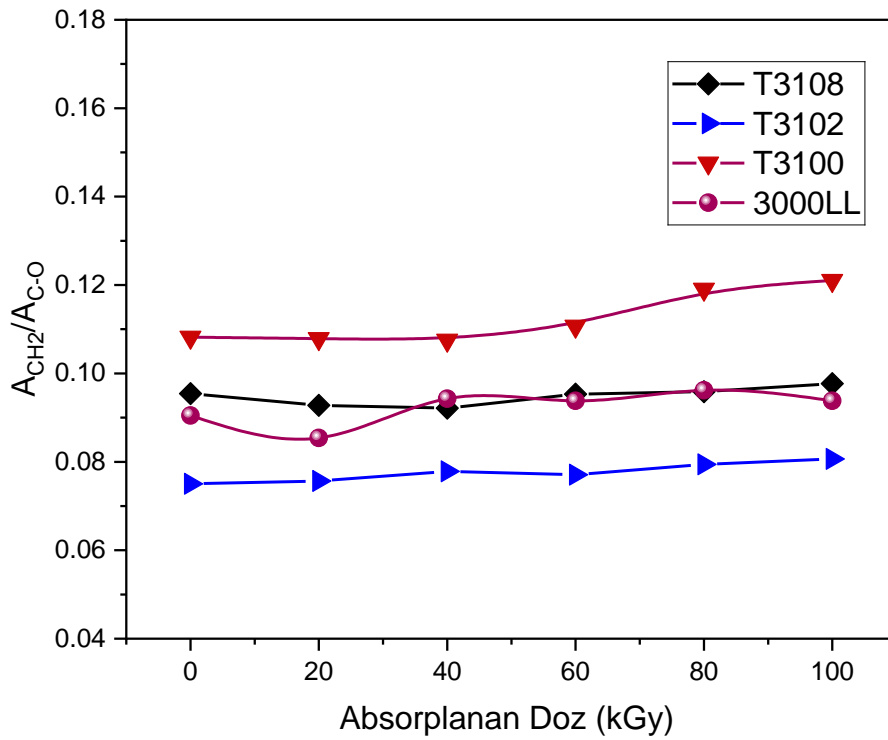
Şekil 4.27. Tüm poliepioklorohidrin P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin klor/eterik bağ oranını ışınlama dozu ile değişimi.

Tablo 4.16. T3000LL polimerindeki ikili bağıın pik alanının absorplanan doz ile değişimi

T3000LL	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
$A_{CH_2O}$	423,1	397	367,6	367,7	377	405,4
$A_{C=c}$	56,7	33,5	29,5	30,3	63,5	107,3
$A_{C=c}/A_{CH_2O}$	0,13	0,08	0,08	0,082	0,17	0,3

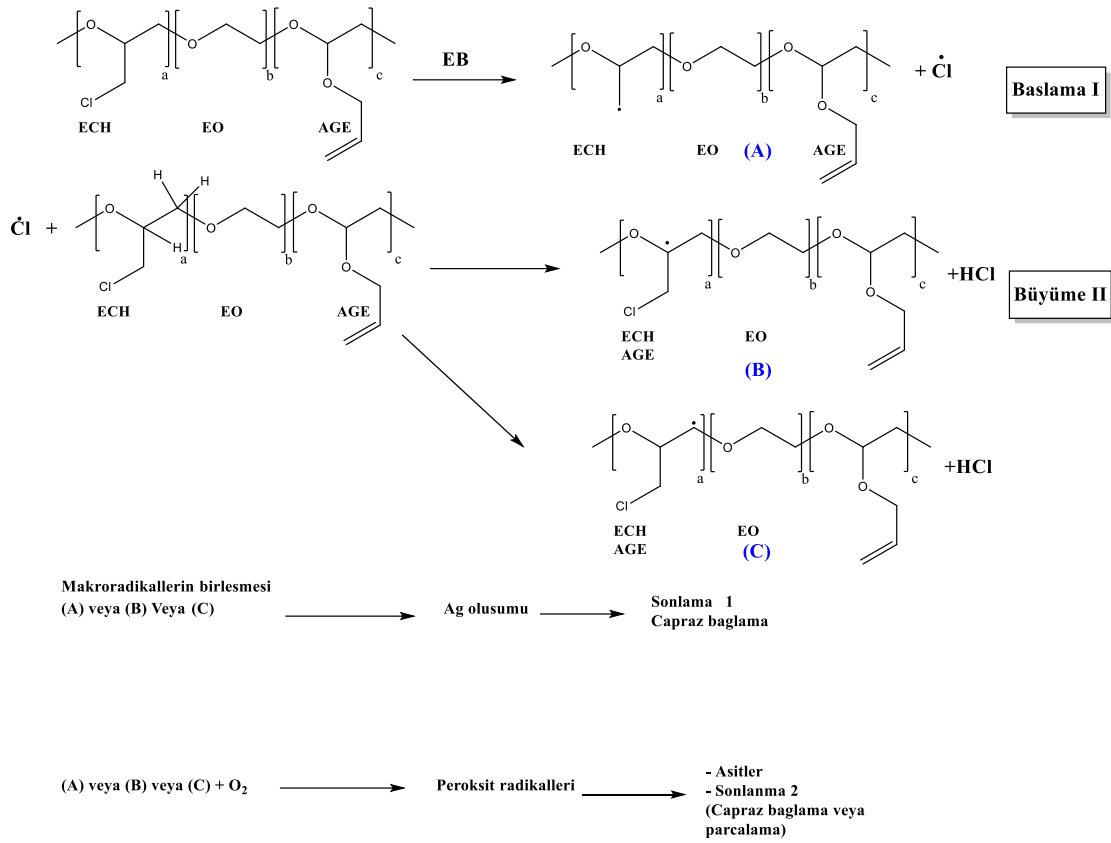
Tablo 4.17. 3000LL polimerindeki  $CH_2$  gruplarının absorplanan doz ile değişimi

Polimer Bandı T3000LL	0 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy	100 kGy
$A_{CO}$	4586,2	4.036	5059	5317	5208	5082
$A_{CH_2}$	200,2	361,9	476,8	498,9	516,5	476,6
$A_{CH_2}/A_{CO}$	0,09	0,08	0,094	0,095	0,096	0,093



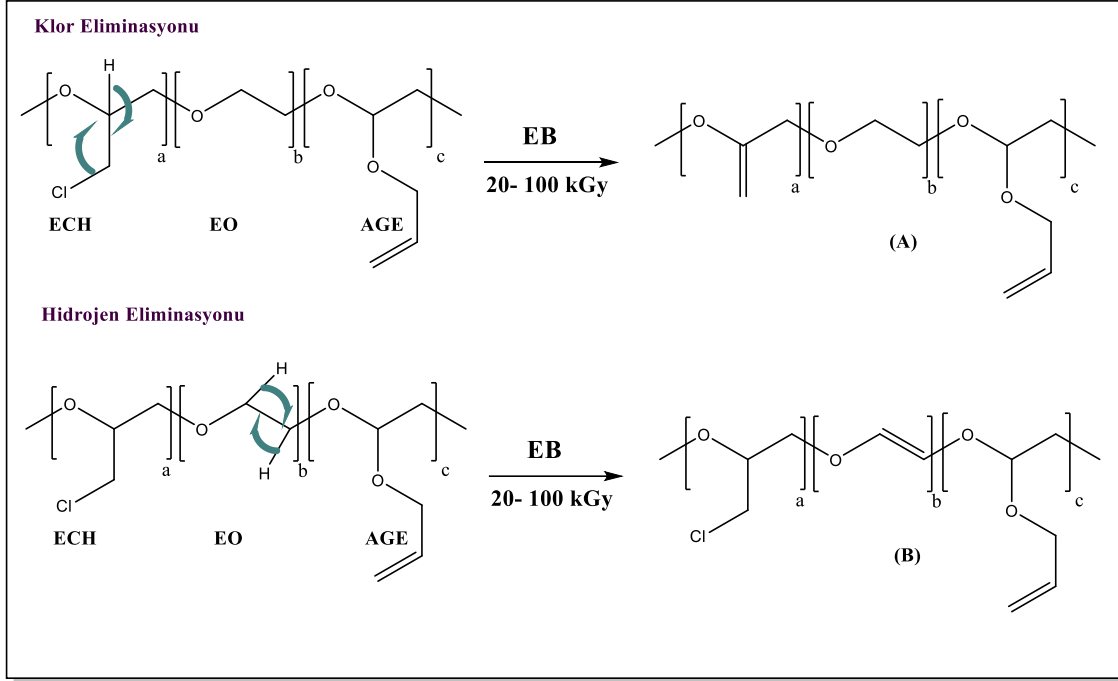
Şekil 4.28. T3000LL polimerindeki  $CH_2$  gruplarının pik alanının eterik bağıın pik alanına oranının absorplanan doz ile değişimi





Şekil 4.29. T3000LL polimerinin elektron demetleri altında klor bandının bozulma reaksiyonu mekanizması

3000LL polimeri, yukarıda açıklanan T3108, T3102 ve T3100 polimer örneklerinden farklı bir davranış göstermiş ve bu polimer için 60 kGy kadar vinil grubundaki azalma diğer polimerlerdeki gibi bir seyir izlerken bu doz değerinden sonra bozunma reaksiyonlarının hızla artmasıyla hem ikili bağ oluşumunda hem de klor eliminasyonunda hızlı artışlar gözlenmiştir. Tablo 3.1’de gösterildiği gibi T3000LL’nin yapısında daha yüksek oranda bulunan EO monomeri, alfa hidrojen ve klor eliminasyonundan dolayı çift bağın oluşumuna sebep olur [59]. Bu eliminasyonun mekanizması Şekil 4.30’da gösterilmektedir. T3000LL polimerinde klor eliminasyonun diğer polimerlerden farklı olarak bu derece yüksek olmasının en önemli sebebinin bu polimerin diğer polimerlere kıyasla daha düşük molekül kütlesine ve daha yüksek zincir esnekliğine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

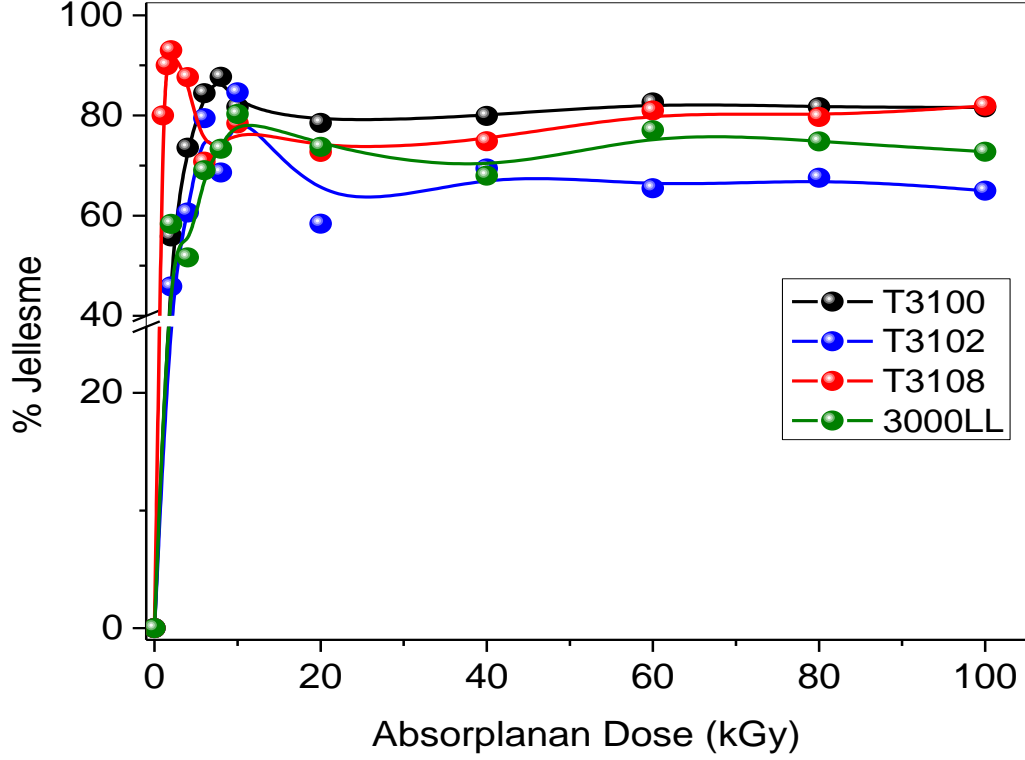


Şekil 4.30. Alfa hidrojen ve klor eliminasyonu genel mekanizması

#### 4.3. İyonlaştırıcı Radyasyonun Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Zincir Yapısına Etkisi

İyonlaştırıcı radyasyonun epiklorohidrin terpolimerlerinin zincir yapısına olan etkisini incelemek ve radyasyonun polimerlerin zincirinde çapraz bağlanma mı yoksa zincir kesilme reaksiyonlarını gerçekleştirdiğini belirlemek amacıyla önce şişme deneyleri yapılmıştır.

0-100 kGy dozlarda iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılan T3108, T3102, T3100 ve T3000LL olmak üzere 4 farklı hidrin terpolimerin jelleşme davranışlarının incelenmesi amacıyla sol-gel analizleri yapılmıştır. Sol ve jel oranları incelendiğinde tüm hidrin terpolimerinin 0 kGy-20 kGy arasında hızla çapraz bağlanmaya uğradığı bu nedenle jel oranının en yüksek seviyeye çıktığı ardından % jelleşme değerinin bir miktar zincir kesilme reaksiyonları yüzünden azaldığı ancak daha sonra çapraz bağlanma ve zincir kesilme reaksiyonlarının bir dengeye ulaşması neticesinde 20-100 kGy doz aralığında % jelleşme oranının çok önemli bir değişim göstermediği görülmüştür. Tüm incelenen P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) terpolimerleri için absorblanan doz ile % jelleşme oranının değişimi Şekil 4.31’da verilmiştir.



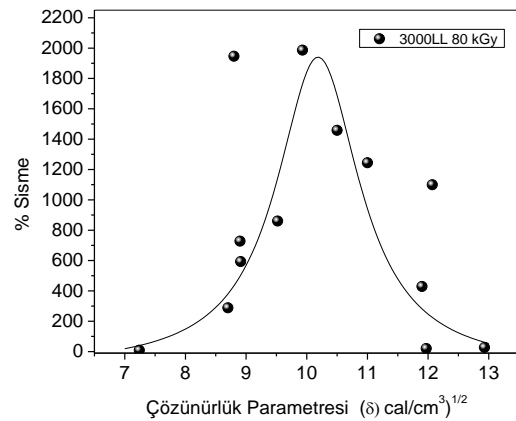
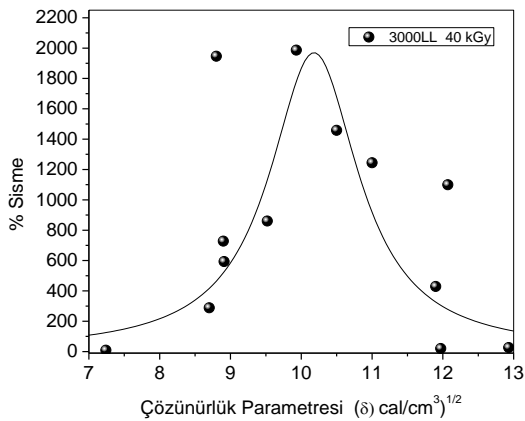
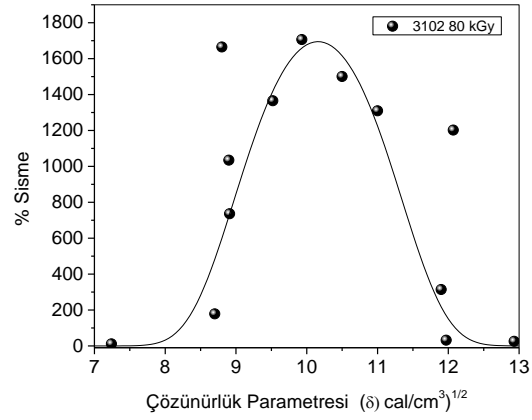
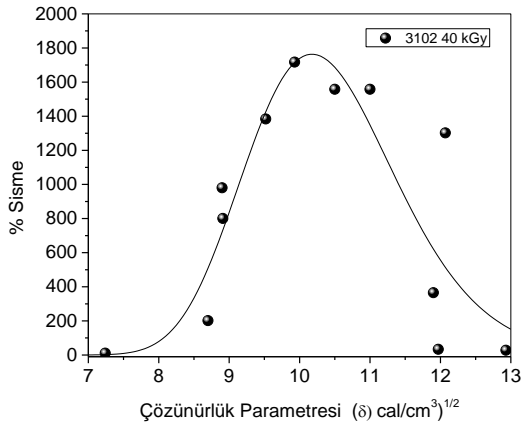
Şekil 4.31. Farklı oranlarda ECH, EO ve AGE oranlarına sahip hidrin terpolimerleri için % jelleşme oranının absorplanan doz ile değişimi.

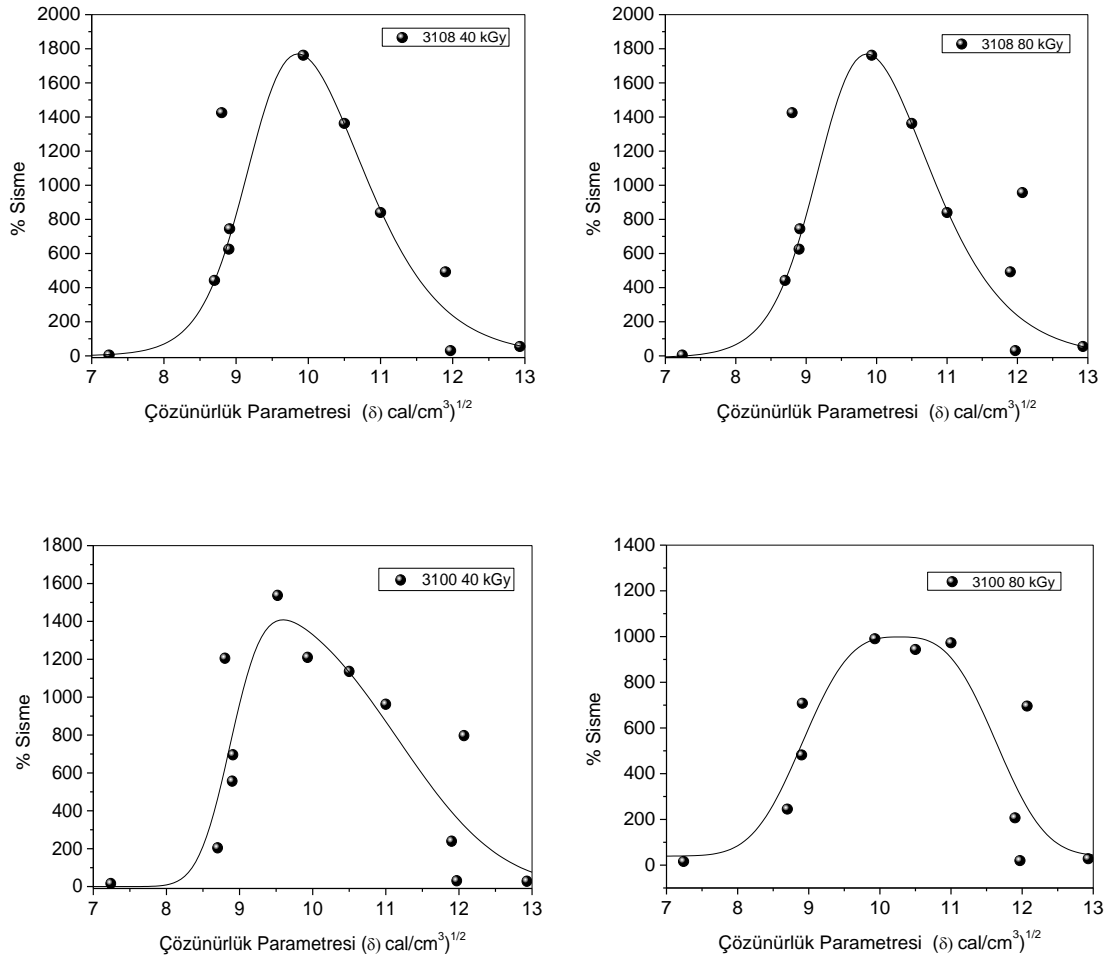
Şekilden (Şekil 4.31) görüldüğü gibi özellikle 20-100 kGy doz aralığında en yüksek jelleşme oranı T3100 de elde edilmiştir. T3108 için jelleşme değerinin T3100 den biraz düşük ama oldukça yakın olduğu ve bunu daha düşük jelleşme oranı ile 3000LL ve T3102 takip ettiği görülmüştür. % jelleşme için gözlenen  $T3100 \geq T3108 > T3000LL > T3102$  sıralamasının bu polimerlerin AGE oranının bir başka değişle vinil gruplarının oranı olan  $11,0_{T3100} > 7,2_{T3108} > 5,0_{T3000LL} > 3,7_{T3102}$  ile ilişkili olduğu görülmüştür. Bu durum vinil gruplarının iyonlaştırıcı radyasyonla kolaylıkla çapraz bağlanmasının bir sonucudur.

#### 4.4. Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) Jellerinin Çözünürlük Parametresinin Hesaplanması

Çözünürlük parametresi bir polimerin fizikokimyasal özelliklerinin karakterizasyonu için önemli parametrelerden birisidir. P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) polimerlerinin iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşimi sonucunda çapraz bağlanmış polimerlerin çözünürlük parametresinin belirlenmesi amacıyla maksimum jelleşmenin ışınlama ile çok büyük bir değişim göstermediği 40 kGy ve 80 kGy ışınlanmış çapraz bağlı polimerleri Tablo 3.3'de

verilen çözücülerde şişirilmiştir. Jel yapısı maksimum şişme değerine ulaştıktan sonra elde edilen denge şişme değerleri şişme deneylerinde kullanılan çözücünün çözünürlük parametresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Çözünürlük parametresi % şişme grafikleri Şekil 4.32’de verilmiştir. Elde edilen eğriler Table Curve 4 bilimsel yazılım ile uydurum (fitting) yapılmış ve uygun eğri denklemi bulunmuştur. Grafiklerde siyah çizgi şeklinde verilen eğriler uydurum sonunda elde edilen teorik eğrilerdir. Bilindiği gibi bu eğrilerde gözlenen maksimum şişme değeri polimerin çözünürlük parametresidir. Teorik eğrilerin tepe noktasından çapraz bağlı P(ECH-ko-EO-ko-AGE) polimerlerinin çözünürlük parametresi belirlenmiştir. 40 ve 80 kGy ışınlanarak çapraz bağlanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin çözünürlük parametreleri Tablo 4.18’de verilmiştir.





Şekil 4.32. 40 ve 80 kGy ışınlanmış P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) terpolimerlerinin farklı çözücülerdeki % şişmesinin çözücünün çözünürlük parametresi ile değişimi.

Tablo 4.18. 40 ve 80 kGy ışınlanmış P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) terpolimerlerinin çözünürlük parametresi

Örnek Adı	Absorplanan Doz (kGy)	δ <sub>polimer</sub>
T3102	40 kGy	10,2
T3000LL	40 kGy	10,2
T3108	40 kGy	10,2
T3100	40 kGy	9,6
T3102	80 kGy	10,2
T3000LL	80 kGy	10,2
T3108	80 kGy	9,95
T3100	80 kGy	10,2

Tablodan görüldüğü gibi hazırlanan tüm çapraz bağlı P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) polimerleri için çözünürlük parametresi 9,6–10,2 Hb aralığında değişim göstermiştir. Çözünürlük parametresi ter polimerin tipinden ve ışınlama dozundan bağımsız olduğu görülmüştür. Ter polimerin kompozisyonundaki değişime rağmen yüksek oranda çapraz bağlanmaların varlığından dolayı çözünürlük parametresinin değişmediği de görülmüştür.

Çözünürlük parametresi bir polimerin çözücü-polimer etkileşim parametresi olan ( $\chi$ ) değerinin bulunmasında kullanılan bir parametredir. Flory sabiti olarak da bilinen polimer-çözücü etkileşim parametresi ( $\chi$ ) birçok polimer-çözücü çifti için literatürden bulunabilir veya belirlenen sıcaklıklar için grup katkısı metodu ile hesaplanabilir [60], [61]. Literatürde P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) terpolimeri için  $\chi$  polimer-çözücü etkileşim parametresi bulunmadığından, grup katkısı metodu ile daha önce Tonka tarafından [1] sadece T3108 terpolimeri için çözünürlük parametresi ve  $\chi$  parametresi teorik olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmadan kullanılan her bir P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) terpolimeri için çözünürlük parametresi ( $\delta$ ) aşağıda verilen grup katkısı yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır.

Bir polimerin çözünürlük parametresi ( $\delta$ ), polimerin yoğunluğu ( $\rho$ ), tekrarlanan birimin molekül kütlesi ( $M$ ) ve polimerdeki tekrarlanan birimlerin grup katkısı ile ilişkilidir.  $F_i$ : Polimerin gruplarından gelen molar katkıyı,  $w_i$ : tekrarlanan birimin kütlece oranı ifade eder. Çözünürlük parametresi Eşitlik 4.2 ile hesaplanır. P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) polimerinin çözünürlük parametresi, her bir bileşen için (epiklorohidrin, etilen oksit ve alil glisidil eter) ayrı ayrı hesaplanmış molar grup katkısı değerleri ( $F$ ) kullanılarak [34], [61] [62], [63], Eşitlik 4.3'den ve Eşitlik 4.4'den bulunmuştur.

$$\delta = \frac{\rho}{M} \sum F \quad 4.2$$

$$\delta_c = \sum F_i w_i \quad 4.3$$

$$\delta_{GECO} = \delta_{ECH} w_{ECH} + \delta_{EO} w_{EO} + \delta_{AGE} w_{AGE} \quad 4.4$$

Epiklorohidrin için molar grup katkısı ( $F$ ) ( $\frac{(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}{\text{mol}}$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} -Cl: 230,3 [63] \\ -O - (Epoksi): 176,2 [61] \\ > CH-: 68,5 [63] \\ -CH_2: 136,9 (2 grup)[63] \end{array} \right\} \sum F = 230,3 + 176,2 + 68,5 + 136,9 \times 2 = 748,8$$

$$\delta = \frac{1,36}{95,52} \times 748,8 = 11,01$$

Etilenoksit için molar grup katkısı (F) ( $\frac{(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}{\text{mol}}$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} -O - (Epoksi): 176,2 \\ -CH_2: 136,9 (2 grup) \end{array} \right\} \sum F = (176,2 + 136,9 \times 2) = 450$$

$$\delta = \frac{1,13}{44,05} \times 450 = 11,54$$

Allil glisidil eter için molar grup katkısı (F) ( $\frac{(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}{\text{mol}}$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} -CH_2: 136,9 (3 grup) \\ -O - (Epoksi): 176,2 \\ > CH-: 68,5 \\ -O - (Eter): 125,18 [63] \\ -CH (Olefin): 111 \\ CH_2(Olefin): 189,7 \end{array} \right\} \sum F = 136,9 \times 3 + 176,2 + 68,5 + 125,18 + 111 + 189,7 = 1081,3$$

$$\delta = \frac{0,962}{114,14} \times 1081,3 = 9,11$$

Yukarıda verilen bilgiler kullanılarak her bir ter polimer için grup katkısı metodu kullanılarak hesaplanan çözünürlük parametreleri aşağıda verilmiştir.

$$\delta_{T3102} = \delta_i w_i = 11,01 * 0,758 + 11,54 * 0,205 + 9,11 * 0,037 = 11,05 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

$$\delta_{T3000LL} = \delta_i w_i = 11,01 * 0,643 + 11,54 * 0,307 + 9,11 * 0,05 = 11,08 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

$$\delta_{T3108} = \delta_i w_i = 11,01 * 0,497 + 11,54 * 0,431 + 9,11 * 0,072 = 11,10 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

$$\delta_{T3100} = \delta_i w_i = 11,01 * 0,742 + 11,54 * 0,148 + 9,11 * 0,11 = 10,87 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

Görüldüğü gibi incelenen terpolimerlerin grup katkısı metoduna göre bulunan çözünürlük parametresi değerleri 10,9-11,1 arasında değişim göstermiştir. Teorik olarak hesaplanan bu değerler, şişme deneyleri ile hesaplanan 9,6-10,2 değerlerine oldukça yakındır.

DeneySEL hesaplanan çözünürlük parametreleri esas alınarak her terpolimer için aşağıdaki eşitlikler kullanılarak kay parametresi hesaplanmıştır.

$$\chi = \frac{V_{\text{çözücü}}}{RT} (\delta_{\text{Polimer}} - \delta_{\text{çözücü}})^2 + \beta \quad 4.5$$

Burada;  $V_{\text{çözücü}}$ , çözücünün molar hacmini,  $\beta$ , yarı küresel moleküllerin karışımlarında kullanılan, polimer sistemleri için gerekli ampirik sabitini ifade etmektedir.

$$\chi_{T3102} = \frac{74,015 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}{298K * 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} (11,05 - 9,74)^2 \left( \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right) \left( \frac{4,184\text{J}}{1\text{Cal}} \right) + 0,34$$

T3102, T3000LL, T3108 ve T3100, P(ECH-ko-EO-ko-AGE) (GECO) terpolimerlerinin aseton çözücüsü içerisindeki polimer-çözücü etkileşim sabiti ( $\chi$ ), 25 °C sıcaklık için, teorik olarak sırasıyla  $\chi_{(T3102)}=0,554$ ,  $\chi_{(T3000LL)}=0,564$ ,  $\chi_{(T3108)}=0,571$  ve  $\chi_{(T3100)}=0,500$  olduğu bulunmuştur. Bu değerler deneysel olarak hesaplanan çözünürlük parametresi kullanılarak hesaplanan kay parametresinden biraz yüksektir. Teorik olarak bulunun polimer-çözücü parametresinin, deneysel değerden yüksek olmasının nedeni, ışınlama sırasında polimer yapısında oksitlenme reaksiyonları ile oluşan karbonil ve asit gibi fonksiyonel gruplarının hesaplamalar sırasında dikkate alınmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür [64]. Deneysel olarak elde edilen sonuçlarda bu yeni grupların varlığından dolayı daha düşük kay parametresi elde edilmesi doğaldır.

Tablo 4.19. 40 ve 80 kGy ışınlanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin kay parametreleri

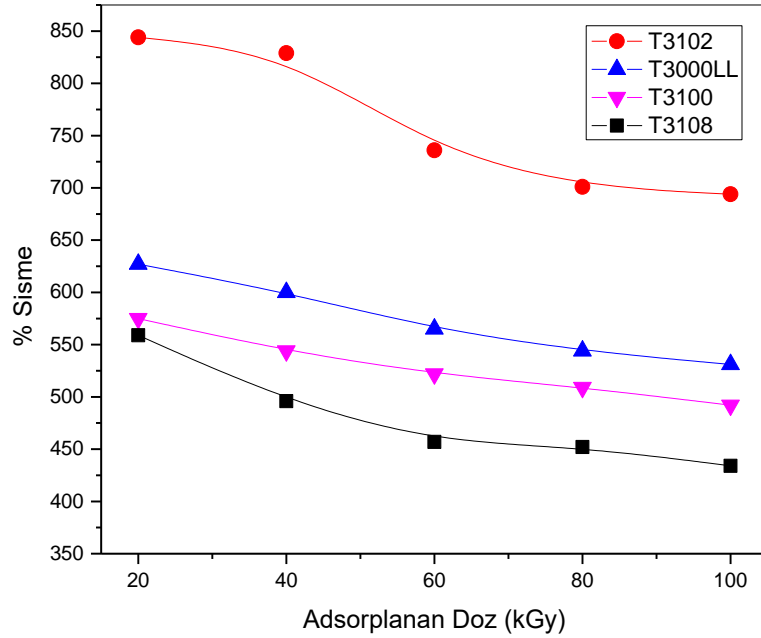
Örnek Adı	Absorplanan Doz (kGy)	$\chi_{\text{polimer}}$
T3102	40 kGy	0,366
T3000LL	40 kGy	0,366
T3108	40 kGy	0,366
T3100	40 kGy	0,342
T3102	80 kGy	0,366
T3000LL	80 kGy	0,366
T3108	80 kGy	0,346
T3100	80 kGy	0,366

Bir sonraki bölümde çapraz bağ yoğunluklarının ve çapraz bağlar arasındaki molekül büyüklüğünün bulunmasında deneysel olarak hesaplanan Tablo 4.19'da verilen kay değerleri kullanılmıştır.



#### 4.5. İyonlaştırıcı Radyasyonun Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) Terpolimerlerinin Çapraz Bağ Yoğunluğuna Etkisi

İyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlanma eğilimi gösteren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) polimerlerinin çapraz bağ yoğunluğu ile orantılı olan en önemli parametre ağ yapısının şişme oranıdır. Bu nedenle maksimum jelleşme oranının gözlemlendiği 20 kGy doz değerinden sonra elde edilen jellerin % şişme değerleri polimerlerin çözücüsü olan asetonda tayin edilmiştir. % şişme değerlerinin absorplanan doz ile değişimi Şekil 4.33’de verilmiştir.



Şekil 4.33. Hidrin polimerlerinin % Şişme değerinin absorplanan doz ile değişimi

Şekil 4.33’den görüleceği gibi 20 kGy den sonra ışınlama dozunun artmasıyla % şişme oranı giderek azalmıştır. Bu durum çapraz bağlanmaların artmasıyla şişmenin azalmasının bir sonucudur. Yine, Şekil 4.33’den görüleceği gibi en yüksek şişme oranı T3102 kodlu ve yapısında en düşük oranda, %3,7 AGE içeren ter polimerde gözlenmiştir. AGE oranı %3,7’den %5,0 değerine arttığında % şişme oranı hızlı bir düşüş göstermiştir. En düşük % şişme oranı T3108’de gözlenmiştir. T3100 ile T3108’in % jelleşme oranları birbirine çok yakın olmasına rağmen T3108’in % şişme oranının T3100’dan daha düşük

olması ECH ve EO oranlarının farklı olmasından veya çapraz bağlanma mekanizmalarının ve/veya jel yoğunluklarının farklı olmasından kaynaklanmış olabilir. Absorplanan dozun P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin çapraz bağ yoğunluğuna etkisini incelemek amacıyla yukarıda verilen % şişme değerleri ve aşağıda verilen Flory-Rehner eşitliği kullanılarak çapraz bağ yoğunlukları ve çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlıkları hesaplanmıştır [65]. Karşılaştırmalar göreceli olarak yapılacağı için hesaplamalar sırasında tüm sistemler için çözücü polimer etkileşim parametresi  $\chi=0,366$  olarak alınmıştır. Aseton için  $V_1$  değeri ise  $7,40 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 'dür. Şişme deneylerinde kuru örnek ile çalışıldığı ve hazırlandığı anda jel yapısında çözücü olmadığı için  $v_r=v_m$ 'dir. Polietilen oksit in radyasyonla çapraz bağlanmasında H tipi ve Y tipi bağlanmaların baskın olduğu bilindiği için ve ECH terpolimerlerinde etilen oksit içermesi sebebiyle  $\phi$  yani fonksiyonlile değeri 3 olarak alınmıştır [66].

$$\overline{M}_c = - \frac{(1 - 2/\phi)V_1 v_{2r}^{2/3} v_{2m}^{1/3}}{\bar{v}[\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2]} \quad 4.6$$

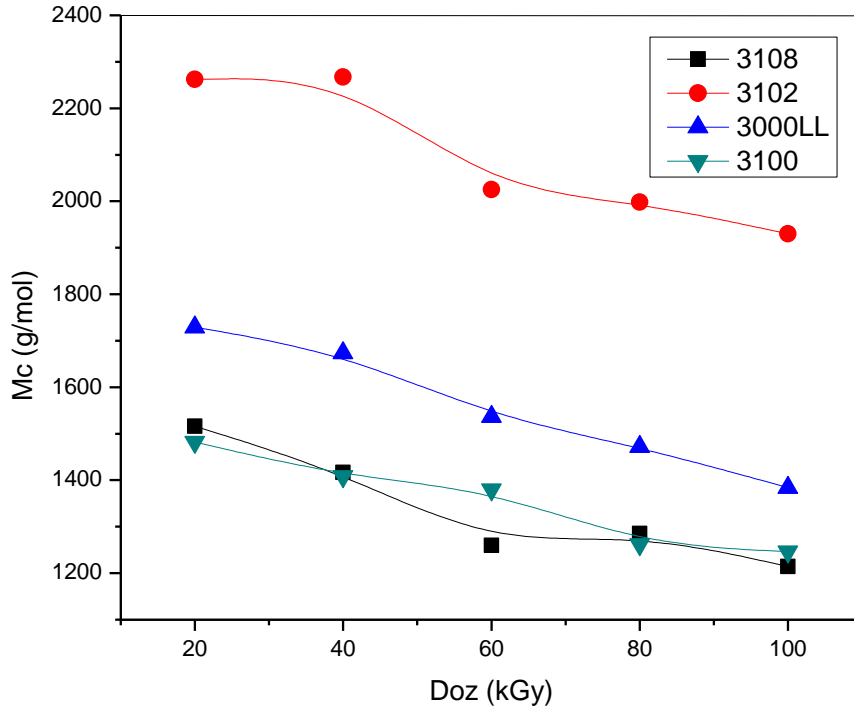
Burada  $M_c$  çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlıktır,  $\bar{v}$  polimerin özgül hacmidir,  $V_1$  şişirme ajanının mol hacmidir,  $v_{2m}$  denge şişmiş sistemdeki polimer hacim kesridir,  $v_{2r}$  yarı-gevşemiş durumdaki polimer hacim kesridir (yani çapraz bağın oluştuğu ancak şişmenin gerçekleşmesinden önce),  $\phi$  bir çapraz bağlanmış dalların sayısı ve  $\chi$  Flory polimer-çözücü etkileşim parametresidir.

Hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları ve çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlıkları Tablo 4.20'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, çapraz bağ yoğunluğu arttıkça, çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı azalmaktadır. Bu, çapraz bağların daha kısa zincirler halinde oluşmasına neden olmaktadır. Örneğin, T3108 polimerinin 20 kGy dozundaki çapraz bağ yoğunluğu  $893 \text{ mol}/\text{m}^3$  iken, çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı  $1293 \text{ g}/\text{mol}$ 'dür. 100 kGy dozundaki çapraz bağ yoğunluğu ise  $1139 \text{ mol}/\text{m}^3$  iken, çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı  $1043 \text{ g}/\text{mol}$ 'dür. Bu değişim, iyonlaştırıcı radyasyonun polimerin yapısındaki çapraz bağlanmaları absorplanan doz ile arttırdığını göstermektedir. Çünkü, daha kısa zincirler halinde oluşan çapraz bağlar, polimerin daha yoğun bir çapraz bağ yoğunluğunun oluşmasına neden olmaktadır.

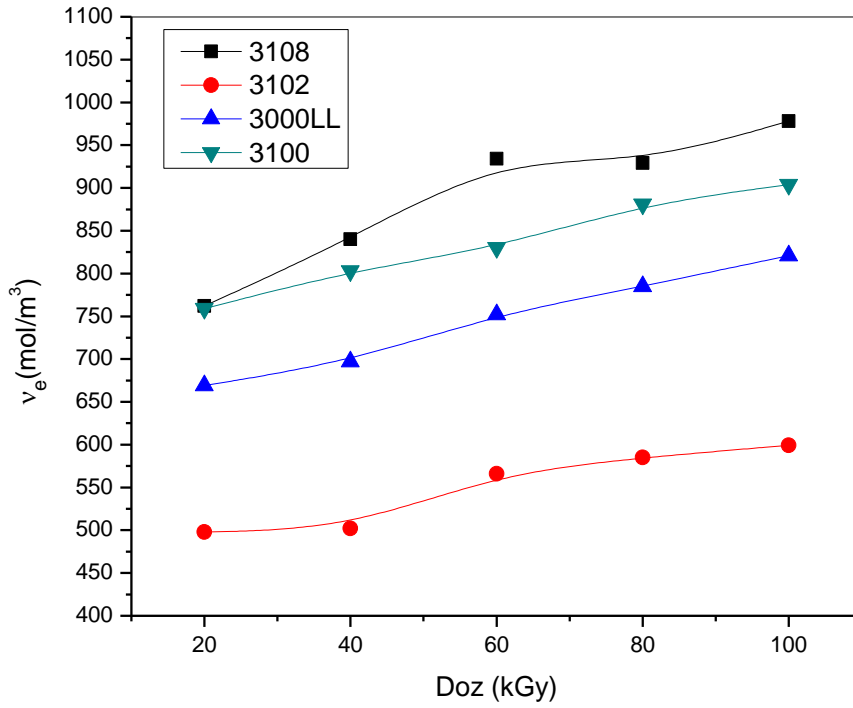
Tablo 4.20’da verilen Mc değerleri ve çapraz bağ yoğunlukları incelendiğinde tüm polimerler için de benzer bir davranış görülmüştür, yani ışınlama dozunun artmasıyla tüm sistemler için çapraz bağ yoğunluğu artarken çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı azalmıştır. Örneğin, T3102 polimerinin 20 kGy dozdaki çapraz bağ yoğunluğu 590 mol/m<sup>3</sup> iken, çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı 1907 g/mol’dür. 100 kGy dozundaki çapraz bağ yoğunluğu ise 707 mol/m<sup>3</sup> iken, çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı 1635 g/mol’dür. Bu verilerden, radyasyonun polimerlerin yapısını sertleştirdiğini ve çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığını azalttığını söyleyebiliriz.

Tablo 4.20. Hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları ve çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlıkları

Örnek Adı	Çapraz Bağlar Arası Ortalama Molekül Ağırlığı, Mc (g/mol)	Çapraz Bağ Yoğunluğu, $\nu_e$ (mol/m <sup>3</sup> )
T3108 – 20 kGy	1516	762
T3108 – 40 kGy	1417	840
T3108 – 60 kGy	1260	934
T3108 – 80 kGy	1285	929
T3108 – 100 kGy	1214	978
T3102 – 20 kGy	2262	498
T3102 – 40 kGy	2267	502
T3102 – 60 kGy	2025	566
T3102 – 80 kGy	1998	585
T3102 – 100 kGy	1930	599
T3000LL – 20 kGy	1729	669
T3000LL – 40 kGy	1674	697
T3000LL – 60 kGy	1537	752
T3000LL – 80 kGy	1472	785
T3000LL – 100 kGy	1384	821
T3100 – 20 kGy	1482	759
T3100 – 40 kGy	1408	803
T3100 – 60 kGy	1380	830
T3100 – 80 kGy	1262	881
T3100 – 100 kGy	1246	904



Şekil 4.34. Hidrin Polimerleri için  $M_c$ -Doz Grafiği



Şekil 4.35. Hidrin Polimerleri için  $V_e$ -Doz Grafiği

Yukarıda çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlıklarını ve çapraz bağ yoğunlukları verilerini içeren Tablo 4.20'ye göre T3100 ve T3000LL terpolimerleri için de absorplanan dozu arttıkça çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı ( $M_c$ ) azalmıştır. Çapraz bağ yoğunlukları ve çapraz bağlar arasındaki molekül kütleleri genel olarak değerlendirildiğinde çapraz bağlar arasındaki molekül kütlelerinin T3102 > T3000LL > T3100  $\cong$  T3108 sırası ile değiştiği görülmüştür. Bu sıralamanın % şişme ve % jelleşme davranışları ile orantılı olduğu ve genel olarak AGE miktarının artmasının ECH terpolimerlerinin radyasyonla çapraz bağlanmasında önemli bir yol oynadığı sonucuna varılmıştır.

#### 4.5.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) Terpolimerinin Zincir Kesilmesi /Çapraz Bağlanma Verimi Üzerindeki Etkisi

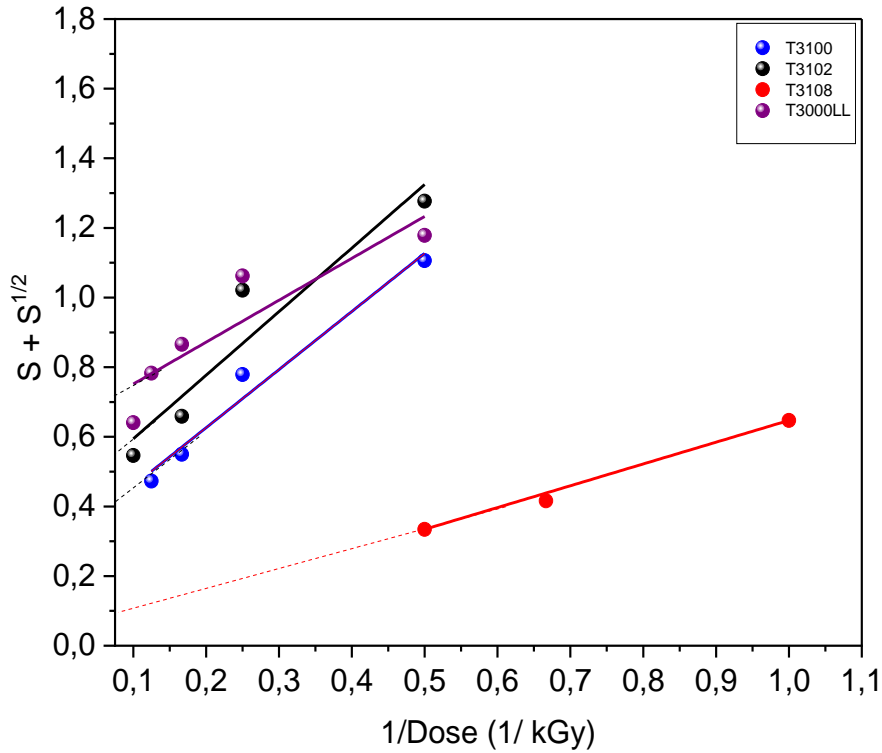
Şekil 4.33'dan görüldüğü gibi bu çalışmada kullanılan tüm poliepioklorohidrin ter polimerleri iyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirildiğinde 10-20 kGy gibi nispeten düşük sayılabilecek absorpsiyon dozlarında çok yüksek jelleşme eğimini göstermiştir. 10 kGy'den sonra % jelleşme oranı zincir kesilme reaksiyonları sebebiyle bir miktar düşüş göstermiş daha sonra çapraz bağlanma ve zincir kesilme reaksiyonlarının dengeye gelmesiyle çok büyük değişim göstermemiştir. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerinin zincir yapısının zincir kesilmesi /çapraz bağlanma verimi ( $p_0/q_0$ ) ve jelleşme dozu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla sol-jel verileri ve aşağıda verilen Charlesby-Pinner Eşitliği (Eşitlik 4.7) ile Charlesby-Rosiak eşitliği (Eşitlik 4.8) kullanılarak  $p_0/q_0$  ve  $D_g$  değerleri hesaplanmıştır.  $S + \sqrt{S}$  değerleri  $1/D$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve bu eğrinin eğiminden  $p_0/q_0$ , yani zincir kesilmesi/çapraz bağlanma verimi elde edilmiştir.  $p_0/q_0$  ve  $D_g$  değerlerinin bulunması amacıyla çizilen  $S + S^{1/2}$  karşı  $1/D$  grafikleri Şekil 4.36'da verilmiştir.

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{2}{q_0 \mu_{2,0} D} \quad 4.7$$

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{q_0} + \left(2 - \frac{p_0}{q_0}\right) \left(\frac{Dv + Dg}{Dv + D}\right) \quad 4.8$$

Burada S polimerin sol fraksiyonudur (sol,  $s = 1$ -jel fraksiyonu (GF)),  $p_0$  monomer birimi başına ortalama ana zincir kesilmesi sayısını, yani zincir kesilme verimini  $q_0$  birim doz

başına çapraz bağlanan monomer birimlerinin sayısını yanı çapraz bağlanma verimini,  $\mu_{2,0}$  ortalama polimerizasyon derecesi,  $D$  absorblanan doz,  $D_g$  jelleşme dozu ve  $Dv$  sanal (Virtual Dose) göstermektedir.



Şekil 4.36. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL örneklerinin Charlesby-Pinner denklemini kullanılarak çizilen  $s + \sqrt{s}$ 'ye karşı  $1/D$  grafiği.

Şekil 4.36'de elde edilen doğruların doğru denklemleri kullanılarak hesaplanan  $p_0/q_0$ ,  $D_g$  değerleri Tablo 4.21'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi en düşük  $p_0/q_0$  oranı yaklaşık 0,0 değeri ile T3108 sisteminde gözlenmiştir. Bunun anlamı ışınlamanın başlamasıyla birlikte çapraz bağlanmaların çok hızlı bir biçimde başladığını çapraz bağ veriminin zincir kesilmesi veriminden çok yüksek olduğunu göstermektedir. Bu T3100 ter polimeri takip etmiştir. En yüksek  $p_0/q_0$  oranı T3000LL ter polimerinde gözlenmiştir. Bu sonuçlar en yüksek çapraz bağlanma veriminin T3108 sisteminde olduğunu en düşük çapraz bağlanma veriminin ise T3000LL'de olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar ayrıca % jelleşme davranışı ve çapraz bağ yoğunluğunun değişimi ile de uyumludur. Sonuçlar  $D_g$  jelleşme dozu açısından incelendiğinde T3108 sistemi 0,32 kGy ile en düşük jelleşme dozuna sahip sistemdir. T3102 sisteminde ise 1,16 kGy ile en yüksek jelleşme doz değeri

elde edilmiştir. Bunun en önemli sebebinin T3102'nin % 3,7 ile en düşük AGE oranına sahip polimer olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sol gel analizleri Charlesby-Rosiak eşitliğine göre analiz edildiğinde maksimum jelleşme noktasına kadar en fazla 3-5 sol-gel verisinin olması sebebiyle jelleşme dozunun çok hızlı artması verilerin doğrusallıktan sağmalar nedeniyle çok sağlıklı bir değerlendirme yapılamamıştır. Yine de eğrilerin doğru denklemleri için  $r^2$  değeri 1'e yakındır. Hesaplanan  $p_0/q_0$  oranı yaklaşık T3100 ve T3102 sistemleri için 0,0 değerine çok yakındır. En düşük  $p_0/q_0$  oranı bu değerlendirme yönteminde de T3000LL ter polimeri için elde edilmiştir. T3108 maksimum jelleşmeye kadar olan bölgede sadece 3 doz ile hesap yapılmaya çalışılması ve jelleşmenin çok yüksek olması sebebiyle  $D_v$ 'de yapılan hata sebebiyle ( $D_v$  negatif değer almıştır) T3108 ve T3102'den daha yüksek bir  $p_0/q_0$  ve  $D_g$  değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar Charlesby- Rosiak eşitliğinin P(ECH-ko-EO-ko-AGE) terpolimerlerin radyasyonla çapraz bağlanma ve zincir kesilme davranışının açıklanmasında incelenen doz aralığında yeterli veri olmaması sebebiyle çok etkin bir şekilde kullanılamayacağını göstermiştir.

Tablo 4.21.  $p_0/q_0$ ,  $D_g$ , and  $D_v$  'nin ECH terpolimerinin tipine bağlı olarak değişimi

Örnek	Charlesby Eşitliği			Charlesby- Rosiak Eşitliği			
	$p_0/q_0$	$D_g$ (kGy)	$r^2$	$p_0/q_0$	$D_g$ (kGy)	$D_v$ (kGy)	$r^2$
T3100	0.28	0,97	0,98	0.00	0,10	2.27	0.99
T3102	0,38	1.16	0.92	0,02	0.10	3,27	0,95
T3000LL	0.62	0,87	0,81	0.42	0,00	2,16	0.99
T3108	$\cong 0,0$	0,32	1,00	0.14	0,56	-0,39	1,00

## 5. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında iyonlaştırıcı radyasyonun farklı oranlarda ECH, EO ve AGE içeren T3108, T3102, T3100 ve T3000LL ticari kodlarıyla üretilen poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) GECO polimerleri üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışılan dört farklı yapıdaki poliepioklorohidrin esaslı ter polimerin (T3108, T3102, T3100 ve T3000LL) önce spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısal ve zincir karakterizasyonu yapılmıştır.

\* Büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK) kullanılarak tayin edilen molekül ağırlıkları sonuçları incelendiği zaman 2.043.920 g/mol ile T3100 polimerinin en yüksek molekül ağırlığına sahip polimer olduğu bulunmuştur. Bu polimeri sırası ile  $2.043.920_{T3100} > 1.340.130_{T3102} > 763.685_{T3000LL} > 652.835_{T3108}$  g/mol molekül kütlesi ise T3102, T3000LL ve T3108 polimerleri izlemiştir. Dört polimerin farklı zincir dallanmalarına sahip olduğu için jirasyon yarıçaplarının farklı olduğu görülmüştür. Ayrıca molekül kütlesi çalışmaları sonucunda ilk defa bu P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) (GECO) terpolimerleri için KMHS sabitleri K ve a bulunmuştur. Bu sabitlerin değerleri aşağıda verilmiştir.

K değerleri:  $2,25 \times 10^{-4}_{T3108}$ ,  $5,41 \times 10^{-5}_{T3102}$ ,  $3,08 \times 10^{-5}_{T3100}$ ,  $2,19 \times 10^{-5}_{T3000LL}$

a değerleri:  $0,5978_{T3108}$ ,  $0,755_{T3102}$ ,  $0,748_{T3100}$ ,  $0,83_{T3000LL}$

\* Polimer örnekleri ile yapılan FT-IR karakterizasyon çalışmaları sonucunda polimerlerin yapısını oluşturan 3 monomerik birimin ana fonksiyonel grupları ve monomer oranlarının değişimi konusunda bilgiler elde edilmiştir. Bu ana fonksiyonel gruplar CH<sub>2</sub>-Cl, CH<sub>2</sub>-O, CH<sub>2</sub>=CHR'dir. Cl fonksiyonel grubundan kaynaklanan absorpsiyon bandı 741 cm<sup>-1</sup>'de, ikili bağın bandı 1644 cm<sup>-1</sup> alifatik CH<sub>2</sub> ve konjuge eterik CH<sub>2</sub>-O gruplarının bantları ise sırasıyla için 2864 cm<sup>-1</sup> ve 1091 cm<sup>-1</sup>'de keskin pikler şeklinde görülmüştür.

\* FT-IR spektrumlarından elde edilen pik alanları kullanılarak yapılan analiz sonucunda, her bir ter polimer içindeki 3 monomerin orantısal olarak değişimi belirlenmiştir. Bu monomerlerin ter polimerin tipine bağlı olarak aşağıdaki şekilde değiştiği belirlenmiştir.

- AGE oranının değişimi: T3100 > T3108 > T3000LL > T3102
- ECH oranının değişimi: T3102 > T3100 > T3000LL > T3108



- EO oranının değişimi için C-O bağının polimer tipi ile değişimi incelendiğinde gerek bu bandın dalga sayısı aralığının geniş olması gerekse dört polimeri oluşturan her 3 monomerde de bu fonksiyonel grubun bulunmasından dolayı EO oranının değişimi için net bir sıralama yapılamamıştır.
- FTIR ile AGE ve ECH oranının değişimini gösteren bu sıralamanın bu polimerlerin teknik veri tablolarında verilen sıralama ile aynı olduğu görülmüştür.

\* <sup>1</sup>H NMR spektrumları incelendiğinde AGE'nin, EO'in ve ECH'nin tüm terpolimerlerin zincir yapısındaki varlığı kanıtlanmıştır. Polimerlerin omurgasında bulunun CH<sub>2</sub> eter ve halojen protonları, 2-4 ppm aralığında gözlenmiştir. 5-6 ppm aralığında bulunan CH<sub>2</sub>=CHR ift bağ protonlarının hem d-d hem de multiplet olarak görülmesi, yapıda AGE grubunun varlığını kanıtlamıştır.

Genel olarak, NMR analizleri, monomer oranları açısından FT-IR ile bulunan sonuçları desteklemiştir. 2-3 ppm arasındaki bölgede CH<sub>2</sub>-O ve CH<sub>2</sub>-Cl piklerinin integre alanları ile monomer oranları aşağıda verildiği şekilde sıralandığı görülmüştür.

- T3102'nin en düşük Cl ve ECH oranına sahip olduğu, T3108'in ise en yüksek Cl ve ECH oranına sahip olduğu gözlenmiştir. Cl ve ECH oranının artışı için NMR'den elde edilen sıralama şu şekildedir: T3102>T3100>T3000LL>T3108.
- EO monomer oranı NMR analizi ile hesaplandığında, en yüksek EO monomerin T3108'de, en düşük oranın ise T3100'de olduğu belirlenmiştir. EO için monomer artış oranı T3108>T3000LL>T3102>T3100 şeklindedir.
- CH<sub>2</sub>=CH pikinin dört polimer arasında büyük fark gösterdiği dikkat çekicidir. Bu piklerin integre alanlarının oranları karşılaştırılarak, çift bağların yksekteen düşüğe doğru sıralamasının T3100>T3108>3000LL>T3102 olduğu belirlenmiştir.

\* FTIR ile spektroskopik çalışmalar ışınlanmış örneklerle de yapılmıştır. Işınlanmayı takiben alınan FTIR spektrumlarında ışınlanmamış haline kıyasla önemli yapısal değişiklikler gözlenmiştir.

- 1415 ile 1500 cm<sup>-1</sup> arasındaki piklerin şiddetinde artış ve 1644 cm<sup>-1</sup>'de azalma gözlenmesi çapraz bağlanma reaksiyonları belirgin hale geldiğini göstermiştir.

- 20kGy ile 100kGy arasında ışınlanmış tüm polimerlerde ortaya çıkan oksidasyon reaksiyonları, 1700  $\text{cm}^{-1}$  ve 3000  $\text{cm}^{-1}$ 'de bantlarındaki değişimler ile karakterize edilmiştir.
- T3000LL ve T3108'de yüksek klorür içeriğinden kaynaklanan vinil eliminasyonu ve ikili bağ oluşumu reaksiyonları, klor fonksiyonu için 741  $\text{cm}^{-1}$  bandında hafif bir artış ve 1644  $\text{cm}^{-1}$ 'de ikili bağda azalma ile belirgin hale gelmiştir.
- T3102 polimeri için 1720  $\text{cm}^{-1}$  ile 1730  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen karbonil bandının şiddetinin 60 kGy ışınlama dozuna kadar hızla arttığı daha yüksek dozlarda ise azalma eğilimine girdiği görülmüştür. Buradan ışınlama ile oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği bir kez daha kanıtlanmıştır, 3500  $\text{cm}^{-1}$ 'deki oluşan yeni pik de bunu doğrulanmıştır.

Bu bulgular, T3100, T3101, T3108 ve T3000LL üzerinde elektron demeti ile ışınlaması neticesinde gelişen farklı mekanizmaların varlığını öngörmemize olanak tanımıştır.

\* İyonlaştırıcı radyasyonun zincir yapısına etkisinin belirlenmesi polimerin zincirinde çapraz bağlanma ya da zincir kesilmesi reaksiyonlarının incelenmesi ile mümkün olabilmektedir. Bu amaçla tez çalışması kapsamında sol-jel deneyleri yapılmıştır. Her ter polimerin jelleşme eğiliminin farklı olduğu görülmüştür. Tüm örneklerde maksimum jelleşme oranına 10-20 kGy doz aralığında ulaşılmıştır. 10 kGy den sonra jelleşme oranlarında bir miktar düşüş gözlenmiş 20-100 kGy ışınlama dozuna kadar % jelleşme oranlarında çok önemli değişim gözlenmemiştir. Jelleşme en yüksekte en düşüğe doğru T3100  $\geq$  T3108 > T3000LL > T3102 sıralamasını takip etmiştir. Allil glisil eter oranı ile bu sıralama karşılaştırıldığında AGE oranı arttıkça yani vinil gruplarının sayısı arttıkça jelleşme eğiliminin arttığı sonucuna varılmıştır.

\* İyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlanmış polimerlerin çapraz bağ yoğunluğunun bulunmasında gerekli olan parametrelerden birisi de  $\chi$ , Flory-Rehner çözücü polimer etkileşim parametresidir. Bu parametrenin bulunması amacıyla önce polimerlerin farklı çözücülerde şişme deneyleri yapılmış ve maksimum şişmenin gözlemlendiği çözücünün çözünürlük parametresinden polimerin çözünürlük parametresi bulunmuştur. Daha sonra bu parametreden  $\chi$  parametresi hesaplanmıştır. 40 kGy ve 80 kGy ışınlanmış çapraz bağlı P(ECH-co-EO-co-AGE) polimerlerinin çözünürlük parametresinin 9,6-10,2 Hb aralığında değiştiği görülmüştür. Çözünürlük parametresinin bu dar değişim aralığı,

polimer tipi veya ışınlama dozu değişse çözünürlük parametresinin önemli oranda etkilenmediği göstermiştir. Deneysel olarak elde edilen çözünürlük parametresine ek olarak grup katkısı metodu ile de polimerlerin çözünürlük parametreleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar neticesinde çözünürlük parametresi değerleri 10,87-11,10 arasında hesaplanmıştır. Teorik olarak elde edilen değerler ile deneysel olarak elde edilen değerler birbirine çok yakındır. Deneysel ve teorik olarak belirlenen çözünürlük parametreleri kullanılarak her bir polimer örneği için polimer-çözücü etkileşim parametresi de hesaplanmıştır.

Öncelikle grup katkısı metodu ile hesaplanmış çözünürlük parametresi olan 10,87-11,10 değerleri kullanılarak polimer-çözücü etkileşim parametreleri 0,500-0,571 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen çözünürlük parametresi 9,6-10,2 kullanılarak polimer-çözücü etkileşim parametreleri hesaplanmış ve 0,342-0,366 aralığında değiştiği bulunmuştur. Polimer-çözücü etkileşim parametresi değerinin 0,5 'den büyük olması teorik olarak o polimerin o çözücüdeki çözücü -polimer etkileşiminin düşük olduğunu gösterir. Kay değeri 0,5 den ne kadar küçükse o polimerin o çözücüdeki çözünürlüğü o kadar yüksektir. Teorik olarak bulunun polimer-çözücü parametresinin, deneysel değerden yüksek olmasının nedeni, ışınlama sırasında polimer yapısında oksitlenme reaksiyonları ile oluşan karbonil ve karboksilik asit gibi fonksiyonel gruplarının hesaplamalar sırasında dikkate alınmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Deneysel olarak elde edilen sonuçlarda bu yeni grupların varlığından dolayı daha düşük kay parametresi elde edilmiştir.

\* Polimer örneklerinin çapraz bağ yoğunluğunun belirlenebilmesi için gerekli olan en önemli parametre polimerlerin % şişme değeridir. Bu amaçla çapraz bağlanmış poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) polimerlerinin aseton içerisindeki şişme davranışları incelenmiştir. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL örneklerinin şişmesinin absorplanan doz ile değişimi incelendiğinde 20 kGy ışınlama dozundan sonra şişmenin giderek azaldığı gözlenmiştir. Bunun en önemli nedeninin çapraz bağlanmaların ışınlama ile artmasıdır. En yüksek şişme oranı T3102'de gözlenir iken, en düşük şişme oranı T3108'de gözlenmiştir. Bu değişimin elastomerlerin yapısında bulunan AGE oranının değişimi ile kıyaslandığında %3,7AGE<sub>T3102</sub>, %5AGE<sub>T3000LL</sub>, %7,20AGE<sub>T3108</sub>, ve %11AGE<sub>T3100</sub> AGE oranları ile deneysel verilerden elde edilen şişme verilerin uyum içerisinde olduğu ancak T3108'in şişme değerinin T3100'dan daha düşük olduğu

sonucuna ulaşılmıştır. Bunun nedeni çapraz bağ yoğunlukları veya mekanizmalarının farklı olmasında kaynaklandığı düşünölmektedir.

\* Her bir sistem için belirlenen % şişme değerleri ve Flory-Rehner eşitliği kullanılarak 20-100 kGy aralığında ışınlanmış tüm örnekerin çapraz bağ yoğunluğu ( $v_e$ ) ve çapraz bağ arasındaki ortalama moleköl ağırlığı tayin edilmiştir. Tüm terpolimerler için doz arttıkça  $v_e$  değeri artarken  $M_c$  değeri azalmıştır. Bu durum kimyasal çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla açıklanabilir.

\* Bir polimerin radyasyon karışındaki davranışını ortaya koyan en önemli parametreler, zincir kesilme, çapraz bağlanma verimi bu verimlerin oranı ve jelleşme dozudur. Ter polimerin mimarisinin zincir kesilmesi/çapraz bağlanma verimi ( $p_o/q_o$ ) ve jelleşme dozu ( $D_g$ ) üzerindeki incelenmesi amacıyla sol-jel verileri Charlesby-Pinner ile Charlesby-Rosiak eşitlikleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla öncelikle  $S+S^{1/2}$  karşı 1/D grafiği çizilmiştir.  $p_o/q_o$  değerinin Charlesby–Pinner yaklaşıma göre T3000LL > T3102> T3100 > T3108 sıralaması ile azaldığı tespit edilmiştir. Bu sıralamaya göre T3108 sisteminin en yüksek çapraz bağlanma verimine sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca T3000LL örneğinde en yüksek  $p_o/q_o$  değeri elde edilmiştir. Buna göre de en düşük çapraz bağlanma veriminin bu polimer setinde olduğu sonucuna varılabilir. Bu sonuçlar jelleşme oranları ile de uyumludur. En yüksek jelleşme dozu değeri T3102 örneğinde 1,16 kGy olarak, en düşük jelleşme dozu değeri ise T3108 örneğinde 0,35 kGy ile elde edilmiştir. Polimerlerin monomer içerikleri tekrar gözden geçirildiğinde T3102 polimerindeki en düşük %3,7 AGE monomer oranından dolayı en yüksek jelleşme doz değeri elde edilmiştir. Charlesby–Rosiak yaklaşıma göre ise  $p_o/q_o$  oranının T3108> T3100 = T3102> T3000LL sırasıyla azaldığı görölmüştür. Hesaplanan  $p_o/q_o$  oranı, T3100 ve T3102 sistemleri için 0,0 değerine yakın bulunmuştur. En düşük  $p_o/q_o$  oranı, T3000LL polimeri için, en yüksek  $p_o/q_o$  oranı ise T3108 polimerinde elde edilmiştir. T3108'in değerlendirilmesinde sadece 3 doz değerinden sonuç elde edilmeye çalışılması ve jelleşmenin yüksek olması nedeniyle  $D_v$ 'deki olası hata nedeniyle bu, T3108 ile T3102'den daha yüksek bir  $p_o/q_o$  ve  $D_g$  değerinin hesaplanmasına yol açtığı düşünölmektedir. Bu nedenle Charlesby–Rosiak yaklaşıma göre zincir kesilmesi/çapraz bağlanma verimlerinin ve jelleşme dozlarının belirlenmesinde sağlıklı bir değerlendirme yapılamamıştır.

Yukarıda açıklanan tüm bu çalışmaların sonucunda iyonlaştırıcı radyasyonun poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) polimerlerinin yapısal mimarisine bağlı olarak nasıl değiştiği ayrıntılarıyla açıklanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen bilgiler ışığında farklı uygulamalar için hangi terpolimerin seçilmesinin daha uygun olduğuna karar verilebilecektir. Örneğin, çapraz bağlanma reaksiyonlarının etkin olduğu ancak klor oranının da yüksek oranda olması gereken bir GECO ter polimerinden bir ürün elde edilecekse ve bu ürün nükleer reaktörler gibi uzun süre iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalacak bir ortamda kullanılacaksa T3108 ter polimerinin kullanılması daha uygun olacaktır.

## 6. REFERANSLAR

- [1] P. Tonka, “İyonlaştırıcı Radyasyonun Farklı Ajanlarla Kürlenmiş Poli(Epiklorohidrin-*ko*-Etilen Oksit-*ko*-Allil Glisidil Eter) (GECO) Bazlı Elastomerlerin Enerji Sönümlene Özellikleri Üzerindeki Etkisinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2023.
- [2] M. Şen, Z. Çınar Esin, D. Aksüt, “Identification of the effect of ionizing radiation on epichlorohydrin-based homo-, co-, and ter-polymers”, *Radiation Physics and Chemistry*, 206, 110809, 2023, doi: 10.1016/J.RADPHYSHEM.2023.110809.
- [3] M. Saçak, *Polimer Kimyasına Giriş*. Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 1998.
- [4] G. O. Shroeder, “Modern Plastics Encyclopedia”. McGraw-Hill, NY, 1995.
- [5] C. A. Harper, *Handbook of plastics, elastomers, and composites*. McGraw-Hill Education, 2002.
- [6] K. A. Riganakos, W. D. Koller, D. A. E. Ehlermann, B. Bauer, ve M. G. Kontominas, “Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials”, *Radiation Physics and Chemistry*, 54(5), 527-540, 1999, doi: 10.1016/S0969-806X(98)00263-1.
- [7] A. A. Miller, “Radiation Chemistry of Polyvinyl Chloride”, *J Phys Chem*, 63(10), 1755-1759, 1959, doi: 10.1021/j150580a045.
- [8] D. W. Luther ve L. A. Linsky, “Improving gamma radiation resistance: Medical grade, flexible clear PVC compounds”, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2(3), 190-192, 1996, doi: <https://doi.org/10.1002/vnl.10122>.
- [9] Q. Wang ve S. Nagy, “Improving  $\gamma$ -radiation stability of pvc—a review”, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 5,(1), 4-11,1999, doi: <https://doi.org/10.1002/vnl.10300>.
- [10] A. Castañeda-Facio, R. Benavides, ve M. E. Martínez-Pardo, “Thermal stability of PVC formulations gamma irradiated at different dose rates”, *Radiation Physics and Chemistry*, 97, 75-80, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.11.004>.
- [11] C. García-Castañeda, R. Benavides, M. E. Martínez-Pardo, R. M. Uribe, H. Carrasco-Ábrego, ve G. Martínez, “Crosslinking of rigid PVC by ionizing radiation to improve its thermal properties”, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, (3), 335-338, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.08.004>.
- [12] D. J. T. Hill, J. H. O’Donnell, M. C. S. Perera, ve P. J. Pomery, “Radiation-Induced Structural Changes in Polychloroprene”, içinde *Irradiation of Polymeric Materials*, c. 527, içinde ACS Symposium Series, vol. 527 , American Chemical Society, 1993, 74-94. doi: doi:10.1021/bk-1993-0527.ch006.
- [13] T. Jurkin ve I. Pucić, “Poly (ethylene oxide) irradiated in the solid state, melt and aqueous solution—a DSC and WAXD study”, *Radiation Physics and Chemistry*, 81(9), 1303-1308, 2012.

- [14] H. Savaş ve O. Güven, “Gelation, swelling and water vapor permeability behavior of radiation synthesized poly(ethylene oxide) hydrogels”, *Radiation Physics and Chemistry*, 64,(1), 35-40, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00442-X](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00442-X).
- [15] P. Ulański Zainuddin ve J. M. Rosiak, “Pulse radiolysis of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. I. Formation of macroradicals”, *Radiation Physics and Chemistry*, 46(4), 913-916, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(95\)00291-5](https://doi.org/10.1016/0969-806X(95)00291-5).
- [16] E. Nedkov ve S. Tsvetkova, “Structure of poly(ethylene oxide) hydrogels obtained by gamma irradiation”, *Radiation Physics and Chemistry*, 44(3), 257-261, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)90003-5).
- [17] D. Şolpan ve O. Güven, “Thermal stability of the copolymers of allyl glycidyl ether with acrylonitrile and methyl methacrylate obtained via gamma irradiation”, *Radiation Physics and Chemistry*, 57(2), 173-177, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00322-9](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00322-9).
- [18] H.-C. Kim, A. M. El-Naggar, G. L. Wilkes, Y. Yoo, ve J. E. McGrath, “Structure—Property Behavior of Caprolactone—Allyl Glycidyl Ether Copolymers Cross-Linked by Electron-Beam Irradiation”, içinde *Radiation Curing of Polymeric Materials*, c. 417, içinde ACS Symposium Series, vol. 417. , American Chemical Society, 1990, 474-497. doi: doi:10.1021/bk-1990-0417.ch033.
- [19] N. Çek, “Particles and Particles Effects on the Energy Sources”, *Journal*, 4(7), 1-8, 2016.
- [20] A. Allisy, “Henri Becquerel: The discovery of radioactivity”, *Radiat Prot Dosimetry*, 68(1-2), 3-10, 1996.
- [21] M. Erdoğan, B. Çimen, ve R. Oğul, “İyonlaştırıcı radyasyon ve korunma yöntemleri”, *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 43(2), 139-147, 2017.
- [22] R. Chang ve J. Overby, *General Chemistry: The Essential Concepts*. McGraw-Hill, 2011. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <https://books.google.com.tr/books?id=K7ePQQAACAAJ>
- [23] P. H. Murphy, “NCRP Report No. 93. Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States: Bethesda, NCRP Publishers, 1987, 87, Soc Nuclear Med, 1988.
- [24] K.-H. Ng, “Non-ionizing radiations—sources, biological effects, emissions and exposures”, içinde *Proceedings of the international conference on non-ionizing radiation at UNITEN*, 2003, 1-16.
- [25] C. for D. C. and P. (CDC), “The Electromagnetic Spectrum: Ionizing Radiation. 2015.
- [26] J. W. T. Spinks ve R. J. Woods, “An introduction to radiation chemistry”, Wiley-Interscience; 3rd edition 1990
- [27] J. G. Drobný, *Ionizing radiation and polymers: principles, technology, and applications*, William Andrew; 1st edition 2012.
- [28] N. Tsoulfanidis ve S. Landsberger, *Measurement and detection of radiation*. CRC press, 2021.

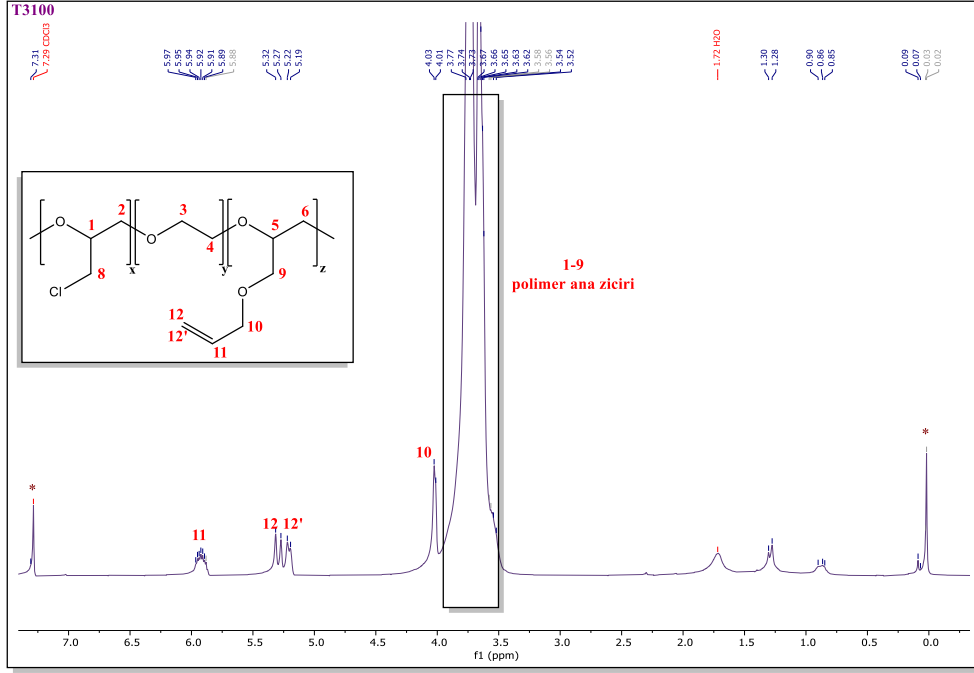
- [29] M. Yüksel, “Doğal ve katkılanmış bor minerallerinin dozimetre geliştirmek amacıyla Termoluminesans (TL) yöntemi kullanılarak çalışılması”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi 2013.
- [30] E. J. Vandenberg, “Organometallic catalysts for polymerizing monosubstituted epoxides”, *Journal of Polymer Science*, 47(149), 486-489, 1960.
- [31] R. C. Klingender, *Handbook of specialty elastomers*. CRC press, 2008.
- [32] F. Ö. Bayrak, Z. Çınar, D. Aksüt, ve M. Şen, “Otomotiv Uygulamaları İçin Epiklorohidrin (ECH) Esaslı Elastomerlerin Hazırlanmasına Genel Bakış”, *Kauçuk, Dergisi*, 42-56, 2021.
- [33] B. Güleç, “Doğal Kauçuklarda çapraz Bağ Yoğunluğunun Statik ve Dinamik özellikler üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi”, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2022.
- [34] L. W. McKeen, *Permeability properties of plastics and elastomers*. William Andrew, 2016.
- [35] L. H. Sperling ve D. E. Zurawski, “Single and Compound Crosslinking of Polymer Systems”, içinde *Modification of Polymers*, C. E. Carraher ve J. A. Moore, Ed., Boston, MA: Springer US, 1983, 97-107. doi: 10.1007/978-1-4613-3748-5\_9.
- [36] “ASTM D1418-22 Standard Practice for Rubber and Rubber Latices-Nomenclature”, *ASTM International*. 15 Haziran 2022.
- [37] H. Hayrabolulu, “İyonlaştırıcı Radyasyonla Ksantan Sakızlı Esaslı Süper Emici Polimerlerin Hazırlanması”, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi 2017.
- [38] J. G. Speight, “Monomers, polymers, and plastics”, *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, 597-649, 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-809923-0.00014-X.
- [39] D. Aksüt, “Farklı Ko-Ajanlar Varlığında Kürleştirilmiş Silikon Elastomerlerin Özelliklerine İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi”, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2020.
- [40] J. G. Drobny ve R. Rivera, “UV Radiation Processes”, içinde *Radiation Technology for Polymers*, 3. baskı, J. G. Drobny, Ed., CRC Press, 2021. doi: 10.1201/9780429201196.
- [41] K. V Pochivalov vd., “Development of vibration damping materials based on butyl rubber: A study of the phase equilibrium, rheological, and dynamic properties of compositions”, *J Appl Polym Sci*, 138(15), 50196, 2021.
- [42] L. H. Sperling, “Sound and vibration damping with polymers: Basic viscoelastic definitions and concepts”, ACS Publications, 1990.
- [43] M. A. Soto-Oviedo ve M.-A. De Paoli, “Photo-oxidative degradation of poly (epichlorohydrin-co-ethylene oxide) elastomer at 254 nm”, *Polym Degrad Stab*, 76(2), 219-225, 2002.
- [44] Y. Matoba, S. Shoji, ve Y. Ikeda, “Conductivity of crosslinked poly (epichlorohydrin-co-(ethylene oxide)-co-(allyl glycidyl ether)) compositions under ambient circumstances for its application to an electrophotographic system”, *J Appl Polym Sci*, 98(2), 825-830, 2005.



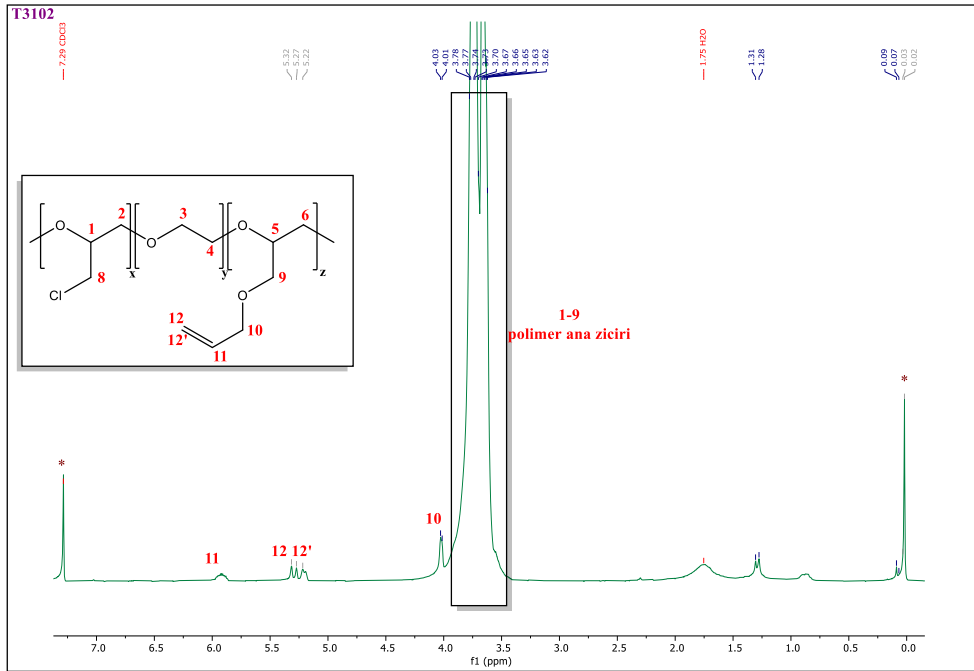
- [45] B. Mensah ve E. Oduro, "Preparation and characterization of hydrophilic and water-swellaable elastomeric nanocomposites", *Polym Eng Sci*, 63(3), 738-754, 2023.
- [46] O. Soydaş, "Yüksek Sönümlenme Özelliğine Sahip Epiklorohidrin Esaslı Elastomerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 2021.
- [47] M. Şen, O. Soydaş, ve D. Aksüt, "Preparation and characterization of high damping poly (epichlorohydrin) and poly (epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) elastomers: I. Effect of curing system and blending on the damping properties", *React Funct Polym*, 184, 105520, 2023.
- [48] F. Ö. Bayrak, Z. Çınar, D. Aksüt, ve M. Şen, "Otomotive Uygulamaları İçin Epiklorohidrin (ECH) Esaslı Elastomerlerin Hazırlanmasına Genel Bakış", *Kauçuk*, Haziran 2021.
- [49] S. V Canevarolo Jr, "Polymer Science", *Artliber, Sao Paulo, Brazil*, 2002.
- [50] T. Khamplod, S. Loykulnant, C. Kongkaew, P. Sureeyatanapas, ve P. Prapainainar, "Electron beam radiation grafting of styrene on natural rubber using Taguchi's design", *Polymer (Guildf)*, 79, 135-145, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.10.016>.
- [51] I.-S. Kim, B.-W. Lee, K.-S. Sohn, J. Yoon, ve J.-H. Lee, "Characterization of the UV oxidation of raw natural rubber thin film Using Image and FT-IR Analysis", *Elastomers and composites*, 51(1), 1-9, 2016.
- [52] H. Zhao vd., "Crosslinking of Trans-1, 4-polyisoprene by  $\gamma$ -ray radiation", *Polym Degrad Stab*, 197, 109869, 2022.
- [53] E. Manaila, G. Craciun, D. Ighigeanu, I. B. Lungu, M. Dumitru, ve M. D. Stelescu, "Electron Beam Irradiation: A method for degradation of composites based on natural rubber and plasticized starch", *Polymers (Basel)*, 13(12),1950, 2021.
- [54] N. K. Gupta, S. Gupta, ve A. Tedesse, "Influence of acrylonitrile butadiene elastomer as polymeric co-agent for crosslinking poly (vinyl chloride) by gamma radiation", *Journal of Polymer Research*, 29(4), 119, 2022.
- [55] N. R. Manoj, S. K. De, ve P. P. De, "Thermally induced crosslinking in blends of poly (Vinyl chloride) and hydrogenated acrylonitrile—butadiene rubber", *Rubber chemistry and technology*, 66(4), 550-558, 1993.
- [56] E. H. Lee, G. R. Rao, ve L. K. Mansur, "LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation", *Radiation physics and chemistry*, 55(3), 293-305, 1999.
- [57] W. B. da Silva, K. A. da S. Aquino, H. M. de Vasconcelos, ve E. S. Araujo, "Influence of copper chloride and potassium iodide mixture in poly (vinyl chloride) exposed to gamma irradiation", *Polym Degrad Stab*, 98(1), 241-245, 2013.
- [58] F. P. La Mantia, N. T. Dintcheva, V. Malatesta, ve F. Pagani, "Improvement of photo-stability of LLDPE-based nanocomposites", *Polym Degrad Stab*, 91(12), 3208-3213, 2006.

- [59] D. M. da Silva Freitas, P. L. B. Araujo, E. S. Araujo, ve K. A. da S. Aquino, “Effect of copper sulfide nanoparticles in poly (vinyl chloride) exposed to gamma irradiation”, *J Inorg Organomet Polym Mater*, 27, 1546-1555, 2017.
- [60] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*. Cornell university press, 1953.
- [61] M. Chanda, *Introduction to polymer science and chemistry: a problem-solving approach*. CRC press, 2006.
- [62] J. E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*, c. 1076. Springer, 2007.
- [63] D. W. Van Krevelen ve K. Te Nijenhuis, “Chapter 9 - Limiting Viscosity Number (Intrinsic Viscosity) and Related Properties of Very Dilute Solutions”, içinde *Properties of Polymers (Fourth Edition)*, D. W. Van Krevelen ve K. Te Nijenhuis, Ed., Amsterdam: Elsevier, 2009, 245-284. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00009-1>.
- [64] C. Gong, R. Guan, Y. Shu, F. Chuang, ve W. Tsen, “Effect of sulfonic group on solubility parameters and solubility behavior of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)”, *Polym Adv Technol*, 18(1), 44-49, 2007.
- [65] M. Sen, A. Yakar, ve O. Güven, “Determination of average molecular weight between cross-links (Mc) from swelling behaviours of diprotic acid-containing hydrogels”, *Polymer*, 40(11), 2969-2974, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00251-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00251-1).
- [66] M. Şen, “Poli(etilen glikol) fraksiyonlarının gama ışınları ile çapraz bağlanma mekanizması”, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi Ankara, 1993.

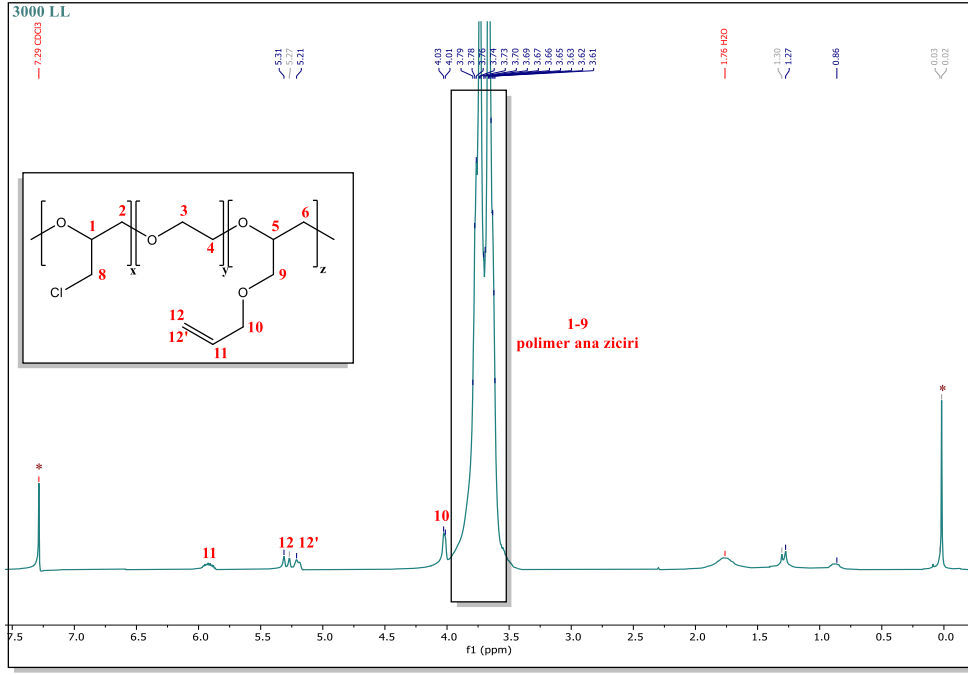
## 7. EKLER



Şekil 7.1. Işınlanmamış T3100 polimerinin NMR spektroskopisi



Şekil 7.2. Işınlanmamış T3102 polimerinin NMR spektroskopisi



Şekil 7.3. Işınlanmamış T3000LL polimerinin NMR spektroskopisi