

135947

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METİL METAKRİLAT' IN
ALLİL ALKOL 1,2-BÜTOKSİLAT-*blok*-ETOKSİLAT
VARLIĞINDA Ce (IV) / HNO₃ ile REDOKS POLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem YAĞCI

Anabilim Dalı : Kimya

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ufuk YILDIZ

**İ.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

EYLÜL 2003

135947

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METİL METAKRİLAT' IN
ALLİL ALKOL 1,2-BÜTOKSİLAT-blok-ETOKSİLAT
VARLIĞINDA Ce (IV) / HNO₃ ile REDOKS POLİMERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çiğdem YAĞCI**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02 Ekim 2003

Tezin Savunulduğu Tarih : 5 Kasım 2003

Tez Danışmanı

Üye

Üye

Yrd. Doç. Dr. Ufuk YILDIZ Prof. Dr. Yusuf YAĞCI Prof. Dr. Yıldırım ERBİL

(.....)

(.....)

(.....)

**İ.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Ekim 2003

**METİL METAKRİLAT' IN
ALLİL ALKOL 1,2-BÜTOKSİLAT-*blok*-ETOKSİLAT
VARLIĞINDA Ce (IV) / HNO₃ ile REDOKS POLİMERİZASYONU**

Çiğdem YAĞCI

Anahtar Kelimeler: Redoks polimerizasyonu, Serik amonyum nitrat (CAN), metil metakrilat (MMA)

ÖZET: Bu çalışmada metil metakrilatın (MMA), allil alkol 1,2-bütoksilat-b-etoksilat (AABE) varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonu incelendi.

Sentezlenen AABE-b-PMMA blok kopolimeri üzerine reaktantların konsantrasyonlarının değişimini ve sıcaklığın etkisi üzerinde çalışıldı. Değişimin gözlenmesi blok kopolimerlerin % dönüşüm ve intrinsik viskoziteleri ile FT-IR ve H¹ NMR spektrumları değerlendirilerek yapıldı.

% Dönüşüm ve polimerizasyon hızı değerleri AABE'nin belirli bir konsantrasyonuna kadar artmış, daha sonra azalmıştır. AABE'nin reaksiyon ortamında artmasıyla birlikte daha fazla aktif merkez oluşumu gözlenir ki bu durum ortamda büyüyen makroradikal sayısının ve %dönüşüm ile polimerizasyon hızının artmasıyla sonuçlanır. % dönüşüm ve polimerizasyon hızının azalması, reaksiyon sisteminde AABE miktarı artmaya devam ettiğinde ortamda oluşan aktif merkez oranının artmasıyla birlikte artan birleşmeyle sonlanma olasılığı ile açıklanmıştır.

Ce (IV) konsantrasyonunun artmasıyla % dönüşüm ve polimerizasyon hızının arttığı, Ce (IV)'ün yüksek konsantrasyonlarında ise azaldığı gözlenmiştir. Düşük Ce (IV) iyonu konsantrasyonlarında başlama hızı ve polimerizasyon hızı artar. Ce (IV) iyonun yüksek konsantrasyonlarında ise Ce (IV) zincirin oksidatif sonlanmasında kullanıldığından % dönüşüm ve polimerizasyon hızı azalmıştır.

MMA konsantrasyonunun artması ile % dönüşüm ve polimerizasyon hızı artmış, MMA'nın belirli bir konsantrasyonundan sonra % dönüşüm ve polimerizasyon hızı azalmıştır. Gözlenen bu sonuç MMA'nın artan konsantrasyonu ile zincir transferi reaksiyonlarında gözlenen artmayla açıklanmıştır.

HNO₃ konsantrasyonundaki artış ile % dönüşüm ve polimerizasyon hızının önce arttığı sonra azaldığı gözlenmiştir. Yüksek asit konsantrasyonlarında % dönüşüm ve polimerizasyon hızındaki azalma, ortamın iyonik geriliminin artması nedeniyle kolloidal polimer partiküllerinin koagülasyonundan dolayı birleşme ile sonlanma hızını artırması ve başlama hızı üzerine etkisi ile açıklanmıştır.

Blok kopolimer oluşumuna artan sıcaklığın etkisi incelendiğinde düşük sıcaklıklarda %dönüşüm ve polimerizasyon hızının arttığı yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı sonucu ile karşılaşılmıştır. Bu sonuç yüksek sıcaklıklarda transfer reaksiyonlarında gözlenen artışla açıklanmıştır.

**REDOX COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH ALLYL
ALCOHOL 1,2-BUTOXYLATE-b-ETOXYLATE INITIATED BY
Ce (IV)/HNO₃ REDOX INITIATOR SYSTEM**

Çiğdem YAĞCI

Keywords: Redox polymerization, ceric ammonium nitrate (CAN), methyl methacrylate (MMA)

ABSTRACT: In this work, redox copolymerization of methyl methacrylate (MMA) with allyl alcohol 1,2 butoxylate-b-etoxyate (AABE) using Ce (IV)/HNO₃ redox initiator pair is investigated.

The effects of different concentrations of reactans and temperature on shynthesized AABE-b-PMMA block copolymer is studied. The observation of the effects is constructed by determinating % conversion, rate of polymerization and intrinsic viscosities of the block copolymers. The results of the investigations on AABE-b-PMMA block copolymers are approved with evaluating intrinsic viscosities and FT-IR and H¹ NMR spectrums of block copolymers. It was observed that when ceric ion alone was used for the polymerization of MMA at 35°C for 3,5 h in the dark, no polymer was formed.

% Conversion and rate of polymerization value is found to increase up to a particular rate of AABE and then decreased. Increased concentrations of AABE leads to more active center formation that means higher number of growing macroradicals, % conversion and rate of polymerization. The decrease in the % conversion and rate of polymerization is explained by the increased probability of termination with combination with the increased rate of active centers in the reaction system.

It has been observed that % conversion and rate of polymerization increases with the increasing Ce(IV) concentration and at higher concentration of Ce (IV) there is a decrease. With small amount of Ce (IV) concentration rate of initiation and rate of polymerization increased. At higher concentrations of Ce (IV), as Ce (IV) is used for forming radicals with oxidation and oxidative termination of growing chain, % conversion and rate of polymerization is decreased.

Increased concentration of MMA caused an increase in % conversion and rate of polymerization and at higher concentrations of MMA % conversion and rate of polymerization is decreased. This observation is explained by the increase in chain transfer with the increase of MMA amount.

% Conversion and rate of polymerization is increased with the increase of HNO₃ concentration and then decreased. The decrease at higher concentrations of HNO₃ is explained by the termination with combination due to the increase of ionic strength of media, leading coagulation of collaoidal polymer units.

When the influence of temperature on block copolymer formation investigated, it has been seen that % conversion and rate of polymerization is increased with the increase of temperature and at higher temperatures there is a decrease. This obserevation is explained by side reactions occured at higher temperatures.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Günümüzde polimer kimyası makine, kimya, endüstri, tekstil, fizik gibi alanlarda yaygın olarak kullanılan ve hızla ilerleyen bir bilim disiplini olarak karşımıza çıkmaktadır. Hızla gelişen polimer kimyasında kopolimerler uygulama alanlarının genişliğinden dolayı büyük önem taşımaktadır. Düşük sıcaklıkta çalışabilme ve düşük aktivasyon enerjisi ile yüksek ürün verebilme gibi avantajları redoks başlama ile blok kopolimerizasyonun endüstriyel alanda kullanılmasını uygun hale getirir. Bu çalışmada redoks başlatıcılarla ileri teknoloji gerektirmeden düşük miktarlardaki reaktanlarla yüksek % dönüşüm değerleri elde edilmesinden dolayı bu yöntemin endüstride uygulanmasının kolay ve verimli olacağı düşünülmüştür.

Bu çalışmanın büyük bir kısmı Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. H^1 NMR spektrumları Almanya Max Planck Institute'da, FTIR spektrumları Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarında alınmış, MMA'nın saflaştırılması ve farklı sıcaklıklarda yoğunluk ölçümleri Gebze Tübitak-MAM laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Bana bu konuda çalışma olanağı veren ve çalışmalarım sırasında yol gösteren tez danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Ufuk YILDIZ'a (KOU, F.E.F), Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Laboratuvarlarından faydalanmama olanak veren KOU Eğitim Fakültesi Dekanı sayın Prof. Dr. Servettin BİLİR'e (KOU, E.F.), Tübitak-MAM kimya laboratuvarlarında yaptığım çalışmalarda yardımcı olan sayın Doç. Dr. Mehmet S. EROĞLU'na (Gebze Tübitak-MAM), yardımlarıyla destek olan sayın Yrd. Doç. Dr. Ümit KADİROĞLU (KOU, F.E.F) ve çalışma arkadaşlarıma, 2001/19 no'lu proje kapsamında tez çalışmalarına sağladığı mali desteğinden dolayı Kocaeli Üniversitesi Araştırma Fonu'na ve yüksek lisans öğrenimim boyunca destekleriyle her zaman yanımda olan aileme teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	3
1.2.1. Molekül ağırlığı sayı ortalaması (\bar{M}_n).....	3
1.2.2. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (\bar{M}_w).....	4
1.2.3. Molekül ağırlığı viskozite ortalaması (\bar{M}_v).....	4
1.2.4. Molekül ağırlığı dağılımı.....	5
1.3. Polimerik Maddelerin Termal Davranışlar.....	8
1.4. Polimerleşme Yöntemleri.....	9
1.4.1. Kondenzasyon polimerizasyonu.....	9
1.4.2. Katılma polimerizasyonu.....	10
1.4.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu.....	11
1.4.2.1.1. Allil monomerlerinin polimerizasyonu.....	15
1.4.2.2. Katyonik polimerizasyon.....	17
1.4.2.3. Anyonik polimerizasyon.....	17
1.4.2.4. Koordinasyon polimerizasyonu.....	19
1.4.2.5. Kopolimerizasyon ve kopolimer türleri.....	19
1.4.2.5.1. Gelişigüzel kopolimerler.....	20
1.4.2.5.2. Ardarda kopolimerler.....	20
1.4.2.5.3. Blok kopolimerler.....	20
1.4.2.5.4. Graft kopolimerler.....	21
1.5. Blok Kopolimerlerin Sentezi.....	24

1.5.1. Serbest radikal yolu ile blok kopolimer sentezi	24
1.5.1.1. Kısa ömürlü radikaller ile blok kopolimer sentezi	24
1.5.1.2. Uzun ömürlü polimer radikalleri ile blok kopolimer sentezi	24
1.5.1.3. Oligoperoksitler ile blok kopolimer sentezi	25
1.5.1.4. Makrobisperoksitler ile blok kopolimer sentezi	26
1.5.1.5. Makro azo başlatıcılar ile blok kopolimer sentezi	26
1.5.1.6. Azo peroksidik başlatıcılar ile blok kopolimer sentezi	26
1.5.1.7. Polimerik foto başlatıcılar ile blok kopolimer sentezi	27
1.5.1.8. Redoks başlatıcıları ile blok kopolimer sentezi	28
1.5.1.9. Mekanokimyasal yöntem ile blok kopolimer sentezi	34
1.6 Kopolimerlerin Karakterizasyonu	35
1.6.1. Spektroskopik yöntemler	35
1.6.2. Fraksiyonlu çöktürme	35
1.6.3. Viskozite	35
1.6.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	36
1.7. Polimerizasyon Sistemleri	37
1.7.1. Blok (kütle) polimerizasyonu	37
1.7.2. Çözelti polimerizasyonu	38
1.7.3. Süspansiyon polimerizasyonu	38
1.7.4. Emülsiyon polimerizasyonu	38
BÖLÜM 2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
2.1. Kullanılan Maddeler	39
2.1.1. Metil metakrilat	39
2.1.2. Alil alkol 1,2-bütoksilat –blok- etoksilat	39
2.1.3. Serik amonyum nitrat	39
2.1.4. Nitrik asit	39
2.1.5. Kalsiyum hidrür	39
2.1.6. Kalsiyum klorür	40
2.1.7. Metanol	40
2.1.8. Toluen	40
2.2. Kullanılan Aletler	40
2.2.1. Magnetik karıştırıcı	40
2.2.2. Su banyosu	40

2.3.3. FTIR spektrofotometre	40
2.3.4. H ¹ -NMR spektrofotometre	40
2.3.5. Jel geçirgenlik kromatografisi	41
2.3. Kullanılan Yöntemler	41
2.3.1. Metil metakrilatın polimerizasyonu	41
2.3.1.1. MMA polimerizasyonuna AABE konsantrasyonunun etkisi	41
2.3.1.2. MMA polimerizasyonuna Ce (IV) konsantrasyonu etkisi	42
2.3.1.3. MMA polimerizasyonuna monomer konsantrasyonunun etkisi	42
2.3.1.4. MMA polimerizasyonuna HNO ₃ konsantrasyonu etkisi	42
2.3.1.5. MMA polimerizasyonuna sıcaklık etkisi	43
2.3.2. Polimerlerin viskozitelerinin belirlenmesi	43
2.3.3. Polimerlerin karakterizasyonu	44
2.3.4. MMA polimerizasyonunda % dönüşüm oranlarının hesaplanması	44
2.3.5. R _p (polimerizasyon hızı) hesaplanması	44
BÖLÜM 3 BULGULAR ve TARTIŞMALAR	46
3.1. MMA Polimerizasyonuna AABE Konsantrasyonunun Etkisi	46
3.2. MMA Polimerizasyonuna Ce (IV) Konsantrasyonu Etkisi	63
3.3. MMA Polimerizasyonuna MMA Konsantrasyonunun Etkisi	73
3.4. MMA Polimerizasyonuna HNO ₃ Konsantrasyonunun Etkisi	83
3.5. MMA Polimerizasyonuna Sıcaklık Etkisi	92
BÖLÜM 4 SONUÇLAR	102
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	107

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

AABE	: Allil alkol 1,2-bütoksilat-blok-etoksilat
CAN	: Serik amonyum nitrat
CaCl ₂	: Kalsiyum klorür
CaH ₂	: Kalsiyum hidrür
CAS	: Serik amonyum sülfat
Ce (IV)	: Seryum iyonu
CH ₃ OH	: Metil alkol
Cs	: Seryum(IV)sülfat
C ¹³ NMR	: C ¹³ nükleer manyetik rezonansı
FTIR:	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HI	: Heterojenlik indisi
H ¹ NMR:	: H ¹ nükleer manyetik rezonansı
I	: Başlatıcı
MMA	: Metil metakrilat
\bar{M}_n	: Molekül ağırlığı sayı ortalaması
\bar{M}_w	: Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
\bar{M}_v	: Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
n _i	: M _i molekül kütlesine sahip moleküllerin sayısal kesri
P	: Polimer
PAAm	: Poliakrilamid
PAN	: Poliakrilonitril
PEG	: Polietilen glikol
PS	: Polistiren
R·	: Serbest radikal
R _p	: Polimerizasyon hızı
S	: Çözücü

T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
THF	: Tetrahidrofuran
UV	: Ultraviyole
t	: Çözeltini akış süresi
t_0	: Çözücünün akış süresi
W_i	: M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu
w_i	: M_i kütesine sahip olan polimer moleküllerinin kütesel kesri
W_x	: Polimerleşme derecesi $i=1$ den x 'e kadar olan moleküllerin kütlelerinin toplamının örneğin toplam kütesine oranı
γ	: Çöktürücü hacmi / çözücü hacmi oranı
η_r	: Relatif viskozite
η_{sp}	: Spesifik viskozite
$[\eta]$: İntinsik viskozite

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bir polimer örneği için elde edilen kütlece ve sayıca dağılım eğrileri.....	7
Şekil 3.1.: Allil alkol 1,2-bütoksilat-b-etoksilat (AABE) bileşiğine ait GPC spektrumu	47
Şekil 3.2.: AABE bileşiğine ait H ¹ NMR spektrumu.....	48
Şekil 3.3.: AABE FTIR Spektrumu	49
Şekil 3.4.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna [AABE] etkisi.	53
Şekil 3.5.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonunun reaksiyon hızına AABE etkisi	54
Şekil 3.6.: Tablo3.1 Deney No 2'ye ait FT-IR Spektrumu.	56
Şekil 3.7.: Tablo3.1 Deney No 5' e ait FT-IR Spektrumu	57
Şekil 3.8.: Tablo3.1 Deney No 10' a ait FT-IR Spektrumu	58
Şekil 3.9.: Şekil 3.6., Şekil 3.7, Şekil 3.8. Spektrumlarının Karşılaştırılması.....	59
Şekil 3.10: Farklı AABE konsantrasyonlarıyla elde edilen AABE-b-PMMA blok kopolimerlerinin-FTIR spektrumları	60
Şekil 3.11.: Tablo 3.1. Deney No 5' e ait H ¹ NMR Spektrumu	62
Şekil 3.12.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna Ce (IV) konsantrasyonu etkisi	65
Şekil 3.13.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonunun reaksiyon hızına [Ce (IV)] etkisi	66
Şekil 3.14.: Tablo3.2. Deney No 1' e ait FT-IR Spektrumu	67
Şekil 3.15.: Tablo3.2. Deney No 3' e ait FT-IR Spektrumu	68
Şekil 3.16.: Tablo3.2. Deney No 8' e ait FT-IR Spektrumu	69
Şekil 3.17.: Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16. Spektumlarının Karşılaştırılması	70
Şekil 3.18.: Tablo 3.2. Deney No 1' e ait H ¹ NMR Spektrumu	72
Şekil 3.19.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna [MMA] etkisi	75

Şekil 3.20.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonunun reaksiyon hızına [MMA] etkisi	75
Şekil 3.21.: Tablo 3.3. Deney No 3' e ait FT-IR Spektrumu	77
Şekil 3.22.: Tablo 3.3. Deney No 5' e ait FT-IR Spektrumu	78
Şekil 3.23.: Tablo 3.3. Deney No 6' ya ait FT-IR Spektrumu	79
Şekil 3.24.: Şekil 3.21., Şekil 3.22., Şekil 3.23. Spektumlarının Karşılaştırılması	80
Şekil 3.25.: Tablo 3.3 Deney No 9 H ¹ NMR Spektrumu	82
Şekil 3.26.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna HNO ₃ konsantrasyonu etkisi	85
Şekil 3.27.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonu reaksiyon hızına HNO ₃ konsantrasyonu etkisi	85
Şekil 3.28.: Tablo 3.4. Deney No 1' e ait FT-IR Spektrumu	87
Şekil 3.29.: Tablo 3.4. Deney No 2' ye ait FT-IR Spektrumu	88
Şekil 3.30.: Tablo 3.4. Deney No 5' e ait FT-IR Spektrumu	89
Şekil 3.31.: Tablo 3.4. Deney No 6' ya ait FT-IR Spektrumu	90
Şekil 3.32.: Şekil 3.28, Şekil 3.29, Şekil 3.30, Şekil 3.31. Spektumlarının Karşılaştırılması	91
Şekil 3.33.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna sıcaklık etkisi	94
Şekil 3.34.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonunun reaksiyon hızına sıcaklık etkisi	94
Şekil 3.35.: Tablo 3.5 Deney No 1' e ait FT-IR Spektrumu	96
Şekil 3.36.: Tablo 3.5 Deney No 3' e ait FT-IR Spektrumu	97
Şekil 3.37.: Tablo 3.5 Deney No 4' e ait FT-IR Spektrumu	98
Şekil 3.38.: Tablo 3.5 Deney No 6' ya ait FT-IR Spektrumu	99
Şekil 3.39.: Şekil 3.35., Şekil 3.36. Şekil 3.37., Şekil 3.38. Spektumlarının Karşılaştırılması	100

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1.:MMA'nın AABE varlığında Ce(IV)/HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna AABE etkisi.....	52
Tablo 3.2. MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna Ce (IV) konsantrasyonu etkisi	65
Tablo 3.3. MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/ HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna monomer etkisi	75
Tablo 3.4. MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna HNO ₃ konsantrasyonu etkisi	85
Tablo 3.5.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO ₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna sıcaklık etkisi	94

BÖLÜM 1 GİRİŞ

Polimer, tanım olarak, küçük ve basit tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan bu küçük, basit, kimyasal birime tekrarlayan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de monomer adı verilir [1].

Polimer zincirinin uzunluğu zincirde tekrarlanan birim sayısı ile tanımlanır. Polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birim sayısına polimerizasyon derecesi denir.

Polimerler çevremizdeki canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. İnsanlar yüzyıllardır bu maddelerin bileşimi ve yapısı hakkında en basit bir bilgiye bile sahip olmadan onlardan çeşitli amaçlarla faydalanmışlardır. Doğada bu kadar yaygın bulunmalarına karşın, yüzyıllarca onların polimerik özelliklerinin farkına varılamamıştır. Ancak nihayet XX. Yüzyılın başlarında bu maddeleri sentezlemek ve özelliklerini incelemek için gerekli yöntemlerin bulunması ile polimerler ayrı bir madde grubu olarak kabul edilmiştir. Nihayet 1920'lerde G. Staudinger büyük çabalar sonucu polimerlerin dev moleküllerden meydana geldiğini bilim dünyasına kabul ettirmiştir. 1937'de Flory uzun zincir halinde polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını açıklamıştır. Polimerlerin çağdaş oluşum kuramının meydana gelmesinde yeni polimerizasyon yöntemlerinin geliştirilmesinde önemli rolü olmuştur. 1930'larda ilk kez S. L. Lebedev Rusya'da sentetik kauçuğu; W. Carothers ise ABD'de poliamidin ilk örneklerini sentezlemiştir. G. Mark, E. Gut, V. Kuhn, V. A. Kargin, M. Huggins, P. Flory, V. V. Korshak ve diğer bilim adamlarının araştırmaları polimerizasyon kimyasının gelişmesine büyük ivme kazandırmıştır. Bu bilim adamlarının çalışmaları sayesinde, çok kısa süre içinde polimer kimyası çok büyük bir gelişme göstererek XX. yüzyılın en ileri giden ve günlük hayatta en fazla uygulama alanı bulan bir dalına dönüşmüştür [2].

Polimerler fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından çoğu noktada küçük molekül maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle polimerlerde gözlenen farklı davranışlar küçük molekül kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla her zaman açıklanamaz. Polimerlerin kendine has ayrı bir madde grubu olarak tanımlanması onların küçük molekül kütleli maddelerden farklı özelliklere sahip olmalarından ileri gelir. Polimerlerin fiziksel halleri, çözelti özellikleri, makromolekülün dönme yeteneği vb. diğer farklı özellikleri aslında yüksek molekül kütlelerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır.

Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı makine, kimya, endüstri, tekstil, fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimya, kimya yanında sözü edilen çoğu bilim alanını da kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak gözükmektedir [3].

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

- Molekül kütlelerini büyüklüğüne göre; oligomerler, makromoleküller, jeller,
- Oluşumlarına göre; organik polimerler (doğal, yarı sentetik, sentetik), inorganik polimerler,
- Polimerleşme tepkimelerine göre; kondenzasyon polimerleri, katılma polimerleri,
- Ana zincirin yapısına göre; doymuş zincirli polimerler, doymamış bağlar içeren polimerler,
- Zincirin fiziksel yapısına göre; düz zincirli polimerler, dallanmış polimerler, çapraz bağlı polimerler,
- Stereokimyasal yapılarına göre; izotaktik polimerler, sindiotaktik polimerler, ataktik polimerler,
- Polimer zincirinin düzenlenişine göre; kristalin polimerler, amorf polimerler,
- Isısal davranışlarına göre; termoplastik polimerler, termosetler,
- Monomer çeşitlerine göre; homopolimer, kopolimerler,
- Teknolojik kullanımına göre; fiber, duromer, reçine, plastik [1],

- Mekanik özelliklerine göre; akışkan polimerler, kauçuksu polimerler, katı polimerler olarak sınıflandırılırlar [2].

1.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin kütesinin büyüklüğü, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kriterdir. Genelde mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler mekanik kuvvet belirtisi göstermediğinden şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılmaz [3]. Bu büyüklüklerin üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda bir değişme görülmez [4].

Polimerler uzun zincirler halindedir ve çok büyük kütededirler. Aynı polimere ait olan dev moleküllerin büyüklükleri birbirinden farklıdır, yani disperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Aynı polimer molekülünün farklı örneklerinde ortalama mol kütleleri farklı olduğu gibi ayrı ayrı zincirlerin molekül ağırlığı dağılımı da farklıdır [3].

Polimerlerin mol kütleleri farklı yöntemlerle bulunabilir. Kullanılan yöntemden elde edilen sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgiliyse, mol kütleleri türü de o adla adlandırılır.

1.2.1. Molekül ağırlığı sayı ortalaması (\bar{M}_n)

Bir polimer örneğindeki molekül kütlelerinin matematiksel ortalamasıdır. Molekül ağırlığı sayı ortalaması ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin izlenmesiyle bulunur. Polimer örneğinin toplam kütesinin, toplam molekül sayısına bölünmesiyle elde edilir.

$$\bar{M}_n = \frac{\text{Toplam kütle}}{\text{Toplam molekül sayısı}} = \frac{W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1.1)$$

1.2.2. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (\bar{M}_w)

Işık saçılması yönteminde bir polimer örneği üzerine ışık gönderilir ve çözeltinin saçtığı ışığın yoğunluğu ölçülür. Saçılan ışığın yoğunluğu ortamda bulunan moleküllerin sayısından çok moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Bu nedenle bu yöntem ultrasantrifüj yöntemi gibi polimerin molekül ağırlığı ağırlık ortalamasını verir [3].

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (1.2)$$

W_i ; M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonunu verir.

1.2.3. Molekül ağırlığı viskozite ortalaması (\bar{M}_v)

Viskozite yönteminde polimer çözeltilerinin akışı izlenerek mol kütesine geçilir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi çözeltideki taneciklerin sayı ve kütlesi yanında polimer türü, çözücü türü, sıcaklık, hidrostatik basınç gibi faktörlerden etkilenir [3]. Viskozite molekül ağırlığı:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \right]^{1/a} \quad (1.3)$$

bağıntısıyla bulunur. Bağıntıdaki a , zincir şekline göre değişen bir sabittir. 0,5-0,9 arasında değerler alır. \bar{M}_v nin sayısal büyüklüğü \bar{M}_n ve \bar{M}_w arasındadır ve \bar{M}_w ye daha yakındır. a sabiti 1 olursa;

$\bar{M}_w = \bar{M}_n = \bar{M}_v$ olur.

Heterojen bir polimer için, $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ dir [5].

1.2.4. Molekül ağırlığı dağılımı

Polimerlerin önemli fiziksel özelliklerini, onların ortalama molekül ağırlığı dağılımı da etkiler. Örneğin, polimerlerin işlenebilirliği, film yapma yeteneği, mekanik özellikleri molekül ağırlığı dağılımına çok bağlıdır.

Bir polimer örneğinde bulunan molekül ağırlığı dağılımının genişliği heterojenlik indisi ile verilir ve HI ile gösterilir.

$$HI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1.4)$$

Polimer örneğini tümüyle karakterize edebilmek için molekül ağırlığı dağılımının ayrıntılı bir biçimde bilinmesi gerekir. Polimer sentezi sırasında molekül büyüklüğü kontrol edilemez ve polimerizasyon ortamında sentezde kullanılan yöntemle bağlı olarak farklı büyüklüklerde zincirler oluşur. Bu nedenle polimerlerin karakterizasyonu açısından molekül ağırlığı dağılımının bilinmesi çok daha yararlı bilgiler sağlar.

Polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı da ortalama molekül ağırlığında olduğu gibi ya belli bir molekül ağırlığına sahip olan polimer moleküllerinin sayıları, ya da kütleleri temel alınarak verilir. Sayıca dağılım eğrisi M_i molekül kütlesine sahip polimer moleküllerini veren eşitlikteki fonksiyonun grafiğidir.

$$n_i = n(M_i) = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (1.5)$$

n_i : M_i molekül kütlesine sahip moleküllerin sayısal kesri

Benzer şekilde kütlece dağılım eğrisi belli bir M_i kütlesine sahip olan polimer moleküllerinin kütleli kesrini veren eşitliğin fonksiyonunun grafiğidir.

$$w_i = w(M_i) = \frac{W_i}{\sum W_i} \quad (1.6)$$

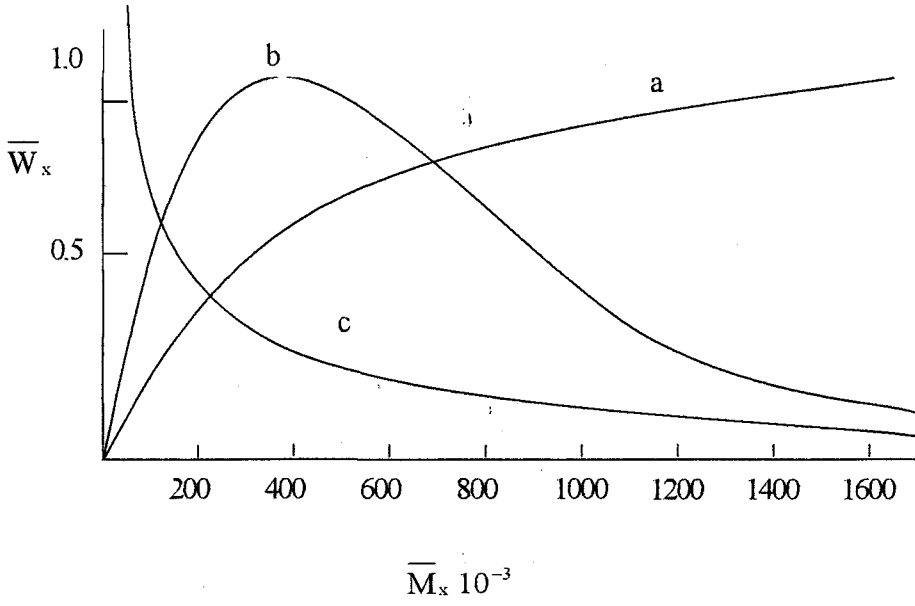
w_i : M_i kütlesine sahip olan polimer moleküllerinin kütleli kesri.

Genellikle, fraksiyonlama ile deneysel olarak elde edilen eğriler sayıca ve kütlece integral dağılım eğrileridir. Kütlece dağılım fonksiyonu W_x aşağıdaki eşitlikle tanımlanır[2].

$$W_x = \sum_{i=1}^{i=x} W_i \quad (1.7)$$

W_x : Polimerleşme derecesi $i=1$ den x 'e kadar olan moleküllerin kütlelerinin toplamının örneğin toplam kütleli oranı,

W_i : Belli bir miktardaki polimer örneğinde bulunan i tane tekrarlanan birim içeren moleküllerin kütleli kesridir.



Şekil 1.1. Bir polimer örneği için elde edilen kütlece ve sayıca dağılım eğrileri

a)Kütlece integral b) diferansiyel dağılım eğrisi c) sayıca dağılım eğrisi

Fraksiyonlama ile deneysel olarak elde edilen W_x değerlerinin saptanan M_x değerlerine karşı grafiği çizilerek Şekil 1.1.a daki gibi kütlece integral dağılım eğrisi elde edilir. Sonra bu eğrinin belli M_x değerlerinden çıkılan dikmelerin kesim noktalarına teğetler çizilir. Bu teğetlerin Eşitlik 1.8 ile ifade edilen eğimlerinin M_x değerlerine karşı çizilen grafiği de Şekil 1.1.b de görülen diferansiyel dağılım eğrisini verir [2].

$$W_x = \frac{dW_x}{dM_x} \quad (1.8)$$

Şekil 1.1.c deki sayıca dağılım eğrisinin fonksiyonu ise Eşitlik 1.9 da görüldüğü gibi Eşitlik 1.8 in M_x e bölünmesiyle elde edilir.

$$n_x = \frac{1}{M_x} \frac{dW_x}{dM_x} \quad (1.9)$$

1.3. Polimerik Maddelerin Termal Davranışlar

Polimer zincirinin düzenlenişine göre polimerler amorf ve kristalin olarak iki grupta değerlendirilir. Her polimerde bu iki düzenleniş bir arada değişik oranlarda mevcuttur. Amorf polimerlerde polimer zincirindeki istiflenme yumak halinde sarılı bir haldedir. Kristalin polimerde ise polimer zincirleri birbirine paralel şekilde istiflenmişlerdir [1].

Bir polimer örneğinde kristal veya amorf faz miktarının diğer bir deyişle kristal yüzdelерinin az veya çok olması onun fiziksel özelliklerinde önemli değişikliklere neden olur. Belli bir sıcaklıkta bir polimerde kristal faz miktarı arttıkça polimerin sertliği, amorf faz miktarı arttıkça yumuşaklığı artar. Bir polimerde kristallenmeyi arttıran en önemli faktör o polimerin ana zincirindeki tekrarlanan birimlerin basit ve küçük olmasıdır. Diğer bir faktör ise moleküller arası çekme kuvvetinin büyüklüğüdür [2].

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılındırlar, camsı haldedirler. Bu yüzden camsı polimerler adını alırlar [1]. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığında yumuşayarak kauçuk özellik gösterirler. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerinde ısıtılması sürdürülürse polimer kauçuğumsu davranışı bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış arasında kesin sıcaklık değeri yoktur, geçişler derecelidir [3].

Yarı-kristal polimerlerde amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılındırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_m), termoplastik davranışlarını değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler [3].

Camsı geçiş sıcaklığına birçok faktör etki etmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) polimer maddenin molekül yapısına ve polimer moleküllerinin birbiriyle ilişkisine sıkı sıkıya bağlıdır. Polimer molekülleri tek tek zincirler halinde yığılım yapmışlarsa camsı geçiş sıcaklığı düşük; çapraz bağlanma var ise camsı geçiş sıcaklığı yüksek olur. Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler şöyle sıralanabilir [1].

- Yan grubun süneklığı T_g 'yi düşürür , kabalığı yükseltir.
- Zincir polarlığı T_g 'yi yükseltir.
- Zincir simetrisi T_g 'yi düşürür.
- Molekül ağırlığı arttıkça T_g artar.
- Kristallik arttıkça T_g yükselir.
- Sindiotaktik polimerlerin T_g 'si yüksektir.
- Dallanma serbest hacmi arttırdığı için T_g 'yi düşürür
- Plastikleştiriciler T_g 'yi düşürür.

1.4. Polimerleşme Yöntemleri

1.4.1. Kondenzasyon polimerizasyonu

Birbirinden farklı iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması ve elementel bileşiminin değişmesi suretiyle polimer ve küçük moleküllü maddeleri meydana getiren tepkimelere denir. Küçük molekül kütleli maddelerin ayrılması kondenzasyon polimerizasyonu tepkimelerine bazı özellikler kazandırır. Bu özelliklerden en önemlisi bu maddeler ile oluşan polimer moleküllerinin ucunda bulunan fonksiyonel gruplar arasında kurulan dengedir. Oluşan küçük moleküllü maddeler ortamdan uzaklaştırılmadığı zaman, bu maddeler ile oluşan polimer moleküllerinin ucunda bulunan fonksiyonel gruplar tekrar tepkimeye girerler [2].

Yüksek molekül kütleli kondenzasyon polimerler yeterince saf monomerler kullanılarak ve eşmolar fonksiyonel gruplar alınarak elde edilebilir. Ancak uygulamada girenlerin yeterince saflaştırılması ve fonksiyonel grupların başlangıç

derişimlerinin eşitliğinin tam kontrolü pek olası değildir. Düşük molekül kütleli kondenzasyon polimeri hazırlamanın bir yolu, çıkış maddelerini stokiyometrilerini değiştirmektir. Girenlerden biri fazla alınarak polimer zincirlerinin sonlarının fazla alınan fonksiyonel grupla kapanması sağlanır ve zincir büyümesi istenilen bir molekül ağırlığında durdurulur [3].

Kondenzasyon tepkimeleri $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, ...v.b. fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşir. Ayrılan bu molekül reaksiyona giren maddenin yapısına bağlı olarak H_2O , NH_3 , HCl , CH_3OH ,...vb. olabilmektedir [4]. Bununla birlikte herhangi bir molekül ayrılmadan yürüyen kondenzasyon polimerizasyonu mekanizmaları da vardır. Örneğin ϵ -kaprolaktamda herhangi bir molekül ayrılımlı olmayıp halka açılması söz konusudur.

Kondenzasyon polimerizasyonu molekül ağırlığının yavaş yavaş artmasıyla ilerler. İlk basamakta dimer oluşur. Bu dimer daha sonra kendisi gibi dimerle reaksiyona girerek tetrameri ya da henüz reaksiyona girmemiş bir başka monomerle kondenzasyona girerek trimeri verir. Bu şekilde polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli olarak artar [3].

1.4.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda çok sayıda doymamış molekül birleşerek büyük bir molekülü oluşturur. Polimerizasyonun temel özelliği, monomer molekülleri birbiriyle birleşince polimer dışında başka bir maddenin oluşmaması ve oluşan polimer molekülünün monomer molekülü ile aynı kimyasal bileşime sahip olmasıdır. Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyon bir başlatıcı veya bir katalizörle başlatılır. Gerek teorik çalışmalarda gerekse ticari polimerizasyon çalışmalarında polimerizasyonu başlatmak için radikal üretilmede yaygın olarak ısıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcılar kullanılmaktadır. Başlatıcı olarak kullanılabilen bileşik türleri sınırlıdır. Bunun nedenlerinden bir tanesi, başlatıcı bileşiklerin dissosiyasyon enerjilerinin genellikle 25-30 kcal/mol değerleri arasında sınırlandırılmasıdır. Bu değerlerin altında ya da üstünde bir dissosiyasyon enerjisine sahip bileşikler çok

yavaş veya çok hızlı ayrışacaklardır. İstenilen dissosiyasyon enerjisine sahip bileşik sınıfı yalnız birkaç tane olup bunlar: O-O, S-S, N-O bağı içeren bileşiklerdir [4].

Elde edilen polimerin özellikleri, polimerleşme basamaklarının özellikleri ve hızları oranına bağlıdır. Mekanizma üç basamaktan oluşur: aktif merkezin oluşması, zincirin büyümesi, zincirin sonlanması. Aktif merkezlerin oluşması büyük miktarda enerji harcanmasını gerektirir ve nispeten düşük bir hızda gerçekleşir. Zincir büyümesi ve sonlanması basamakları ise daha küçük aktifleşme enerjisine sahiptir ve hızları da çok büyüktür. Aktif merkezlerin karakterine veya oluşturulma yöntemlerine göre dört çeşit katılma polimerizasyonu vardır.

1.4.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Serbest radikal katılma polimerizasyonunun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturulmalıdır. Serbest radikaller, başlatıcı adı verilen kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilebilir. Fiziksel etmenler arasında ısı, ışık ve UV ışınları, yüksek enerjili ışınlar ve elektrokimyasal yöntemler sayılabilir.

Klasik katılma tepkimelerinden farklı olarak radikal zincir polimerleşmesinde, her bir monomer molekülünün tepkimeye katılması ile bir radikal birimi kadar uzar. Yani, büyümekte olan radikal, monomer molekülünü bağlama yeteneğini kaybedene dek, başka bir deyimle, sonlanma meydana gelinceye kadar kendi radikal karakterini korur. Doğal olarak yüksek tepkime verme yeteneğine sahip radikallerin uzaması sonsuza kadar devam edemez. Bu radikaller, hem birbirleri ile hem de ortamda bulunan diğer maddelerle etkileşerek radikalik özelliği olmayan polimer moleküllerini meydana getirirler [2].

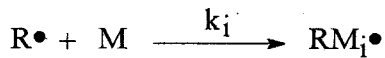
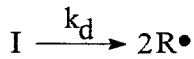
Serbest radikal katılma polimerizasyonunda aktif merkezler tek elektrona sahip serbest radikallerdir. Polimerleşmenin radikalik karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve bu radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile de yavaşlaması ile kanıtlanır.

Serbest radikallerin tepkimenin başından sonuna kadar varlığını sürdürdüğü deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu da başlama basamağında oluşan serbest radikallerin monomer moleküllerine bağlanarak yeni serbest radikaller meydana getirdiklerini göstermektedir.

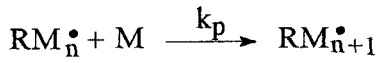
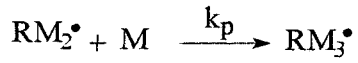
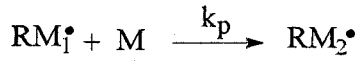
Kimyasal maddeler normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenlerle başlatılan radikalik polimerizasyonda radikal kaynağı; monomer, çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan başka bir madde olabilir. Isıl bozunmayla radikal üreten başlatıcılara benzoil peroksit, asetil peroksit, 2,2' azobisisobütironitril örnek verilebilir.

Serbest radikal polimerizasyonu, başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonlarından oluşmaktadır. Başlama; aktif monomerik merkezlerin olduğu adım, büyüme; monomerlerin aktif merkez korunarak aktif merkezlere katıldığı adım, sonlanma; aktif merkezin işlevini yitirdiği adım ve zincir transferi aktif merkezin bir başka moleküle aktarıldığı adımdır. Bu reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir [6]:

BAŞLAMA

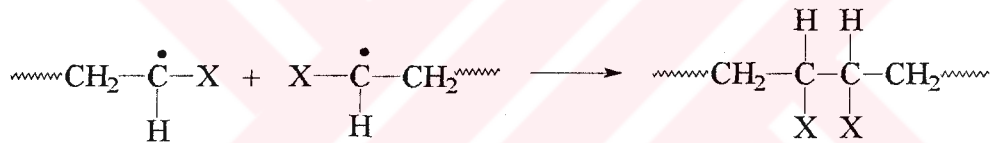


ÇOĞALMA

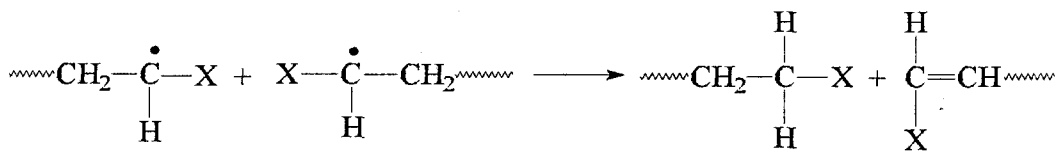
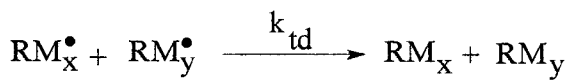


SONLANMA:

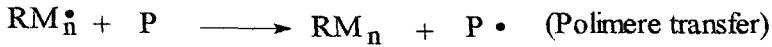
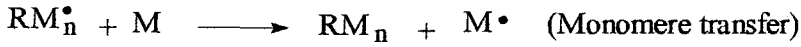
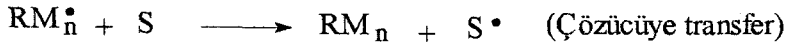
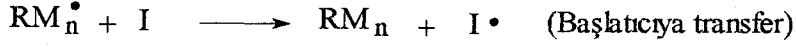
1-) Birleşme ile sonlanma



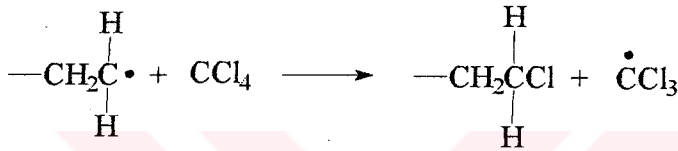
2-) Orantısız sonlanma



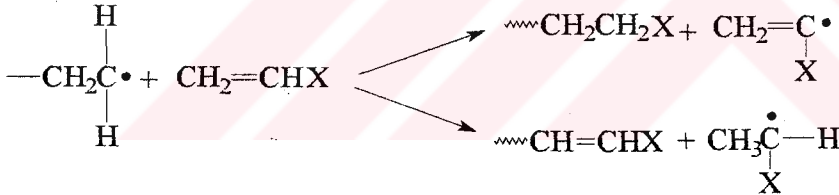
TRANSFER REAKSİYONLARI



a) Transfer doymun bir moleküle ise,



b) Transfer doymamış bir moleküle ise,



- I : Başlatıcı
R[•] : Oluşan serbest radikal
RM_n[•] : Büyüyen zincir radikali
M : Monomer
S : Çözücü
P : Polimer

$k_d, k_i, k_p, k_{td}, k_{tc}, k_{tr}$; ilgili reaksiyonların hız sabitlerini göstermektedir.

R[•], S[•], M[•], M_n[•] radikallerinin aktiflikleri başlama basamağında oluşan radikallerin aktiflikleri ile aynı veya ondan az farklı ise, o zaman radikal zincir polimerleşme tepkimesinin genel hızı değişmez. Ancak, büyümekte olan radikallerin aktifliklerini kaybetmeleri nedeniyle, zincir transfer tepkimeleriyle elde edilen polimerlerin ortalama mol kütleleri düşer.

1.4.2.1.1. Allil monomerlerinin polimerizasyonu

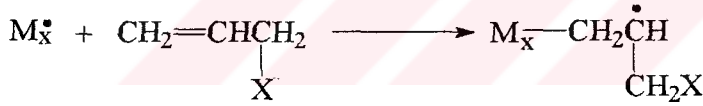
Vinil monomerlerle kıyaslandığında allil monomerlerinin güçlükle polimerize olduğu ve düşük molekül ağırlığına sahip polimer ürünleri verdiği görülür. Polimerizasyon süresince, büyüme, zincir transferi ve önleme reaksiyonlarının hepsi bir arada yürür. Vinil polimerizasyonu ile kıyaslandığında allil monomerlerinin genel özellikleri:

i- Polimerize olmaya düşük eğilimleri ve düşük polimerizasyon derecesine sahip ürün elde edilmesi,

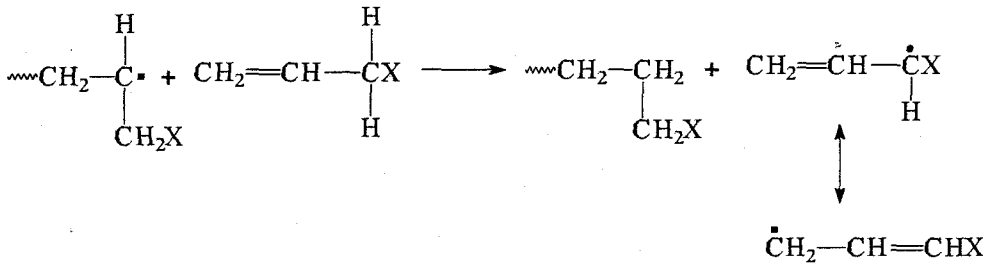
ii- $\frac{dM}{dP}$ oranının sabit olması,

iii- Polimerizasyon derecesinin başlatıcı konsantrasyonu ile değişmesidir. [7].

Bu sonuçlar parçalayıcı zincir transferine bağlanabilir. Bu tür monomerler için zincir çoğalmasının,



reaksiyonu ile ilerlediği ileri sürülmüştür. Rezonans olanağı bulunmayan zincir radikali oldukça aktif bir radikaldir. Böyle bir polimerizasyonda monomerdeki alilik C-H (çift bağına göre α konumundaki C-H bağı) oldukça zayıfken büyüyen radikal aktiftir ve monomere zincir transferiyle polimerizasyon sonlanır.



Oluşan allil radikali daha az aktiftir ya da yeni polimer zinciri başlatmaya eğilimi rezonansla kararlı olabildiğinden daha azdır. Bu radikaller oldukça kararlı bir radikal

yapı gösterdikleri için monomer katarak polimerizasyona yol açamazlar, fakat dimoleküler birleşme ile aktifliklerini yitirirler [8]. Bir anlamda parçalayıcı bir nitelik gösteren bu tür zincir transferi, normal çoğalma reaksiyonu ile yarışarak polimer zincirlerinin sadece birkaç monomer birimi yakalayıp sonlanmalarına yol açar. Polimerizasyon orta molekül ağırlıklı monomer ya da oligomer ürünü verir ve allil monomerlerin polimerizasyonunu yavaşlatan rezonoansla karalı allil monomeri ile sonuçlanır [5].

Yapılan çalışmalarda allilik döteryuma sahip allil asetatın radikal polimerizasyonu normal allil asetata göre iki kat fazla hız göstermiş ve C-D bağı C-H bağına göre daha güçlü olduğundan yüksek molekül ağırlıklı ürün vermiştir. Allil polimerizasyonunda parçalayıcı zincir transferi yaygın olmasına rağmen, allilik radikalleri monomeri katarak zincir reaksiyonunu devam ettirebilir.

Bununla birlikte metil metakrilat gibi allilik C-H bağı da içeren monomerler geniş çaplı parçalayıcı zincir transferine maruz kalmazlar ve yüksek molekül ağırlıklı polimer oluştururlar. Bu durum konjuge olan monomerlerden oluşan çoğalan radikallerin düşük aktivitesine bağlanabilir: ester ve nitril süstitüentleri radikali kararlı hale getirir ve transfere olan eğilimlerini düşürerek monomerin çoğalmaya karşı aktifliğini artırır. [7].

Vinil monomerlerinde baş-kuyruk, baş-baş, kuyruk-kuyruk eklenmelerine göre büyüyen polimer radikalinde baş-kuyruk atağı baskındır. Bu özellik rezonans kararlılığı ve sterik faktörlere bağlı olarak kararlı radikal oluşumu ile açıklanır. Allil monomerlerin polimerizasyonunda baş-baş atağı gözlenmektedir. Allil asetatın radikal polimerizasyonunda baş-baş atağının baskın olduğu sonucu deneysel çalışmalarda elde edilmiş, bu sonuç termodinamik olarak açıklanmıştır. Di-*allil* dikarboksilatların siklo polimerizasyonu çalışmalarında baş-baş eklenmesi yoluyla halka oluşumu gözlenmiştir [7].

1.4.2.2. Katyonik polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır. Stiren, N-vinil karbozol, α – metilstiren, bütadien, izobütülen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler genelde bu yöntemle polimerleşirler [3].

Katyonik polimerizasyonda da radikalik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri geçerlidir. Katyonik polimerizasyonda başlama kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir. Çoğalma basamağı monomer moleküllerinin ardarda katyon-karşı iyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Polar olmayan çözücülerde, büyüme merkezi olan katyonların çevresinde karşı iyonlar bulunmakta ve reaksiyon iyonik formda gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıkta yürütülen katyonik polimerizasyonda zincir transfer tepkimeleri önemsizdir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. Zincir transferi oda sıcaklığı yakınlarında hızlanır ve anlam kazanır.

Bu yöntem yük içeren polimerin monomere ve çözeltiliye proton vererek ucunda çift bağ meydana getirmesi ve ölü polimere çevrilmesinden oluşmaktadır. Katyonik polimerizasyonda gözlenen önemli transfer tepkimesi büyümekte olan katyonik aktif merkez ucundaki katalizör/kokatalizör kompleksinin monomere aktarımıdır. Katyonik polimerizasyonda çoğalan polimer zinciri ile ilgili sonlanma reaksiyonunun birinci mertebede reaksiyon olduğu bilinir. Bu protonun büyüyen polimerden ayrılması ve zıt yüklere bağlanması yani anyonların rekombinasyonu ile açıklanabilir [3].

1.4.2.3. Anyonik polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamid, metakrilamid, stiren, akrilonitril, metilmetakrilat, etilakrilat, viniliden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler.

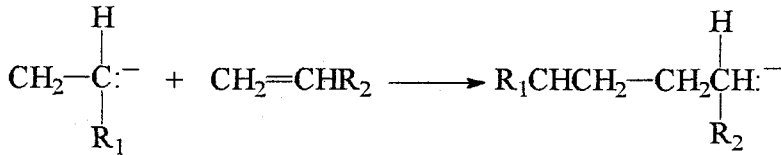
Anyonik polimerizasyon tepkimeleri başlama, çoğalma, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve sonlanma olmadığı varsayılır. Anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur.

Anyonik polimerizasyonu başlatmada değişik kimyasal maddelerden veya iyonlaştırıcı ışınlar gibi etkenlerden faydalanılır [3]. Doymamış monomerlerin anyonik polimerizasyon reaksiyonları için iki genel mekanizma bilinmektedir.

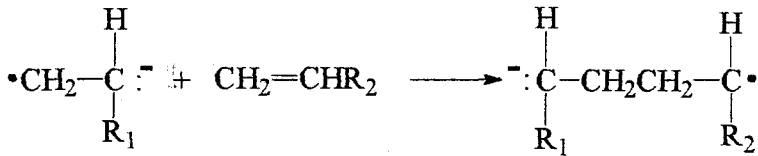
i- B^- ile gösterilen bir bazın monomere doğrudan doğruya katılması ile karbanyon oluşur:

ii- Aktif bir verici molekülünden, bir e^- elektronu, monomerin çifte bağına transfer edilerek anyon-radikal oluşur [5].

i yöntemine göre başlatılan reaksiyonlarda, polimer zinciri monomerin anyonik gruba katılması ile büyür. ii yöntemine göre elektron transferiyle başlatılan reaksiyonlarda ise monomerin katılması anyonik bir mekanizma ile olabileceği gibi



serbest radikal mekanizması ile de yürüyebilir:



Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma reaksiyonu bulunmadığından elde edilen polimer bazı koşullarda, hep aynı büyüklükteki polimerlerden oluşur (monodispers, $\overline{M}_n = \overline{M}_w$). Başlama reaksiyonu yeterince hızlıysa bütün aktif

merkezler aynı zamanda çoğalmaya başlayacaktır. Bu durumda bütün moleküllerin büyüklükleri birbirine yakın olur [4].

1.4.2.4. Koordinasyon polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu Ziegler- Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanılmasıyla gelişmiştir. Ziegler- Natta katalizörleri I – III grup metallerinin organometalik bileşikleri (veya hidrürleri) ile IV – XIII grup tranzisyon metallerinin halojenlerinin (yada öteki bileşiklerinin) karşılıklı etkileşimleriyle elde edilmektedir [3].

1.4.2.5. Kopolimerizasyon ve kopolimer türleri

Polimerlerin kullanım alanlarının genişlemesini sağlayan en önemli özelliklerinden biriside onların değişik işlemlerle özelliklerinin değiştirilebilmesidir. Bu durum onların bazı kullanım alanları için yetersiz kalan özelliklerini iyileştirebilme imkanı sağlar. Bunun için en çok başvurulan yol bir monomerin başka bir monomer veya monomerlerle birlikte polimerleştirilmesidir.

Genel olarak kimyasal bileşimi farklı iki monomerin birlikte polimerleşmesine kopolimerleşme denir.

Kopolimerizasyon sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemi polimerlerin bileşimini etkileyebilmektedir. Eşmolar stiren ve metil metakrilat birimleri içeren monomerlerin serbest radikalik kopolimerizasyonundan kopolimer elde edilirken; adı geçen monomerlerin anyonik kopolimerizasyonu homopoli(metilmetakrilat), katyonik kopolimerizasyonu homopolistiren verir.

Kopolimerler, katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenebilir. Katılma polimerizasyonu genellikle radikalik kopolimerizasyon yoluyla kopolimer sentezine en uygun yöntemdir. Monomerlerin polimer zincirinde diziliş biçimine bağlı olarak kopolimerler gelişigüzel, ardarda, blok ve graft kopolimerler olmak üzere dört kısma ayrılır [2].

1.4.2.5.1. Gelişigüzel kopolimerler

Tekrarlanan monomer birimlerinin rasgele sıralanmış olduğu kopolimerlere gelişigüzel kopolimer denir. A ve B kopolimeri oluşturan monomer birimlerini göstermek üzere rasgele polimerleri

-A-B-A-A-B-B-B-A-B-B-A-A-B-

şeklinde gösterilir.

1.4.2.5.2. Ardarda kopolimerler

Eşdeğer miktarda iki monomerin düzenli bir şekilde ardarda dizilmiş olduğu kopolimerlerdir. Ardarda kopolimer

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

şeklinde gösterilir.

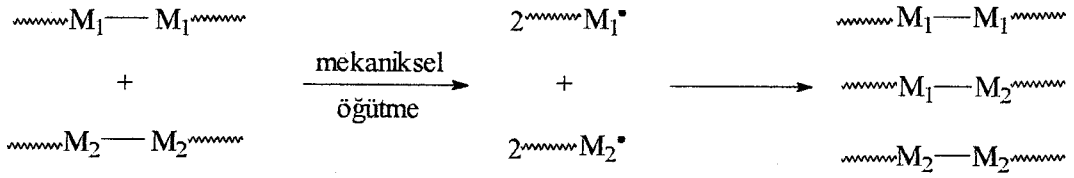
1.4.2.5.3. Blok kopolimerler

Blok kopolimerler ana zincirinde kimyasal olarak birbirine bağlanmış homopolimerik blokların yer aldığı kopolimerlerdir. Blok kopolimerleri genelde şematik olarak aşağıdaki şekilde gösterilir.

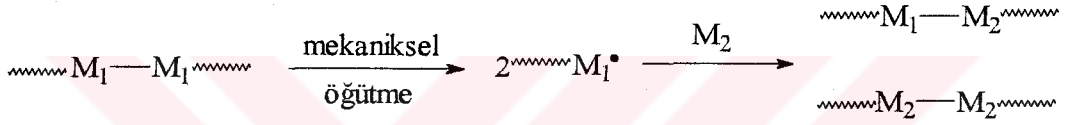
-A-A-A-B-B-B-A-A-A-

Doğal blok kopolimerlerle karşılaşılmamıştır. Sentetik blok kopolimerler birkaç yolla hazırlanabilir.

Polimerin mekaniksel öğütülmesi polimer ana zincirindeki kovalent bağların homolitik kırılmasına neden olabilir. Bunun sonucu oluşan iki aktif polimer zinciri birleşerek blok kopolimer verebilir.

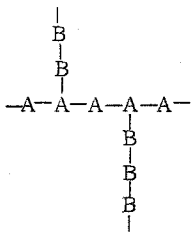


Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması bir başka blok kopolimer hazırlama yöntemidir. M_1 monomerinden oluşan homopolimer zincirleri kuvvet etkisiyle herhangi bir yerinden homolitik kırılmayla iki radikalik aktif zincir verebilir. Ve bu aktif zincirlere ortamda bulunan M_2 monomerleri katılabilir [3].

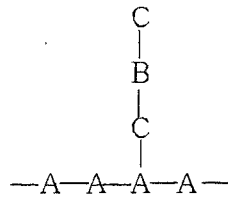


1.4.2.5.4. Graft kopolimerler

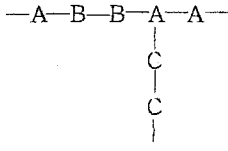
Kimyasal yapıları farklı iki polimer zincirinin, zincir sonları dışından birbirine bağlandığı polimerlerdir. Bağlanma noktalarının (aşılma) noktalarının sayısı az ya da çok olabilir Aşağıda karşılaşılabilecek bazı aşı kopolimer türlerine örnekler verilmiştir.



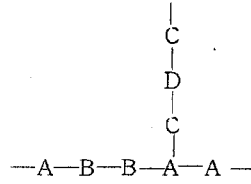
Ana zincir ve aşılma zincirler homopolimer



ana zincir homopolimer, aşı zincirler kopolimer



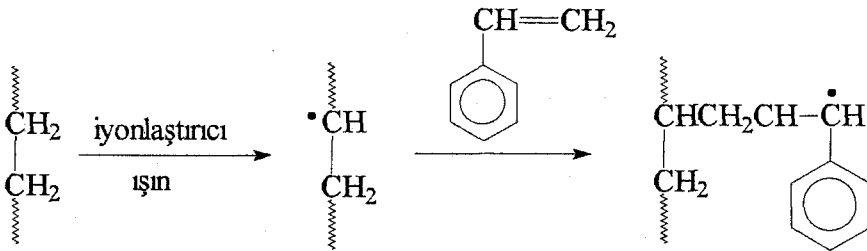
ana zincir kopolimer, aşı zinciri
homopolimer



ana zincir ve aşılanmış zincir
kopolimer

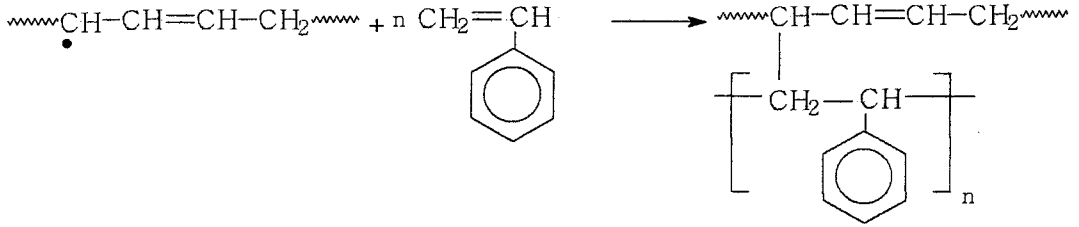
Aşı kopolimerler, bir polimer yanında başka tür monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılanmamış polimer, aşı kopolimer, ve aşılana monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Karışım homopolimerleri çözebilen uygun çözücülerle yıkanarak aşı kopolimer ayrılır. Karışımdan aşı kopolimerin çöktürülerek ayrılması bir başka yöntemdir. Çoğu aşı kopolimeri radikal zincir kopolimerleşmesi ile meydana getirilir. Aşı kopolimerler çok değişik yollardan sentezlenebilir aşağıda bazı örnekler verilmiştir.

- Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileştirilmesi aşı kopolimer verebilir. Polimerizasyon ortamında çoğu kez aşılana monomerin homopolimeri de oluşur. Poli (etilen-aşı-stiren) kopolimerinin sentezi bu yaklaşıma bir örnektir. Işın etkisiyle polietilen zincirlerinden hidrojenler homolitik kopar ve polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere ortamda bulunan stiren molekülleri yan dal halinde ard arda katılır.

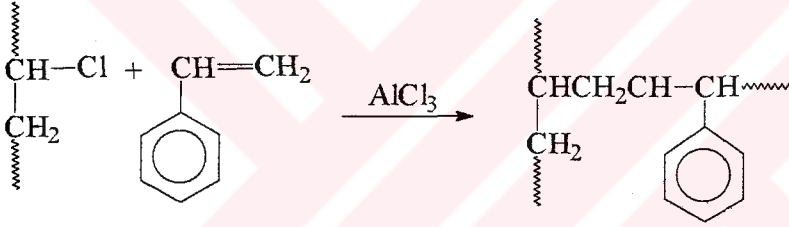


- Herhangi bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu ortamda bulunan başka bir tür monomer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Örneğin polibütadien yanında

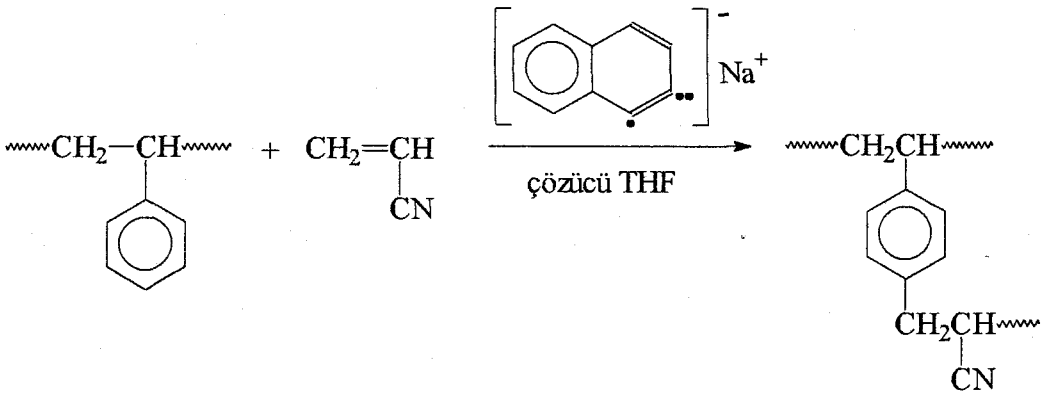
stiren polimerleştirilirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar. Daha sonra bu aktife merkezlere stirenin katılması ile poli (bütadien-aşı-stiren) elde edilir.



- Katyonik polimerizasyon yöntemi de aşı kopolimer sentezinde kullanılabilir. Stiren AlCl_3 yardımı ile polivinilklorür üzerine aşağıda gösterildiği gibi katyonik mekanizma üzerinden aşılır.



- Akrilonitril, poli (p - klorstiren) üzerine anyonik polimerizasyon yöntemi ile aşılması poli (p-klorstiren- aşı- akrilonitril) kopolimeri verir. Anyonik başlatıcı sodyum naftalin, çözücü tetrahidrofurandır.



Pamuk, nişasta, jelatin, selüloz ve jüt gibi doğal polimerler üzerinde de yoğun aşılama çalışmaları yapılmıştır. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama

merkezlerinin zincir transferi ile değil daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu göstermiştir [3].

1.5. Blok Kopolimerlerin Sentezi

Blok kopolimer iki veya daha fazla polimerin uc uca kimyasal olarak bağlanmış şeklidir. Blok kopolimer sentez ve karakterizasyon yöntemlerini incelemek üzere birçok çalışma yapılmıştır [9]. Bu yöntemler aşağıda sunulmuştur.

1.5.1. Serbest radikal yolu ile blok kopolimer sentezi

1.5.1.1. Kısa ömürlü radikaller ile blok kopolimer sentezi

Bu sistemde birbiriyle kılcal boru ile bağlantısı sağlanmış iki ayrı cam balon vardır. Üstteki cam balona M_1 monomeri konur ve bu monomer kılcal borudan geçerken γ ışınları ile ışınlandırılarak polimerleşmesi sağlanır ve bu sırada aşağıya akarak ikinci kapta bulunan M_2 monomeri polimerleştirilerek blok kopolimer oluşumu gerçekleştirilir. Bu yöntemde verim % 0.1 kadardır.

1.5.1.2. Uzun ömürlü polimer radikalleri ile blok kopolimer sentezi

Normal sonlanma reaksiyonlarının en aza indirildiği ortamlarda büyüyen polimer zincir radikalleri elde edildiğinde, zincirlerin ömrü uzun olacağından ikinci bir monomerin polimerleşmesi gerçekleşebilir. Heterojen ortamda yapılan serbest radikal polimerizasyonunda büyüyen polimer radikalleri çöken polimer tarafından tutulabilir. Oluşan polimerin ikinci bir monomerle ısıtılması ile blok kopolimer elde edilmesine olanak sağlar. Akrilonitril'in 25 °C de foto polimerleşmesi devam ederken ortama stiren katılarak sıcaklığın 60 °C ye çıkarılması ile PS-PAN blok kopolimeri elde edilir.

Bu yöntemde bir makromolekülde hapsedilen polimer radikali kullanılmaktadır. İkinci monomerin tek başına polimerleşmeyeceği şartlar seçilerek homopolimer oluşumu en aza indirilebilir.

1.5.1.3. Oligoperoksitler ile blok kopolimer sentezi

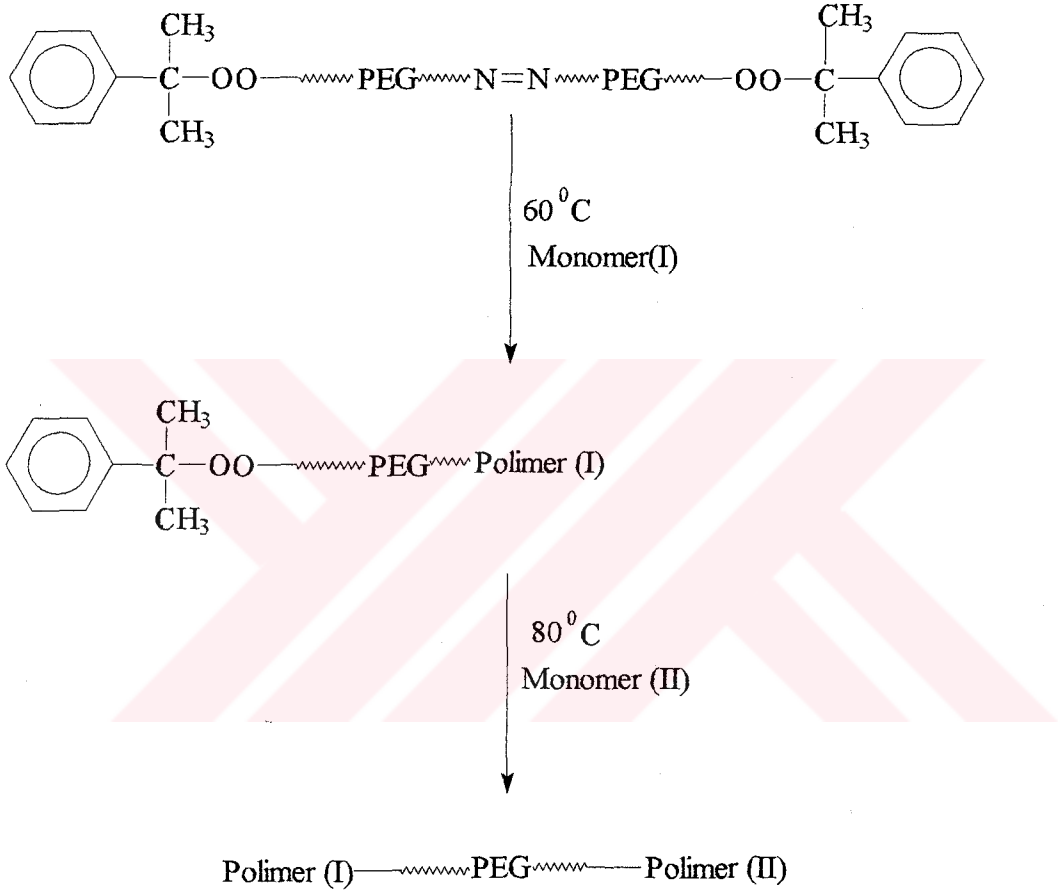
Birden çok peroksijen içeren bileşikler iki basamaklı polimerleşme ile blok kopolimer sentezinde kullanılabilirler. İlk adımda oligoperoksit kullanılarak vinil monomerleri polimeştirilir. Elde edilen polimer içerdiği peroksijen grupları sayesinde ortamda bulunan ikinci bir monomeri polimerleştirir. Böylece blok kopolimer elde edilmiş olur.

Oligoperoksit bileşiklerindeki peroksit gruplarının sayılarının artması blok kopolimerlerdeki aktif olmayan polimer miktarını azaltır. Örneğin; diperoksit bileşiği (molekül başına iki peroksit grubu) kullanıldığında inaktif polimerin gravimetrik oranı 525 e ulaşır. Molekül başına 10 peroksit gruplu oligoperosit için inaktif polimerin gravimetrik oranı %1 den daha az olduğundan blok kopolimerlerin sentezinde homo-polimer oluşumunu azaltmak için mümkün olduğunca çok peroksi grubuna sahip oligoperoksit hazırlamak gerekmektedir. Farklı aktivitelere sahip peroksi grupları içeren oligomerik peroksi bileşikleri polimerizasyon başlatıcısı olarak büyük öneme sahiptir [4].

Oligoperoksitleri sentezlemek için aşağıda verilen peroksi bileşikleri başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Bunlardan (I) ile ftaloil klorür, adipoil klorür, glutaoil klorür, pimeloil klorür, suberoil klorür, azeloil klorür, sebasoil klorür, undekanoil klorür, dekanoil klorür, tridekanoil klorür için ayrı ayrı kondenzasyonlarından oligoperoksitler elde edilmiştir. Aynı şekilde (II) ile adipoil diklorür, (I) ile adipoil diklorür etilen glikol, (III) ile toluen diizosiyanat- N,N-bis(β -hidroksietil) piperazinin kondenzasyonlarında da farklı yapılar da oligoperoksitler sentezlenmiştir.

polimerdeki peroksi grupları da 80 °C bozundurulularak blok kopolimerler elde edilebilir.

Hazer ve arkadaşları yapısında hem azo hem de peroksi grubu bulunan poli azoperoksiesterleri sentezleyip blok kopolimer sentezinde kullanmışlardır [13].



1.5.1.7. Polimerik foto başlatıcılar ile blok kopolimer sentezi

Yapısında serbest radikal verebilecek fotoaktif bir grup bulunan polimerler bir vinil monomerle birlikte ışınlandırıldığında blok kopolimerleri verirler.

1.5.1.8. Redoks başlatıcıları ile blok kopolimer sentezi

Redoks başlatıcılar indirgeyici ve yükseltgeyicileri içerirler. Bu bileşiklerin arasındaki reaksiyon başlangıç radikallerini oluşturur ve bunlar daha sonra monomerin polimerizasyonunu başlatır. Redoks başlatıcılar 1937 de kloropirenin indirgeyiciler eklenerek yapılan emülsiyon polimerizasyonunda oksijenin son kalanlarını ortadan kaldırırken yapılan denemelerde bulunmuşlardır. İndirgeyicinin konsantrasyonu oksijen bileşenine yaklaştığında, polimerizasyon oranı daha büyük bir hızla artmıştır. Buna ek olarak, indirgeyicinin etkisi, oksijene karşı olan reaktivitesine benzememiştir. Böylece yeni bir mekanizma olması gerektiği düşünülmüştür.

Yükseltgen ve indirgen maddeler arasındaki reaksiyonla başlayan polimerizasyona redoks polimerizasyonu denir [14]. Redoks başlamanın olduğu basamak yükseltgenme-indirgenme mekanizmasıdır. Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları yoluyla elde edilen serbest radikallerle başlayan redoks polimerizasyonları kısa sürede yüksek polimer ürünü vermesi ve oda sıcaklığı ya da daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi özellikleriyle tanımlanır [15]. Diğer polimerizasyon türleriyle kıyaslandığında redoks başlamanın sulu ortamda ve düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi avantajları vardır [16]. Düşük sıcaklıkta çalışma ile homopolimer oluşumuna neden olan yan reaksiyonlar minimize edilmiştir [17]. Bunun yanı sıra redoks polimerizasyonun kısa süre, düşük aktivasyon enerjisi, yüksek ürünle yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi gibi avantajları da vardır [18].

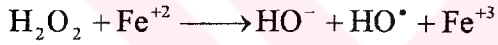
Hidroksil gruplara sahip polimerlere göre yükseltgen gruplara sahip polimerlerde bu yöntemin üstünlüğü uygun monomerlerin graft polimerizasyonunda çok yönlü bir metod geliştirmesidir [19]. Redoks başlamanın esası, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonudur. Bu yöntemde serbest radikaller substratın oksidasyonu ile üretilir ve polimerizasyonu başlatır [20]. Ce (IV) [21], Mn(III) [22], Cr (IV), V (V) [23], Co (III), Fe(III), Cu(II) [20] genel olarak kullanılan yükseltgenlerdir. Alkoller, aldehitler, ketonlar, asitler, aminler, tioller ve tioüre uygun indirgeyicilerdir [9]. Sulu

polimerizasyon için gereken önemli özelliklerden birisi, suda çözünürlükleri ve aktif radikallerin oldukça hızlı ve serbest oluşlarıdır [14].

Bugün, 4 çeşit redoks başlatıcıdan söz edilebilir

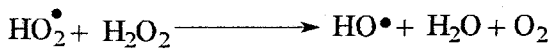
i- Peroksit/amin sistemleri tartışılmıştır. Endüstride bu sistemler kütle polimerizasyonunda, özellikle çapraz bağlanma reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Bunlar ikinci tip sistemlere göre oksijene daha az duyarlıdır.

ii- İndirgeyici bir metal iyonu (Fe, Cu, Ce, Co...) ve peroksi bileşiminden oluşan bileşim. H_2O_2 / Fe^{+3} sistemiyle ilk hidroksil radikalleri elde edilmiştir.

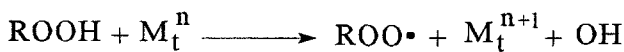


Hidroksil radikalleri monomer varlığında polimerizasyona neden olurlar ve hidroksil son gruplu polimer oluştururlar. Hidroksil atağı, monomerin αC unda da olabilir. Bu alışılmışın dışındaki durumda başlangıç basamağının pH değerine bağlıdır. Bu, monomer ve metal iyonları arasında oluşan kompleksten kaynaklanabilir.

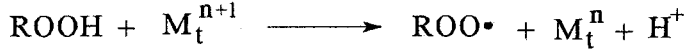
Monomer olmadığında radikalın parçalanması aşağıdaki gibi olur.



Hidroperoksitlerin -2O- reaksiyonu şöyle genelleştirilebilir.



Metal iyonu M_t^{n+1} , yeni serbest radikallerin oluşumuyla hidroksitlere indirgenebilir.



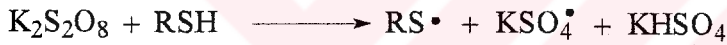
Diğer taraftan, peroksit yükseltgeyici olarak eklendiğinde, metal iyonu yeniden oluşumu da mümkündür. Glikoz ve gliserol gibi indirgeyicilerle bu gösterilebilir.

Örneğin glikoz Fe^{+3} ile yükseltgenerek glukoz alkole dönüşür.

iii- Metal bileşeni içeren sistemler ve organohalidler:



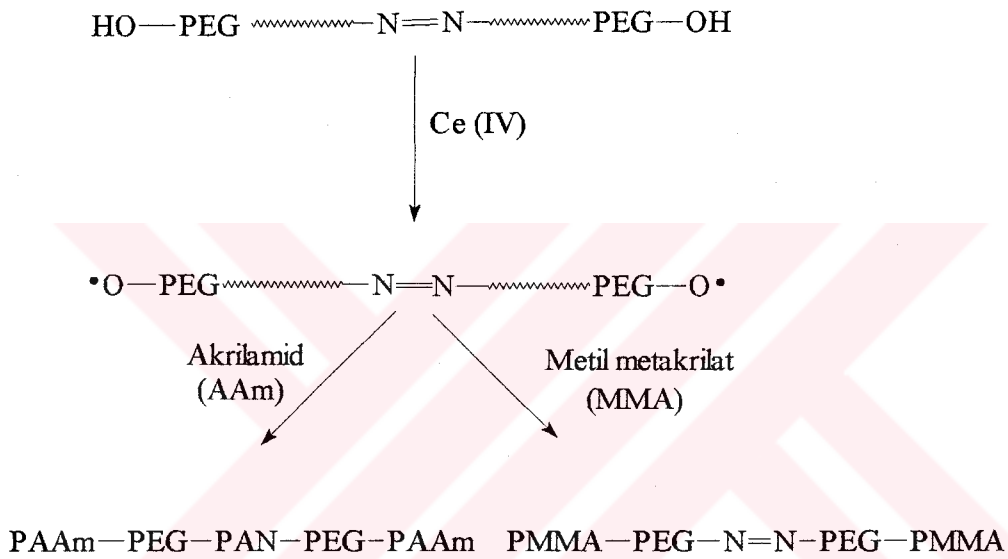
iv- İndirgen ve yükseltgenden oluşan ve iki radikal oluşturan sistemler



Redoks sistemlerinde ayrılmaya sebebi reaksiyonlar gerçekleştiğinden, bu sistemlerin ortama (emülsiyon, süspansiyon) karşı hassas olduğu ve indirgenmenin ortamdaki bileşenlerin konsantrasyonuna bağlı olduğu anlaşılabilir. Eğer redoks reaksiyonu yavaşsa, sadece birkaç serbest radikal oluşmuştur ve polimerizasyon da yavaştır. Eğer redoks reaksiyonu monomerle serbest radikalle oluşturan reaksiyondan daha hızlıysa; polimerizasyon başlamadan önce başlatıcı sistemin büyük bir kısmı tükenir. Redoks sistemi ek olarak başka ortamda yer alan diğer bileşenlerden de etkilenebilir. Örneğin ağır metal iyonlarıyla sitratların kompleks oluşturması reaksiyonu yavaşlatır.

Redoks polimerizasyonu endüstride serbest radikal oluşumu için oldukça düşük aktivasyon enerjisi gerektirdiklerinden çok kullanılırlar. Böylece radikal polimerizasyonu düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.

Bir makromolekül üzerinde geçiş metallere tuzları kullanılarak polimerik radikaller elde edilebilir ve bunlar blok kopolimer sentezinde kullanılabilir. Bu amaçla yapısında hem azo hem de polietilen glikol birimleri ihtiva eden değişik molekül ağırlıklı poliazoesterler ve Ce (IV) redoks sistemi ile akrilamid, metil metakrilatın polimerleşmesi sağlanmıştır. Elde edilen bu polimerler azo grupları ihtiva ettiğinden akrilonitril ve stiren polimerleşmesinde kullanılarak çok bloklu kopolimerler sentez edilmiştir [16].



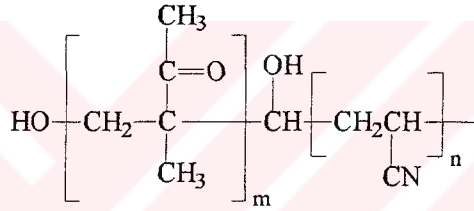
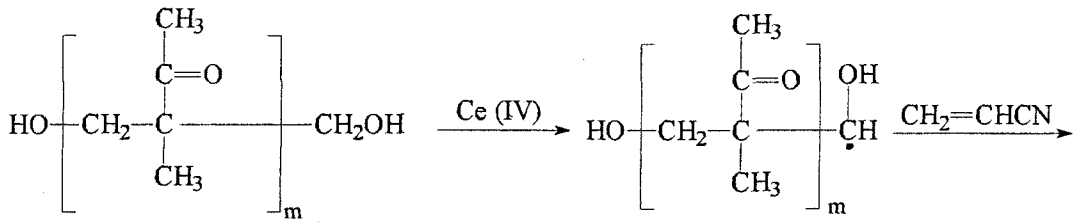
Redoks başlatıcıları ile blok kopolimer sentezi düşük sıcaklıklarda yapıldığından homopolimer oluşumu minimum seviyededir.

Yapısında azo grubu ihtiva eden bileşikler indirgen olarak kullanılmak suretiyle önce bir vinil monomerin sulu ortamdaki polimerleşmesi gerçekleştirilerek azo grubu ihtiva eden polimerler ve bu polimerlerin ikinci bir monomerin termal polimerleşmesinde kullanılmasıyla blok kopolimerler sentezlenmiştir [16].

Tunca ve arkadaşları 4,4'-(azobis 4-siyano pentanol)/ Ce (IV) redoks sistemi ile 30°C de akrilamidin polimerleşmesi gerçekleştirdiler. Elde ettikleri azo grubu ihtiva eden

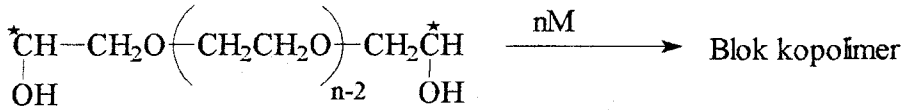
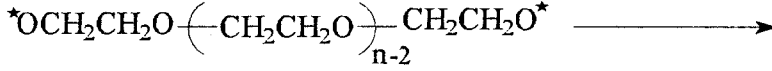
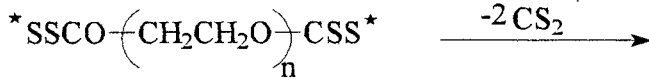
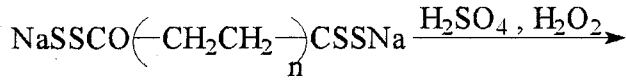
poli(akrilamid) örneklerini stiren polimerleşmesinde kullanmak sureti ile akrilamid-stiren blok kopolimerlerini elde etmişlerdir [9].

Akar ve arkadaşları metil etil keton/formaldehit, sikloheksanon-formaldehit reçinelerini Ce (IV) beraberinde akrilonitrilin blok kopolimerleşmesinde kullanmışlardır [9].



Poli(etilen oksit-b-metil metakrilat) blok kopolimerini hazırlamak için PEO/ Ce⁴⁺ redoks başlatıcı sistemi kullanılmıştır. Bu çalışmada çözücü olarak su yerine 1,4-dioksan kullanılmıştır [9].

Çakmak Polietilen oksit(1000)'in CS₂ ve NaOH ile reaksiyonundan elde ettiği PEO-ksantat esterleri H₂O₂ yanında akrilonitrilin blok kopolimerleşmesinde kullanmıştır [17].



Bu çalışmada Ce (IV) / HNO₃ redoks başlatıcı sistemi kullanılmıştır. Serik tuzları sulu asidik ortamda yüksek reaktivite gösterirler ve blok kopolimerizasyon gibi graft kopolimerizasyon reaksiyonlarında da kullanılırlar [24]. Ce (IV) metali iyonu güçlü bir yükseltgen olduğundan birçok inorganik bileşiğin yanında organik bileşiklerin yükseltgenmesinde de kullanılır [25]. Ce (IV) iyonu bir çok organik bileşiğin yükseltgenmesi için serik amonyum nitrat (CAN), serik amonyum sülfat(CAS), seryum(IV)sülfat (CS), ve serik perklorat bileşiklerinde kullanılır [26]. Ce (IV) iyonunun diğer yükseltgenlerden en önemli üstünlüğü Ce (III) iyonuna ara reaksiyon olmadan dönüşebilmesidir [23].

Kabul edilen genel mekanizma yükseltgenden bir elektron transferiyle serbest radikal oluşumunun içerir [27]. Polimerizasyon mekanizmasına göre Ce (IV) tuzu ve indirgeyici arasındaki kompleks oluşumu ardından polimerizasyonu başlatan serbest radikal oluşumu gerçekleşir [28]. Alkollerin Ce (IV) ile oksidasyonunun koordinasyon komplekslerinin orantısız sonlanmasıyla yürüdüğüne inanılır. Perklorik ve nitrik asit ortamında seryum ve organik substrat arasında birinci denge basamağında, daha sonra bozunma tepkime hızını belirleyen basamak olan kompleks oluşumu varlığı kinetik ve spektroskopik yöntemlerle kanıtlanmıştır [29,30]. Kompleks mekanizmasına göre kompleks C nin unimoleküler orantısız sonlanması serik iyonu ürünü, bir proton ve alkol substratında bir serbest radikal verir [31].



Yükseltgen ve indirgen olarak görev yapan bu tür maddeler kimyasal başlatıcıların bozunma hızlarının ayarlanmasından başka doğrudan bir katılma polimerizasyonunu başlatmak için de kullanılır.

1.5.1.9. Mekanokimyasal yöntem ile blok kopolimer sentezi

Polimer zincirlerine yüksek kuvvette bir gerilim uygulanırsa makroradikaller elde edilebilir. Bu makroradikaller yardımı ile blok kopolimerler sentez edilebilir. Bu yöntem ultrasonik dalgalar veya çok hızlı karıştırmak suretiyle uygulanabilir.

Serbest radikalik yol dışında

1. Basamaklı polimerizasyonla;

a) Esterleşme ile

b) Amidleşme

c) Üretan oluşumu ile

2. Anyonik polimerizasyonla

3. Katyonik polimerizasyonla

4. Transformasyon reaksiyonlarıyla da blok kopolimerler sentezlenebilir [4].

1.6 Kopolimerlerin Karakterizasyonu

1.6.1. Spektroskopik yöntemler

Kopolimerlerin karakterizasyonunda H^1 -NMR, ^{13}C -NMR, FTIR ve UV spektrofotometreleri kullanılmaktadır. Yapı aydınlatması fonksiyonlu grupların tanınması yöntemi ile yapılmaktadır.

1.6.2. Fraksiyonlu çöktürme

Polimoleküler bir polimer örneği azalan miktarda çöktürücü içeren bir ikili sıvı karışımında ard arda çözülür. Ard arda gerçekleştirilen her adım ile ortamın çözünürlüğü artırılır. Bu yüzden, çözünen ilk fraksiyon en düşük mol kütleli mol fraksiyon, çözünen son fraksiyon ise en büyük molekül kütleli fraksiyondur. Polimerin farklı fraksiyonlarını içeren çözeltiler çöktürücü ile çöktürülür ve sıvıdan ayrılarak kurutulur. Ayrılan polimer miktarı başlangıçtaki miktara oranlanarak % çökmüş bulunur. Çöktürücü hacmi / çözücü hacmi oranlarından da γ değeri bulunur. Aynı işlemler blok kopolimerin homopolimerlerinin eşit oranlardaki karışımı için tekrarlanır γ değeri ile % çökmüş polimer değeri arasında grafik çizilir. Blok kopolimere ait olan eğrinin homopolimere ait olan eğrinin ortasında olduğu görülür.

1.6.3. Viskozite

Viskozite sıvıların akmaya karşı gösterdikleri direncin ölçüsüdür. Polimerlerin viskozite yöntemi ile mol kütleleri bulunurken farklı derişimlerdeki polimer çözeltilerinin akış sürelerini ölçmek gerekir. Çözücü ve polimer çözeltilerinin birbirine göre bağıl akış süreleri dolayısıyla bağıl viskozite bulunabilir.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

η_r : relatif viskozite

t : çözeltili akış süresi

t_0 : çözücünün akış süresi

η_r değeri, polimer çözeltisi ve çözücü viskozitesi arasındaki ilişkiyi gösteren bağıl viskozite değeridir. Bağıl viskozite yerine çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi vurgulayan ve bağıl viskoziteden 1 sayısı çıkarılarak elde edilen spesifik viskozite (η_{sp}) kullanmak daha doğrudur.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

η_{sp} / c oranı ise indirgenmiş spesifik viskozite ya da limit viskozite sayısı olarak adlandırılır. Bu oranın büyüklüğü polimerin bağıl viskozitesini artırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir. Polimer derişimi düştükçe η_{sp} / c oranı küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde (sonsuz seyreltik) $[\eta]$ değerine ulaşılır.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{sp}}{c} \right]$$

η_{sp} / c değerleri c 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun extrapolasyonu $[\eta]$ değerini verir.

İntristik viskozite ile polimerin mol kütlesi Mark-Houwink eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitlikle birbirine bağlanmıştır [3].

$$[\eta] = KM_v^a$$

Burada $[\eta]$ limit viskozite, K ve a birer sabit, M_v viskozite moleköl ağırlığıdır.

1.6.4. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden yararlanarak onları büyüklüklerine göre ayırır.

GPC'nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır [2].

GPC, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonları genellikle 1 cm çapında uzunluğu dolgu maddesine göre 3-30 cm arasında değişen çelikten yapılmış tüplerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 µm dolayında olan cam ya da çapraz bağlı polistiren kürelerden yararlanır. Kolondan ayrılan çözelti bir dedektörle izlenir [3].

1.7. Polimerizasyon Sistemleri

1.7.1. Blok (kütle) polimerizasyonu

Blok polimerizasyonu genellikle; monomerin saf halde ısıtılması, monomeri ışık veya radyoaktif ışınların etkisi yada monomere uygun başlatıcı eklemekle gerçekleştirilir. Polimer blok halde monolit (katı kütle) halinde oluşmaktadır.

Polimer kütlelerinde az miktarda başlatıcı veya polimerizasyona girmemiş monomer kalabilir. Bu yöntemle kolayca ve saf halde polimer sentezlenmesi söz konusudur. Ancak reaksiyon sırasında ortamdaki geçirilmesi çok zor olan ısının sistemde yerel ısınma yaratması, oluşmuş polimerlerin reaktörlerin duvarına yapışması ve diğer istenmeyen oluşumlar blok polimerizasyonu ekonomik olarak amaca uygun olmaktan uzaklaştırır ve sanayide pratik olarak uygulanmasını kısıtlar. Fakat metakrilatların polimerizasyonu döküm yöntemiyle işlevi ayrıca organik şişelerin tabaka halinde eldesi amacıyla istisna oluşturmaktadır. Polimerizasyon kinetiği gibi temel araştırmalarda veya yeni monomer kullanılan deneylerde yada az miktar ile yapılan çalışmalarda daha hassas bir yöntemle sahip çalışmaya özgü blok polimerizasyonu tercih edilmektedir [32].

1.7.2. Çözelti polimerizasyonu

Monomer inert bir çözücü içerisinde başlatıcı eşliğinde polimerleştirilir. Monomerin uygun çözeltilerde seyreltilmesi, reaksiyon süresince ısının ayrılması ile gerçekleşen yerel ısınmaları engeller. Çözelti polimerizasyonunun blok polimerizasyondan üstünlüğü reaksiyon sona erdiğinde oluşan polimerin çözülmüş halde eldesidir ki bu daha sonraki işlemler için kolaylık sağlar. Ancak çözücüye zincir transferinin söz konusu olması ve oluşan polimerik üründen çözücünün uzaklaştırılması güçlüğü bu polimerizasyonun dezavantajlarını oluşturur[5].

1.7.3 Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer suda süspanse edilmektedir. Çözücü içinde asılı partiküllerin çapı 0,1 mm' den birkaç milimetreye kadar değişmektedir. Başlatıcı monomer damlasından çözülmemektedir. Ve reaksiyon çözelti damlasının içinde gerçekleşmektedir. Aynı zamanda reaksiyon sistemi su fazında dağılmış partiküllerden oluştuğu için reaksiyonda ayrılan ısı bu faz tarafından dışarı verilir ve sıcaklığın kolayca düzenlenmesine olanak sağlar. Reaksiyon süresince süspansiyonun viskozitesi artar ve taneciklerin kolayca yapışması bunun sonucu olarak da büyük partiküllere dönüşmesi gözlenir. Meydana gelecek yapışkanlığın engellenmesi için ortama uygun bir stabilizör eklenmesi gerekir [32].

1.7.4 Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi polimer üretiminde yıllardan beri kullanılmakta ise de reaksiyon mekanizmasının bütün ayrıntıları tam olarak bilinmemektedir [5]. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözülen başlatıcılar kullanılmaktadır. Su fazında oluşan radikaller misel içerisinde molekülleri ile çarpışmakta ve polimerizasyonu başlatmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunun esas avantajı yüksek reaksiyon hızı ve yüksek polimerizasyon derecesi olasılığıdır. Bunun yanı sıra sıcaklık, reaksiyon sisteminin viskozitesi ve diğer faktörleri kolayca düzenlenebilmekte ve emülgatörün varlığı reaksiyon karışımının yüksek hızla karışma gereğini ortadan kaldırmaktadır [32].

BÖLÜM 2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

2.1.1. Metil metakrilat

Merck A.G. ürünü idi. %5 lik NaOH çözeltisi ile çalkalanıp saf su ile yıkandı. Susuz CaCl₂ ile kurutulduktan sonra CaH₂ üzerinden destillendi.

2.1.2. Allil alkol 1,2-bütoksilat –blok- etoksilat

Aldrich A.G. ürünü olup aynen kullanıldı.

2.1.3. Serik amonyum nitrat

Fluka A.G. ürünü idi. 0,1 M HNO₃ içerisinde hazırlanan çözeltiler halinde kullanıldı.

2.1.4. Nitrik asit

Sigma Aldrich ürünü olup aynen kullanıldı.

2.1.5. Kalsiyum hidrür

Merck A.G. ürünü olup aynen kullanıldı.

2.1.6. Kalsiyum klorür

J.T. Baker ürünü olup aynen kullanıldı.

2.1.7. Metanol

Merck A.G. ürünü olup aynen kullanıldı.

2.1.8. Toluen

Merck A.G. ürünü olup aynen kullanıldı.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Magnetik karıştırıcı

IKA MAG RTC basic model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı polimer sentezi aşamasında kullanıldı.

2.2.2. Su banyosu

Polimer sentezi sırasında sabit sıcaklık elde etmek üzere kullanıldı.

2.3.3. FTIR spektrofotometre

Schimidzu FTIR-8201 PC model idi. AABE ve sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı. Spektrumlar elde edilirken, 2 mg polimer örneği 98 mg KBr ile tablet haline getirildi.

2.3.4. H¹-NMR spektrofotometre

Bruker DPX-400 MHz model idi. AABE ve sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.3.5. Jel geçirgenlik kromatografisi

(Shodex RI-71) ve TSP UV1000 dedektörden oluşan bir sistemdi. Çözücü THF idi. AABE' nin molekül ağırlığı tayininde kullanıldı. Molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları polistiren standart alınarak yapıldı.

2.3.Kullanılan Yöntemler

2.3.1. Metil metakrilatın polimerizasyonu

2.3.1.1. MMA polimerizasyonuna AABE konsantrasyonunun etkisi

Polimer sentezinden önce metil metakrilat (MMA) saflaştırıldı. Polimerleşme işlemi yaklaşık 14 cm uzunluğunda ve 1 cm genişliğindeki deney tüplerinde gerçekleştirildi.

Her bir deney tüpüne farklı miktarlarda allil alkol 1,2-bütoksilat-blok-etoksilat (AABE) tartılarak koyuldu. Ardından her bir deney tüpüne 2 g MMA ilave edildi. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot gazı geçirildikten sonra her bir tüpteki homojen karışıma 3 mL 0,01 M Ce (IV) çözeltisi eklendi. Bütün denemelerde Ce (IV) çözeltileri 0,1 M HNO₃ içerisinde hazırlandı. Tüplerin ağızları özel kauçuk tıplar ile kapatıldı. Polimerizasyonun karanlık ortamda gerçekleşmesi amacıyla alimünyum folyo ile kaplanan tüpler 35 °C sabit sıcaklıktaki su banyosunda 3,5 saat süresince polimerleşmeye terkedildi.

3,5 saatlik polimerizasyon süresinin ardından tüp içeriği metanol ile çöktürüldü ve 35°C deki etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. MMA polimerizasyonuna AABE miktarının etkisini gösteren deney sonuçları Tablo 3.1 de verilmiştir.

2.3.1.2. MMA polimerizasyonuna Ce (IV) konsantrasyonu etkisi

Her bir deney tüpüne 0,5 g AABE ve 1,88 g MMA tartılıp koyuldu. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot gazı geçirildikten sonra her bir tüpteki homojen karışıma farklı konsantrasyonlarda Ce (IV) çözeltisi eklendi. Tüplerin ağızları özel kauçuk tıplar ile kapatıldı. Polimerizasyonun karanlık ortamda gerçekleşmesi amacıyla alimünyum folyo ile kaplanan tüpler 35 °C sabit sıcaklıktaki su banyosunda 3,5 saat süresince polimerleşmeye terkedildi.

3,5 saatlik polimerizasyon süresinin ardından tüp içeriği metanol ile çöktürüldü ve 35°C deki etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. MMA polimerizasyonuna Ce(IV) konsantrasyonunun etkisini gösteren deney sonuçları Tablo 3.2 de verilmiştir.

2.3.1.3. MMA polimerizasyonuna monomer konsantrasyonunun etkisi

Her bir deney tüpüne 0,4 g AABE ve farklı miktarlarda MMA tartılıp koyuldu. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot gazı geçirildikten sonra her bir tüpteki homojen karışıma 3 mL 0,01M Ce (IV) çözeltisi eklendi. Tüplerin ağızları özel kauçuk tıplar ile kapatıldı. Polimerizasyonun karanlık ortamda gerçekleşmesi amacıyla alimünyum folyo ile kaplanan tüpler 35 °C sabit sıcaklıktaki su banyosunda 3,5 saat süresince polimerleşmeye terk edildi.

3,5 saatlik polimerizasyon süresinin ardından tüp içeriği metanol ile çöktürüldü ve 35°C deki etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. MMA polimerizasyonuna monomer miktarının etkisini gösteren deney sonuçları Tablo 3.3 de verilmiştir.

2.3.1.4. MMA polimerizasyonuna HNO₃ konsantrasyonu etkisi

Deney tüplerine 0,2 g AABE, 1,88 g MMA koyuldu. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot gazı geçirildikten sonra her bir tüpteki homojen karışıma 3 mL 0,01M Ce (IV) çözeltisi eklendi. Ce (IV) çözeltileri farklı konsantrasyonlardaki HNO₃ çözeltileri içerisinde hazırlandı. Tüplerin ağızları özel

kauçuk tıplar ile kapatıldı. Polimerizasyonun karanlık ortamda gerçekleşmesi amacıyla alimünyum folyo ile kaplanan tüpler farklı sıcaklıklardaki su banyolarında 35°C de polimerleşmeye terk edildi.

3,5 saatlik polimerizasyon süresinin ardından tüp içeriği metanol ile çöktürüldü ve 35°C deki etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. MMA polimerizasyonuna HNO₃ konsantrasyonu etkisini gösteren deney sonuçları Tablo 3.4 te verilmiştir.

2.3.1.5. MMA polimerizasyonuna sıcaklık etkisi

Deney tüplerine 0,5 g AABE, 1,88 g MMA koyuldu. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot gazı geçirildikten sonra her bir tüpteki homojen karışıma 3 mL 0,01 M Ce (IV) çözeltisi eklendi. Tüplerin ağızları özel kauçuk tıplar ile kapatıldı. Polimerizasyonun karanlık ortamda gerçekleşmesi amacıyla alimünyum folyo ile kaplanan tüpler farklı sıcaklıklardaki su banyolarında 3,5 saat süresince polimerleşmeye terk edildi.

3,5 saatlik polimerizasyon süresinin ardından tüp içeriği metanol ile çöktürüldü ve 35°C de etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. MMA polimerizasyonuna sıcaklık etkisini gösteren deney sonuçları Tablo 3.5 de verilmiştir.

2.3.2. Polimerlerin viskozitelerinin belirlenmesi

Elde edilen polimerlerin viskozitelerini belirlemek amacıyla kuru polimerlerin ağırlıkça %2, %4, %6, ve %8'lik çözeltileri toluen içerisinde hazırlandı. Ostwalt viskozimetresi kullanarak polimerlerin önce toluenin viskozimetreki akış hızı ölçüldü. Ardından çözelti halindeki polimerlerin viskozimetreden akış hızları ölçüldü. Süre ölçümleri kronometre kullanarak yapıldı. Her bir çözelti için ölçümler 3 kez tekrarlandı ve bu sürelerin ortalamaları alındı. Bölüm 1.6.3.te verilen eşitlikler kullanılarak polimer örnekleri için η_{sp} değerleri hesaplandı. η_{sp} / c değerleri c'ye karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen doğru extrapole edildi ve intristik viskozite $[\eta]$ değerleri elde edildi.

2.3.3. Polimerlerin karakterizasyonu

Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu Bruker DPX-400 MHz Nükleer Magnetik Rezonans (NMR), Schmadzu FTIR-8201 PC Transform Infrared (FT-IR) spektrofotometreleri, GPC kullanılarak yapıldı. NMR ve IR spektrumları kullanılarak fonksiyonel grupların incelenmesiyle karakterizasyon yapıldı. GPC ile AABE'nin molekül ağırlıkları incelendi. FT-IR spektrumları alınırken örnekler KBr ile tablet haline getirildi.

2.3.4. MMA polimerizasyonunda % dönüşüm oranlarının hesaplanması

MMA polimerizasyonunda % dönüşüm oranlarının hesapları aşağıda verilen denkleme göre hesaplandı:

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{m_{\text{ürün}} - m_{\text{AABE}}}{m_{\text{MMA}}} \times 100$$

m_{MMA} ; MMA kütlesi (g)

m_{AABE} ; AABE kütlesi (g)

2.3.5. R_p (polimerizasyon hızı) hesaplanması

MMA polimerizasyonu polimerizasyon hızları, % dönüşüm ve monomerin çalışılan sıcaklıktaki yoğunluğunun polimerizasyon süresi ve monomerin molekül ağırlığına oranı kullanılarak hesaplandı.

$$R_p = \frac{\% \text{ dönüşüm}}{\text{Zaman (s)}} \times \frac{\text{monomerin yoğunluğu}}{\text{monomerin molekül ağırlığı}} \times 1000$$

% dönüşüm; Bölüm 2.3.4.' te verildiği gibi hesaplandı.

Polimerizasyon hızı hesaplanırken metil metakrilatın çalışılan sıcaklıktaki yoğunlukları kullanıldı. Yoğunluk değerleri piknometre kullanılarak bulundu. Bu değerler;

25⁰C' de 0,9440g/cm³,

35⁰C' de 0,9287 g/cm³,

40⁰C' de 0,9055 g/cm³,

50⁰C' de 0,9019 g/cm³,

60⁰C' de 0,8795 g/cm³,

70⁰C' de 0,8653 g/cm³

olarak bulunmuştur.

Polimerizasyon hızı hesaplanırken polimerizasyon süresi saniye olarak alındı.

MMA polimerizasyonuna AABE miktarının etkisini gösteren deney sonuçları Tablo 3.1 de, Ce (IV) konsantrasyonunun etkisini gösteren deney sonuçları Tablo 3.2 de, monomer miktarının etkisini gösteren deney sonuçları Tablo 3.3 de, HNO₃ konsantrasyonu etkisini gösteren deney sonuçları Tablo 3.4 te, sıcaklık etkisini gösteren deney sonuçları Tablo3.5 verilmiştir.

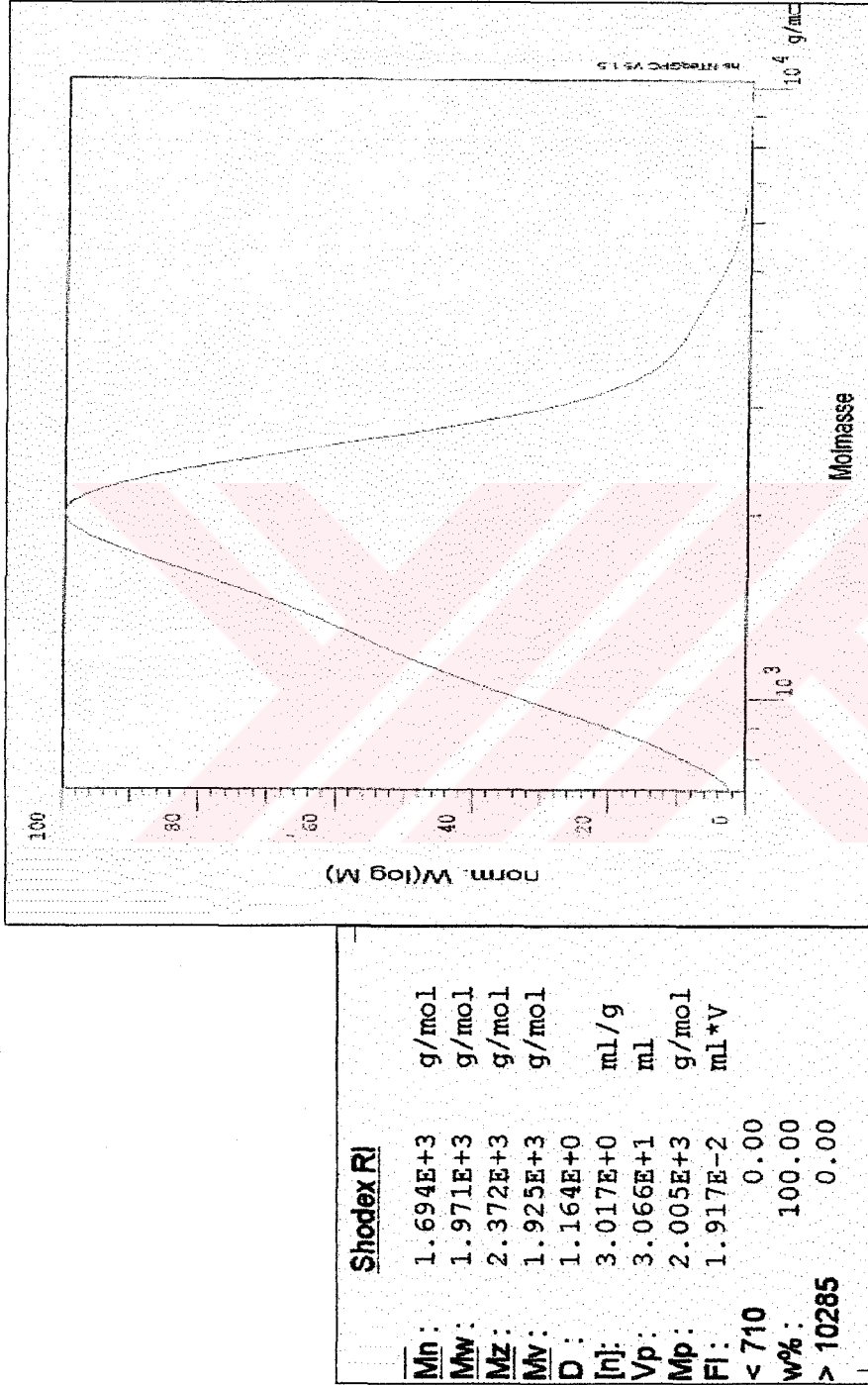
BÖLÜM 3 BULGULAR ve TARTIŞMALAR

3.1. MMA Polimerizasyonuna AABE Konsantrasyonunun Etkisi

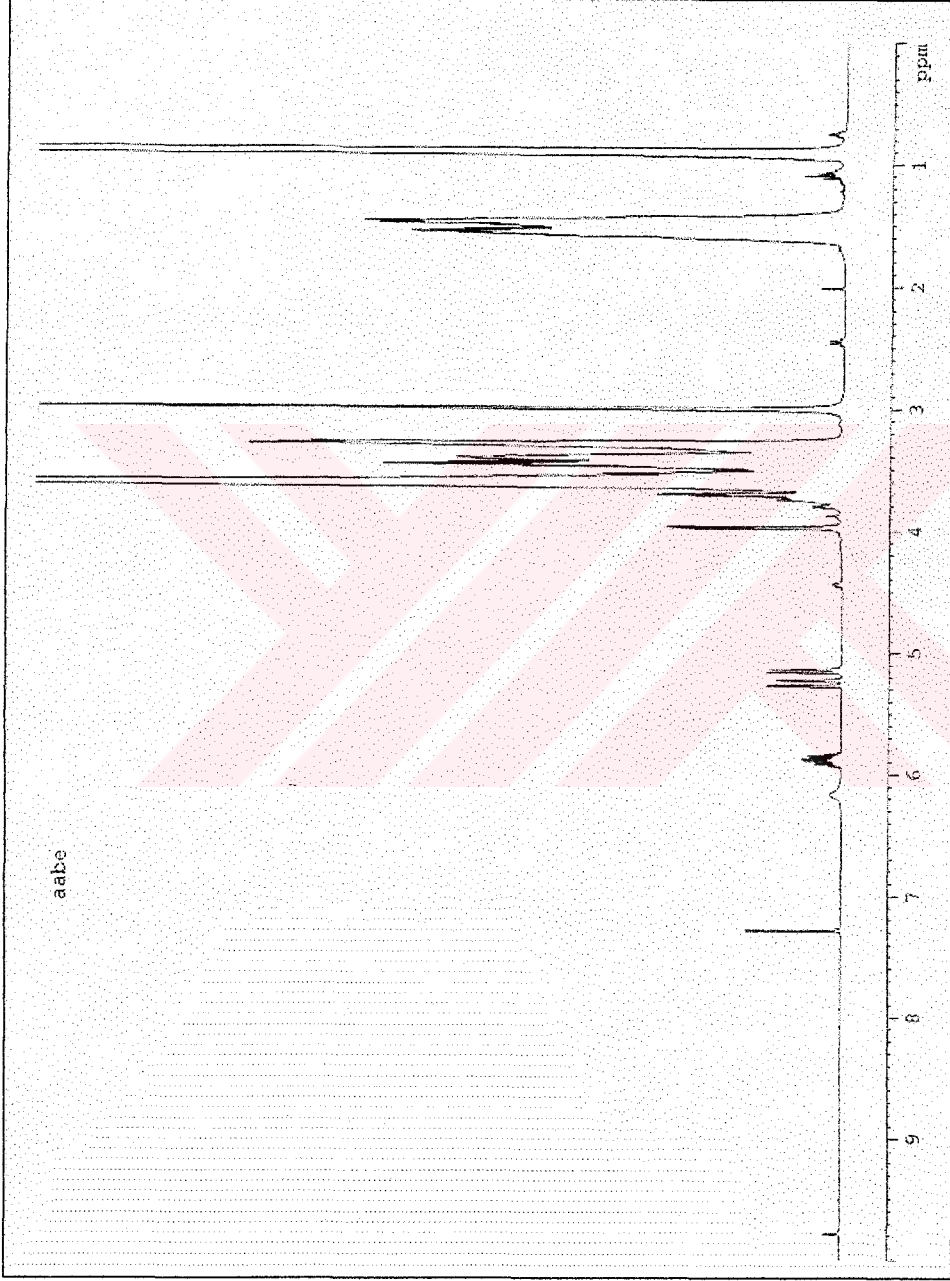
Bu çalışmada metil metakrilatın (MMA), allil alkol 1,2-bütoksilat-blok-etoksilat (AABE) varlığında Ce(IV)/HNO₃ redoks başlatıcı çifti ile blok kopolimerizasyonu incelendi.

Sentezlenen AABE-b-PMMA blok kopolimerlerine AABE, MMA, Ce (IV), HNO₃ konsantrasyonları ve sıcaklığın etkisi irdelendi. Değişimler ilgili polimerlerin intrinsik viskoziteleri, NMR ve FTIR spektrumları belirlenerek karşılaştırıldı.

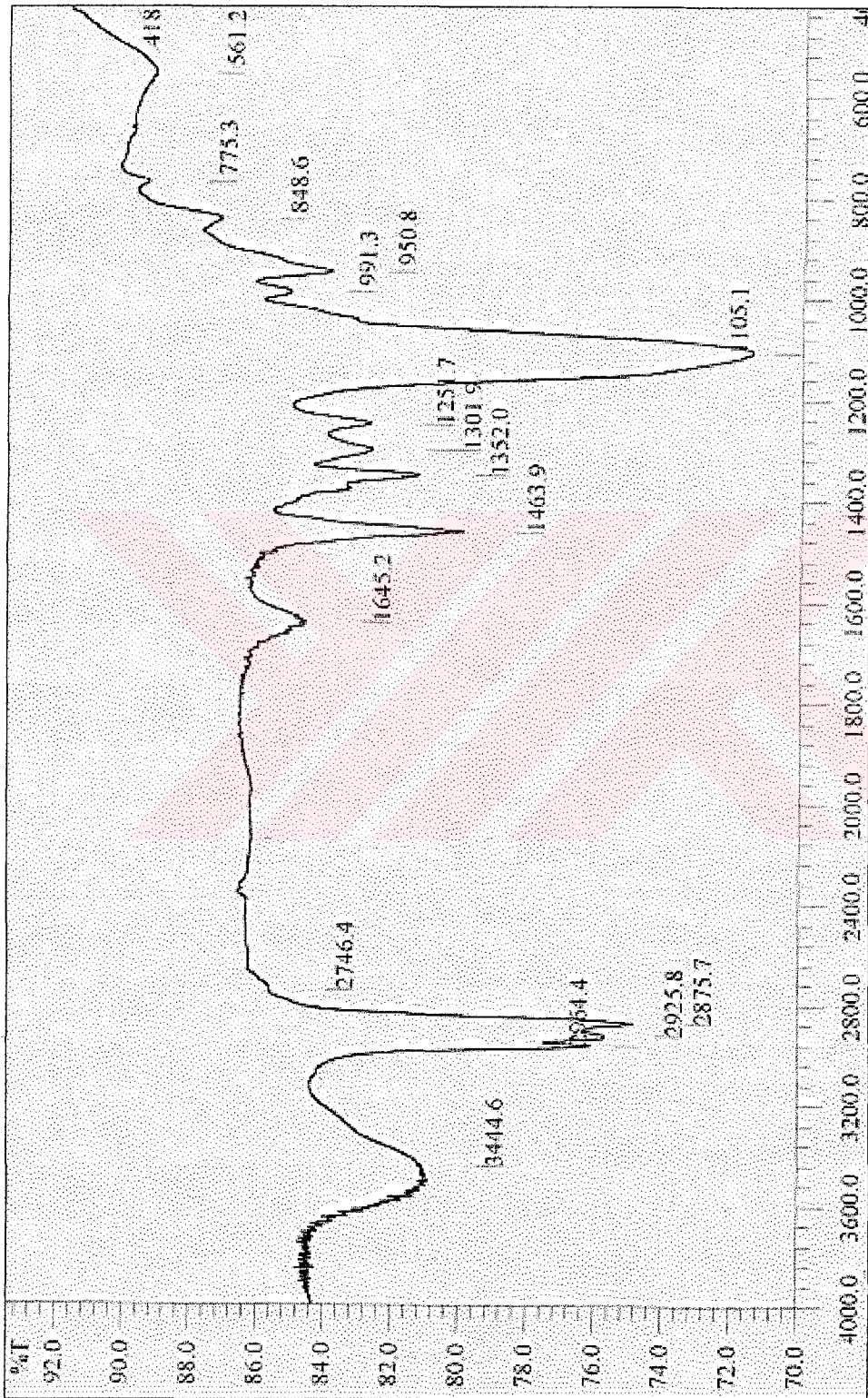
AABE, Aldrich A.G. ürünü olup molekül ağırlığı GPC ile belirlendi. Ayrıca maddeyi tam olarak karakterize edebilmek için maddenin NMR ve FT-IR spektrumları da alınmıştır. AABE bileşiğine ait GPC kromotogramı Şekil 3.1.'de, H¹ NMR spektrumu Şekil 3.2.'de, FTIR spektrumu Şekil 3.3.' te görülmektedir.



Şekil 3.1.: Allil alkol 1,2-bütoksilat-b-etoksilat (AABE) bileşiğine ait GPC spektrumu



Şekil 3.2.: ABE bileşiğine ait H^1 NMR spektrumu



Şekil 3.3.: AABE FTIR Spektrumu

Şekil 3.1.' deki GPC kromotogramında da görüldüğü üzere AABE bileşiğinin molekül ağırlığı

$$\bar{M}_n = 1,694 \times 10^3 \text{ g/mol,}$$

$$\bar{M}_w = 1,971 \times 10^3 \text{ g/mol,}$$

$$\bar{M}_v = 1,925 \times 10^3 \text{ g/mol ve heterojenlik indisi}$$

ve heterojenlik indisi $HI = 1,16'$ dir.

Şekil 3.2. deki H^1 NMR spektrumu AABE' ye ait;

δ 0,9 ppm: $-CH_3$

δ 1,6 ppm: $-OH$ protonunu,

δ 3,4 ppm: $-CH_2CH_2$ protonlarını,

δ 5,2 ppm: $H_2C=CH-$ protonlarını,

δ 5,8 ppm: $=CH-$ protonlarını göstermektedir.

Şekil 3.3. te verilen FT-IR spektrumu AABE' ye ait;

1105 cm^{-1} : C-O bağı gerilmesini,

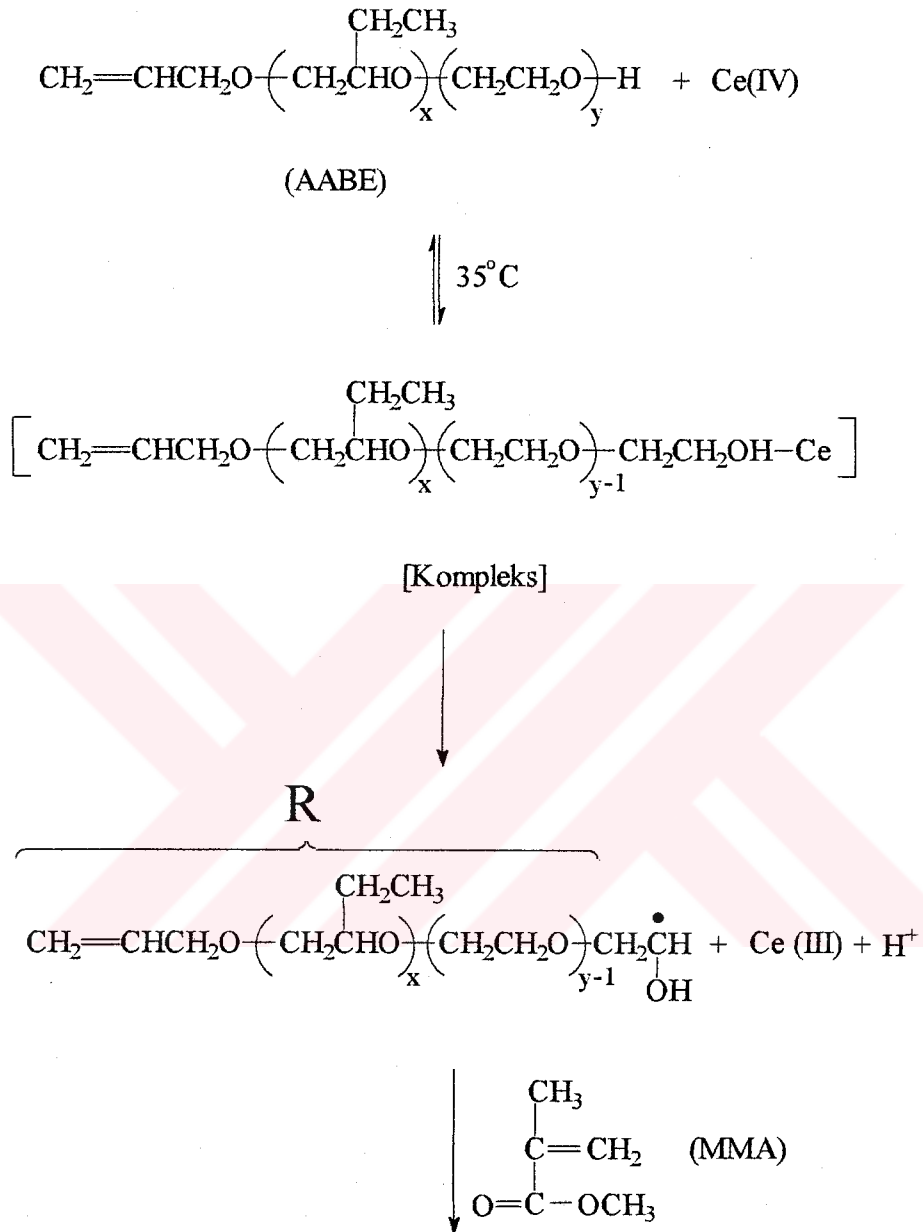
$2964-2925 \text{ cm}^{-1}$: $H_2C=CH_2$ bağı gerilmesini

$3444,6 \text{ cm}^{-1}$: $-OH$ bağı gerilmesini göstermektedir.

MMA'nın AABE varlığında $Ce(IV)/HNO_3$ redoks çifti ile gerçekleştirilen redoks polimerizasyonuna AABE etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde her bir deney tüpüne 1,88 g MMA ve farklı miktarlarda AABE koyuldu. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot geçirilmesinden sonra her bir tüpteki homojen karışıma 0,01 M Ce (IV) çözeltisinden 3 mL eklendi. Özel kauçuk tıpa ile ağızları kapatılan tüpler karanlıkta $35^\circ C$ sabit sıcaklıktaki su banyosunda 3,5 saatlik süreyle polimerleşmeye terk edildi. Polimerizasyon süresinin tamamlanmasından sonra tüp içeriği metanol kullanılarak çöktürüldü ve $35^\circ C$ deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Ce (IV) çözeltileri 0,1 M HNO_3 ile hazırlandı. HNO_3 kullanılmadan gerçekleştirilen deneylerde ürün oluşmadığı gözlemlendi.

MMA'nın AABE varlığında gerçekleştirilen blok kopolimerizasyonu reaksiyon adımlarının Şema 3.1.' de görüldüğü gibi gerçekleştiği düşünülmektedir.

Elde edilen MMA-b-AABE blok kopolimerlerinin % dönüşüm değerleri hesaplandı.
Deney sonuçları Tablo 3.1’de verildi.

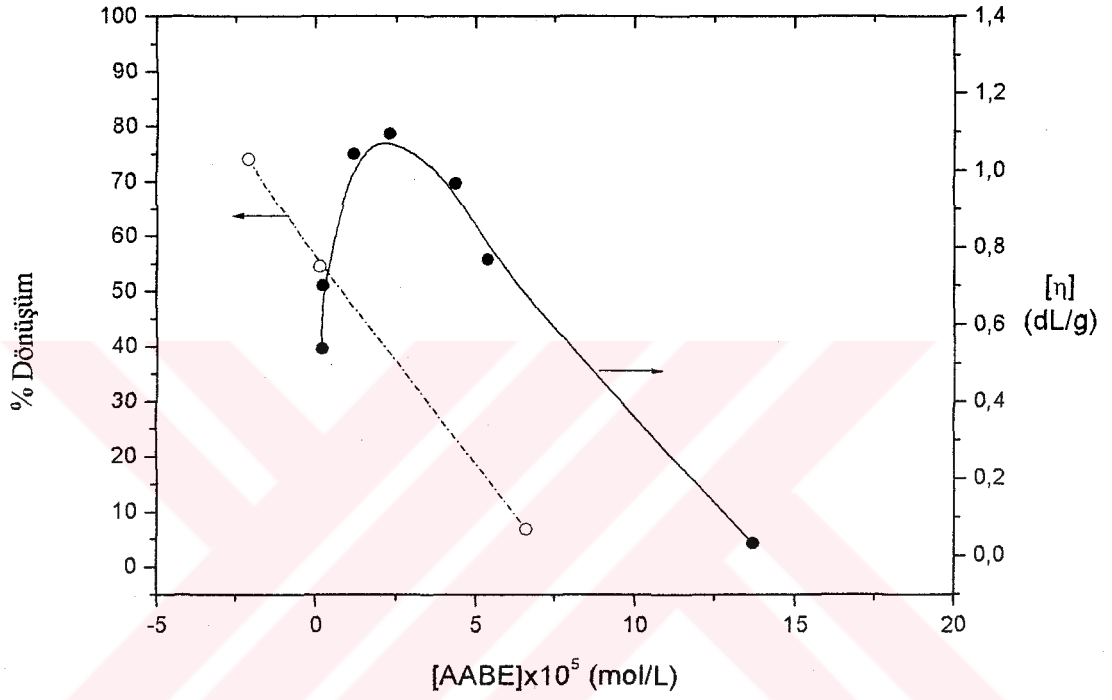


Tablo 3.1. MMA'nın AABE varlığında Ce(IV)/HNO₃ redoks çifti ile polimerizasyonuna AABE etkisi

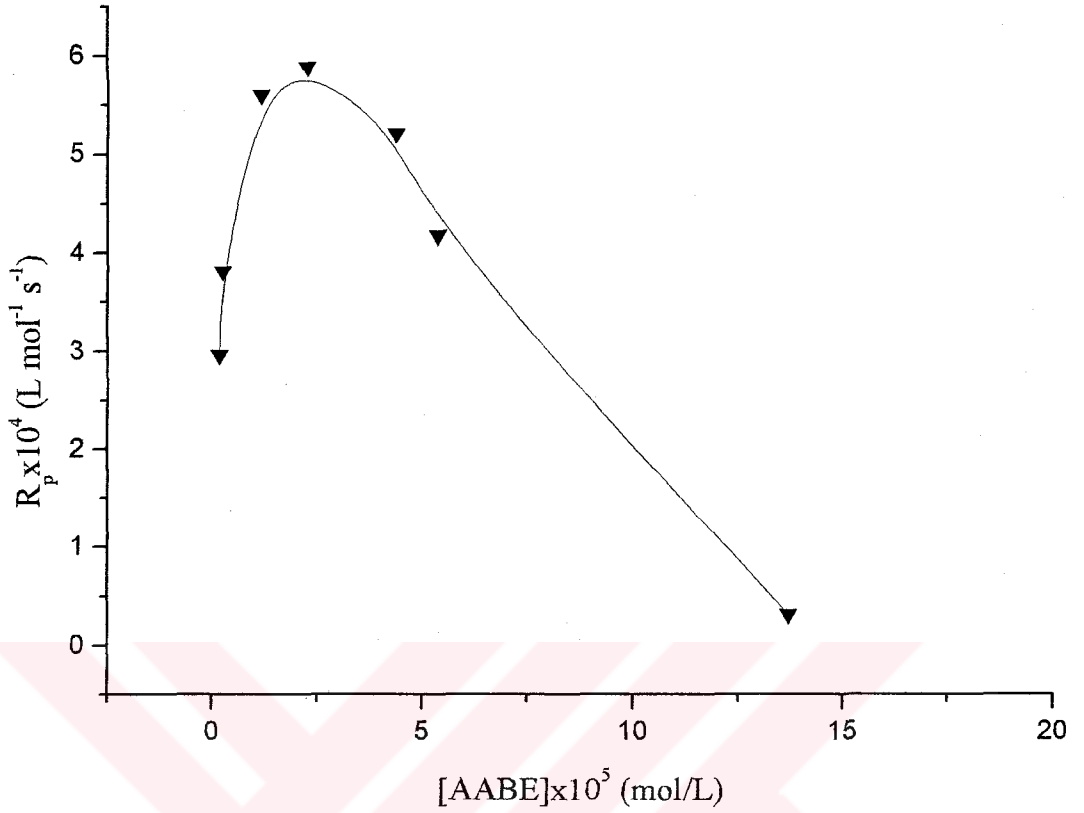
(MMA'nın AABE varlığında Ce(IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonu 35°C sıcaklıkta 3,5 saat süreyle gerçekleştirildi. MMA, Ce (IV), HNO₃, miktarları sabit tutulup, farklı AABE miktarları kullanılarak polimerizasyon yürütüldü. 0,1 M HNO₃ çözeltileri ile hazırlanan Ce (IV) çözeltilerinden 3 mL kullanıldı.)

Deneç No	AABE			[Ce(IV)]	[HNO ₃]	MMA (g)	Polimerik ürün (g)	%Dönüşüm	Rp L/mol s
	(g)	(mol/L)	[η]						
1	0,015	1,76 x10 ⁻⁶		0,01	0,1	1,88	0,76	39,63	2,96x10 ⁻³
2	0,02	2,35 x10 ⁻⁶		0,01	0,1	1,88	0,98	51,06	3,81 x10 ⁻³
3	0,1	1,16 x10 ⁻⁵	1,03	0,01	0,1	1,88	1,51	75,00	5,60 x10 ⁻³
4	0,2	2,27 x10 ⁻⁵		0,01	0,1	1,88	1,68	78,72	5,88 x10 ⁻³
5	0,4	4,38 x10 ⁻⁵	0,75	0,01	0,1	1,88	1,71	69,68	5,21 x10 ⁻³
6	0,5	5,37 x10 ⁻⁵		0,01	0,1	1,88	1,55	55,85	4,17 x10 ⁻³
7	1,5	1,37 x10 ⁻⁴		0,01	0,1	1,88	1,58	4,26	3,18 x10 ⁻⁴
8	2,0	1,69 x10 ⁻⁴	0,11	0,01	0,1	1,88	1,24	*	*
9	4,0	2,64 x10 ⁻⁴	0,07	0,01	0,1	1,88	1,05	*	*
10	5,0	2,97 x10 ⁻⁴		0,01	0,1	1,88	1,02	*	*

MMA'nın polimerizasyonu $Ce(IV)/HNO_3$ redoks çifti kullanılarak farklı AABE konsantrasyonları ile $35^\circ C$ sıcaklıkta 3,5 saat süreyle gerçekleştirildi. Şekil 3.4.' den ve Şekil 3.5.' ten görüldüğü üzere artan AABE miktarı ile % dönüşüm ve polimerizasyon hızı önce artmakta sonra azalmaktadır, azalmanın başladığı AABE konsantrasyonu $2,27 \cdot 10^{-05} M$ (0,2 g) olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4.: MMA'nın AABE varlığında $Ce(IV)/HNO_3$ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna $[AABE]$ etkisi.



Şekil 3.5.: MMA'nın ABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonunun reaksiyon hızına ABE etkisi

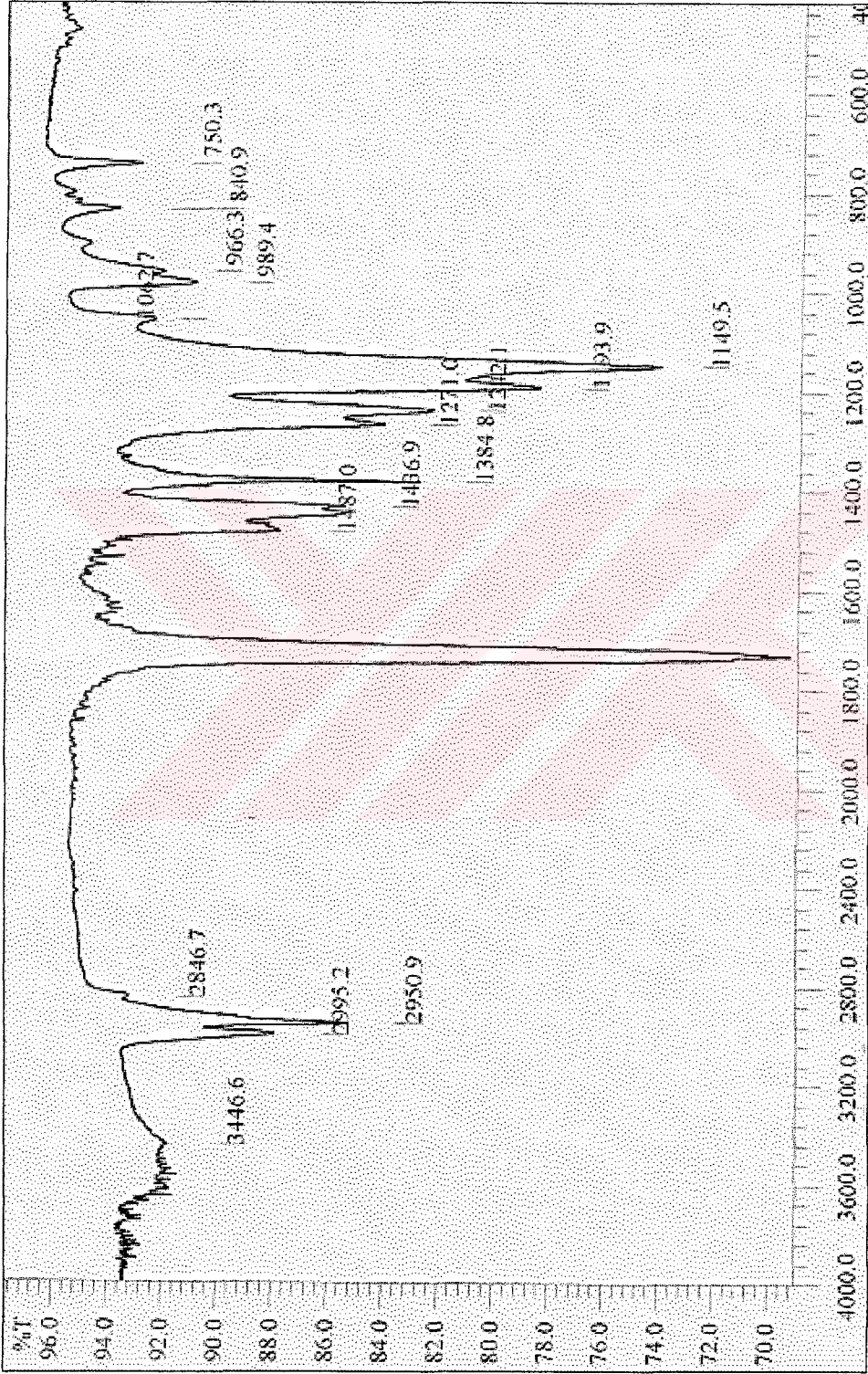
Dönüşüm ve polimerizasyon hızının önce artması daha sonrada azalması şu şekilde açıklanabilir; ABE' nin artan konsantrasyonu ile ortamda daha fazla aktif merkez oluşacaktır. Daha fazla aktif merkezin oluşumu ile reaksiyon sisteminde daha fazla büyüyen makroradikal olacak ve haliyle dönüşüm ve polimerizasyon hızı artacaktır. ABE konsantrasyonu artırılmaya devam edilirse ortamdaki aktif merkez miktarının aşırı artması nedeniyle sonlanma olasılığı da artacaktır. Tabii burada allil bileşiklere özgü degradatif etkinin de vurgulanması zorunludur. Yüksek ABE konsantrasyonlarında sonlanma hızının artışıyla % dönüşüm ve polimerizasyon hızı azalmaktadır.

* Yüksek AABE miktarlarının kullanıldığı denemelerdeki (8-9 ve 10 nolu denemeler; 2, 4 ve 5 g AABE) dönüşüm değerleri (negatif değerler) yukarıdaki açıklamamızı doğrular niteliktedir. AABE miktarının aşırı artmasıyla AABE aktif merkezlerinin sayısı da aşırı artacaktır. Aktif merkez sayısının çok artması, aktif merkez başına düşen monomer (MMA) miktarının az olması sonucunu doğuracaktır. Bir başka ifadeyle polimer zincirlerimiz neredeyse tamamen AABE'den oluşacaktır. Öyleki, ilave olunan MMA metanol içerisinde tamamen çözünür nitelikte olan AABE'nin çözünürlüğüne hiçbir etki etmemekte yani oluşan polimer de metanolde tamamen çözünmektedir. Bu nedendir ki, oluşan polimerlerin de metanolde çözünmesi, yüksek AABE miktarlarının kullanıldığı polimerizasyonlarda gravimetrik yolla tanınabilecek polimerler elde edilememiştir. Aynı durum, MMA konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneylerde de gözlenmiştir. Çok düşük MMA konsantrasyonlarında zincir başına düşen MMA miktarı çok az olacağından polimerimiz metanolde çözünür niteliktedir.

MMA polimerizasyonuna artan AABE miktarının etkisini incelemek için gerçekleştirilen viskozite ölçümlerinin sonuçları Şekil 3.4.' de görülmektedir.

AABE konsantrasyonunun artmasıyla $[\eta]$ azalmaktadır. Viskozitedeki azalma, blok kopolimer birimlerinin daha kısa birimlerden oluştuğunun bir başka deyişle daha düşük molekül ağırlığına sahip olduğunun bir göstergesidir. Molekül ağırlığındaki bu düşüşün nedeni yukarıda belirtildiği gibi artan AABE konsantrasyonlarında ortamda oluşan fazla sayıdaki aktif merkezlerin sonlanma olasılığının artmasıdır.

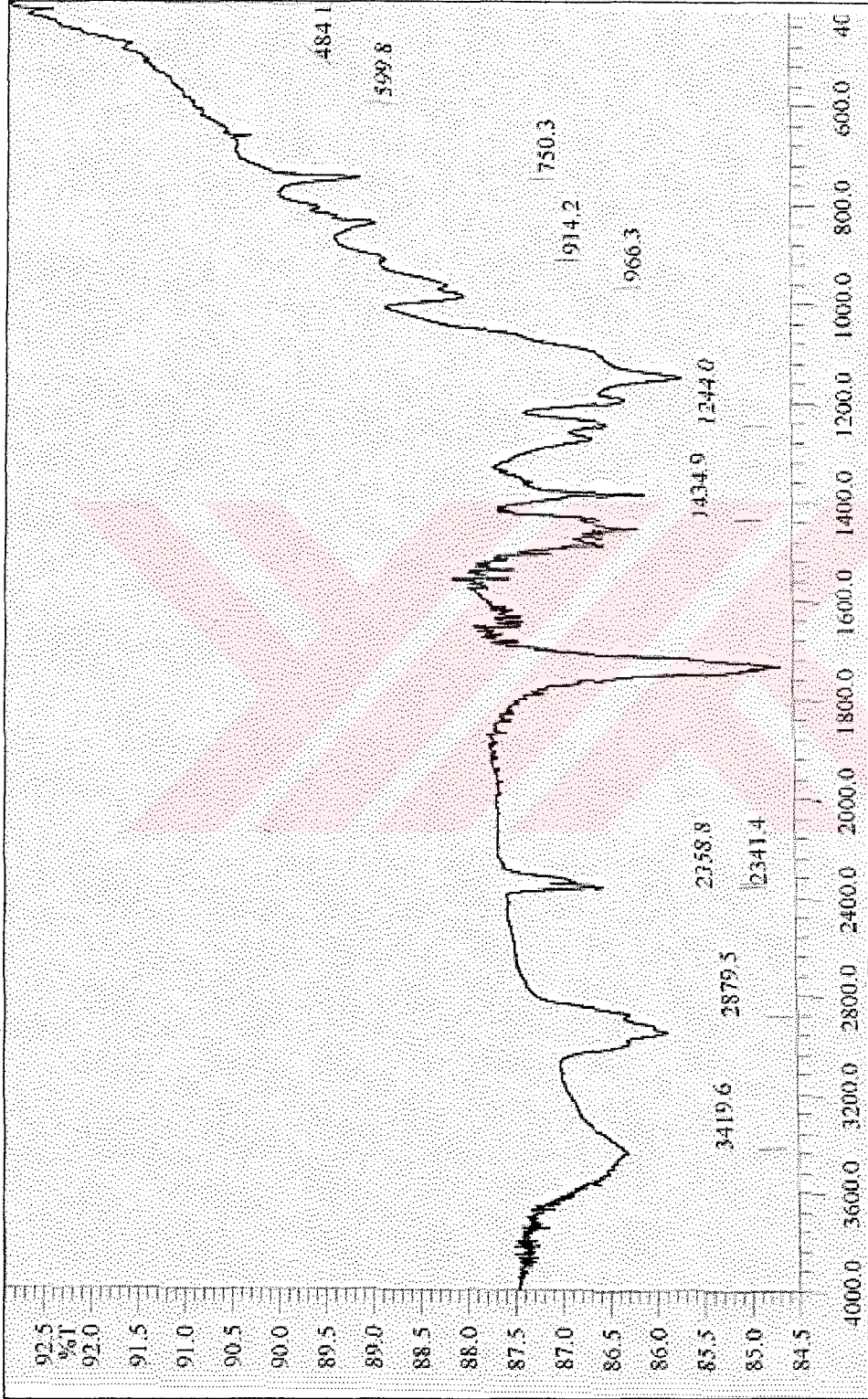
IR ve H^1 NMR spektrumları ile ilgili polimerlerin fonksiyonel grupları belirlendi.



Şekil 3.6.: Tablo3.1 Deney No 2'ye ait FT-IR Spektrumu.



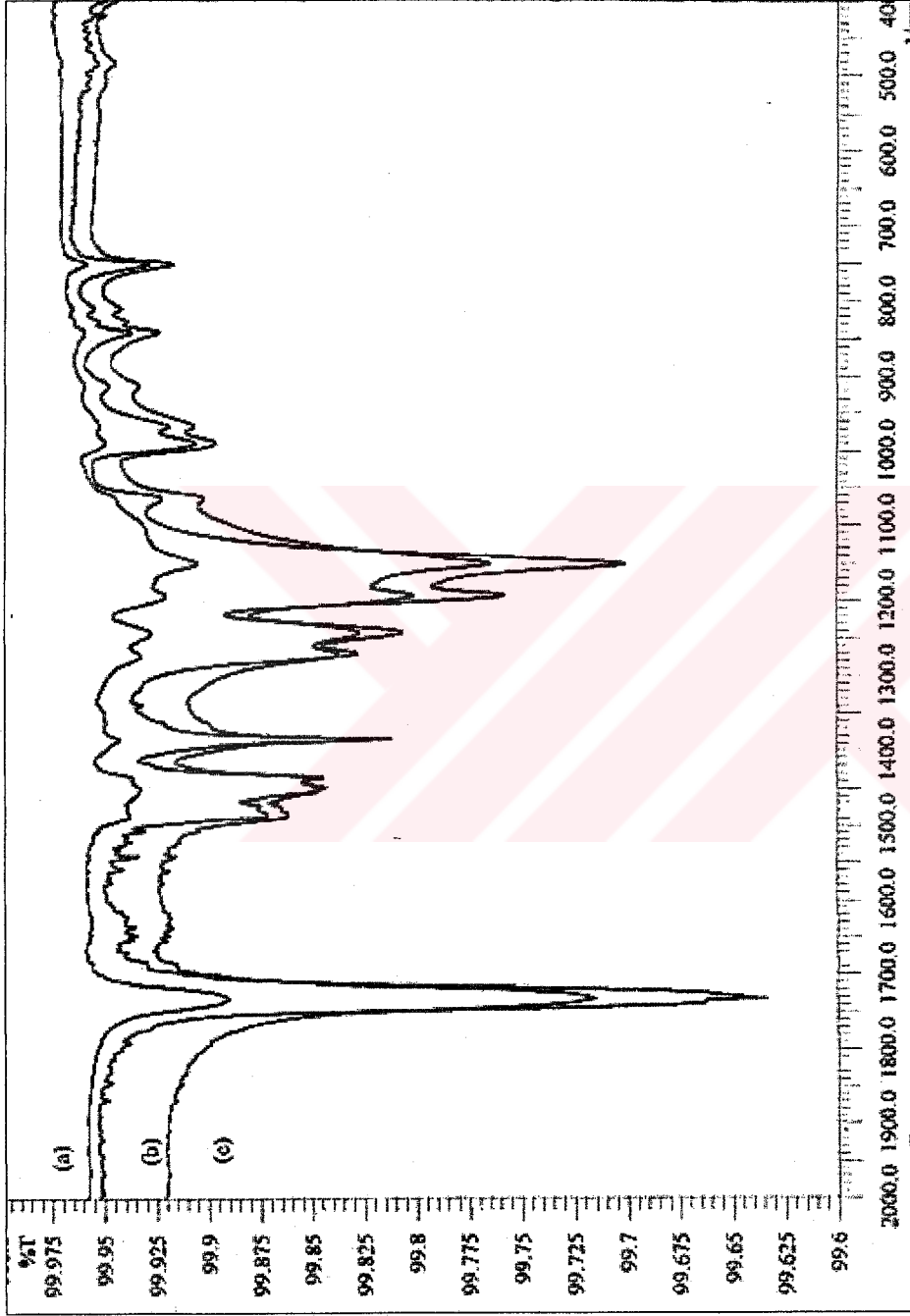
Şekil 3.7.: Tablo3.1 Deney No 5' e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.8.: Tablo3.1 Deney No 10' a ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.9.: Şekil 3.6., Şekil 3.7, Şekil 3.8. Spektrumlarının Karşılaştırılması
(a) Tablo 3.1. Deney No: 2 (b) Tablo 3.1. Deney No: 5 (c) Tablo 3.1. Deney No: 10



Şekil 3.10: Farklı AABE konsantrasyonlarıyla elde edilen AABE-b-PMMA blok kopolimerlerinin FTIR spektrumları
 (a) Tablo 3.1.1. Deney No: 2 (b) Tablo 3.1.1. Deney No: 10 (c) Tablo 3.1.1. Deney No: 5

Tablo 3.1’de Deney No 2, Deney No 5, Deney No 12 ile elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.6. (Tablo 3.1. Deney no 2), Şekil 3.7. (Tablo 3.1. Deney no 5), Şekil 3.8. (Tablo 3.1. Deney no 10) de görülen IR spektrumlarına göre:

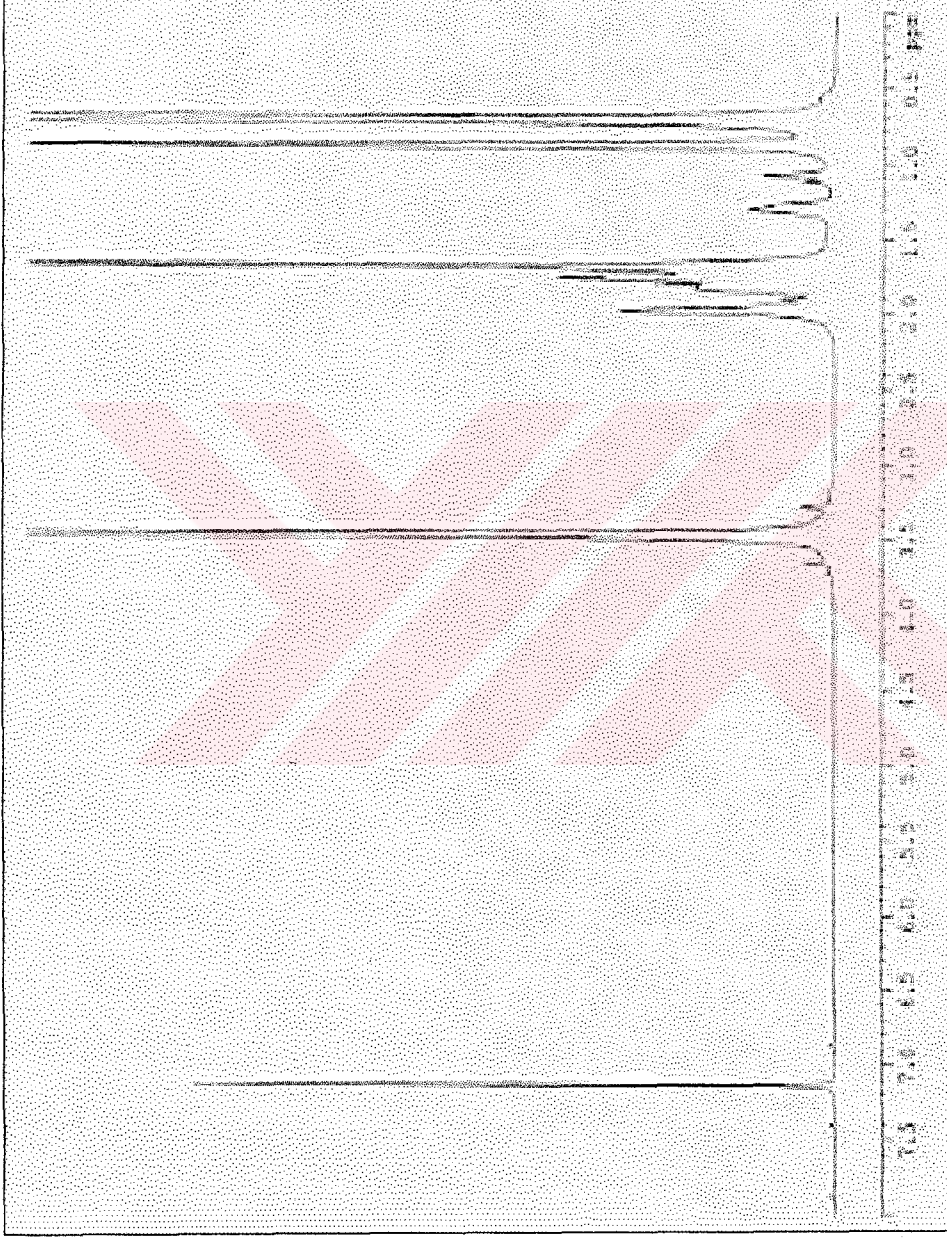
- 1242 cm^{-1} : C-O eterik bağı gerilmesini,
- 1732 cm^{-1} : C=O bağı gerilmesini,
- 2995-2950 cm^{-1} : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ bağı gerilmesini
- 3446 cm^{-1} : -OH bağı gerilmesini göstermektedir.

Şekil 3.3.’ te gözlenmeyen 1732 cm^{-1} C=O bağı gerilmesi piki gerilmesi MMA’ nın blok kopolimer yapısına katıldığını gösterir.

Ce (IV) iyonu tekrarlayan zincir grupları ve zincir sonları ile kompleks oluşturur. Şekil 3.10.’ da 400-1500 cm^{-1} arasında gözlenen pikler polimer-ligant ve metal-ligant kompleks oluşumunu doğrular. Reaksiyon sisteminde AABE arttığında metal polimer ve polimer-ligant komplekslerine ait 400-1500 cm^{-1} arasındaki piklerde artma olduğu görülmektedir.

Tablo 3.1.’ de Deney No 5 ile elde edilen kopolimerin H^1 NMR spektrumu incelenmiştir. Şekil 3.11.’ de görülen H^1 NMR spektrumuna göre:

- δ 0,9 ppm: CH_3 - protonlarını
- δ 1,8 ppm: $-\text{OCH}_3$ protonlarını
- δ 2,1 ppm: $-\text{OH}$ protonunu
- δ 3,5 ppm: $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ protonlarını
- δ 5,2 ppm: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ - protonlarını
- δ 5,8 ppm: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ - protonlarını göstermektedir.



Şekil 3.11.: Tablo 3.1. Deney No 5' e ait H¹ NMR Spektrumu

3.2. MMA Polimerizasyonuna Ce (IV) Konsantrasyonu Etkisi

MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile gerçekleştirilen redoks polimerizasyonuna Ce (IV) etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde her bir deney tüpüne 1,88 g MMA ve 0,5 g AABE koyuldu. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot geçirilmesinden sonra her bir tüpteki homojen karışıma 0,1 M HNO₃ içerisinde hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki Ce (IV) çözeltilerinden 3 mL eklendi. Özel kauçuk tıpa ile ağızları kapatılan tüpler karanlıkta 35 °C sabit sıcaklıktaki su banyosunda 3,5 saatlik süreyle polimerleşmeye terk edildi. Polimerizasyon süresinin tamamlanmasından sonra tüp içeriği metanol kullanılarak çöktürüldü ve 35 °C deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

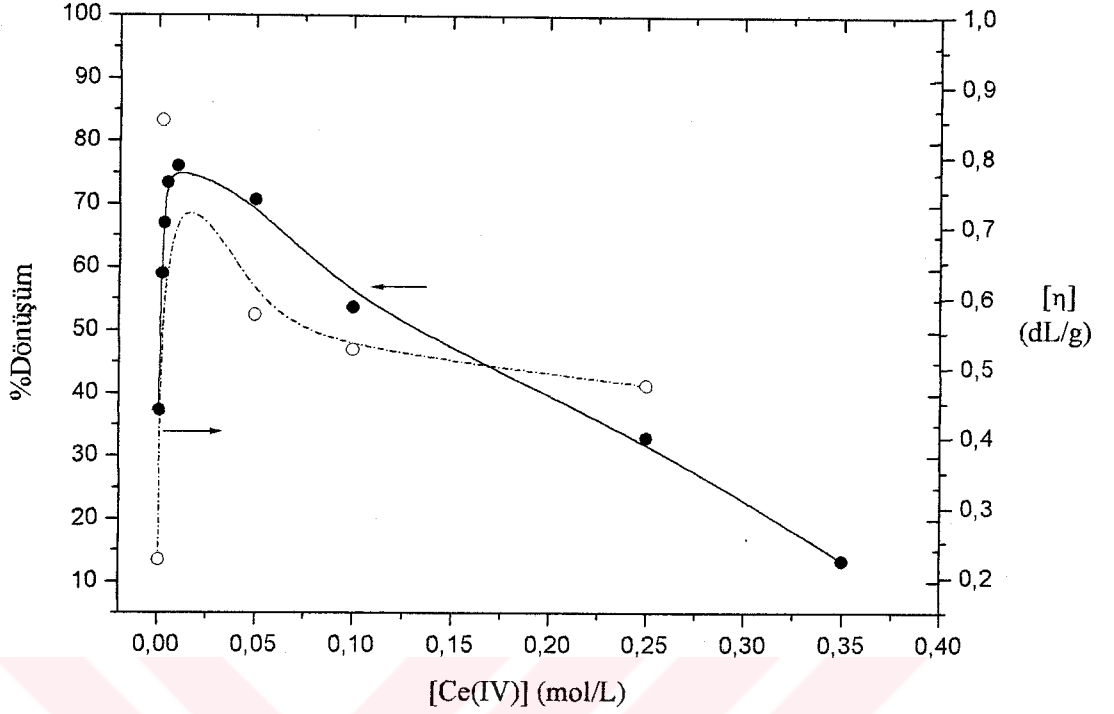
Elde edilen MMA-b-AABE blok kopolimerlerinin % dönüşüm değerleri hesaplandı. Deney sonuçları Tablo 3.2' de verildi.

Tablo 3.2. MMA' nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile polimerizasyonuna Ce (IV) konsantrasyonu etkisi

(MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonu 35⁰C sıcaklıkta 3,5 saat süreyle gerçekleştirildi. AABE, MMA ve HNO₃ miktarı sabit tutulup farklı Ce (IV) konsantrasyonları ile polimerizasyon yürütüldü.

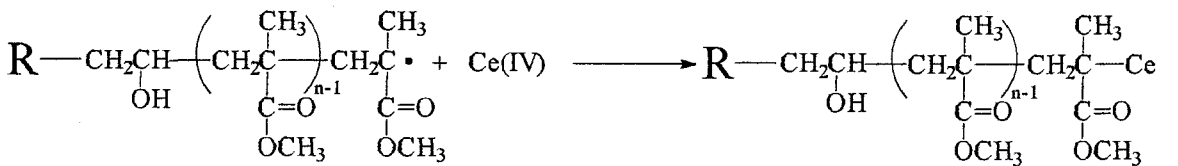
Deney No	AABE (g)	Ce(IV)		[HNO ₃]	MMA (g)	Polimerik ürün (g)	%Dönüşüm	R _p L/mol s
		mol/L	[η]					
1	0,5	0,001	0,225	0,1	1,88	1,20	37,23	2,77x10 ⁻⁴
2	0,5	0,002	0,85	0,1	1,88	1,61	59,04	4,40 x10 ⁻⁴
3	0,5	0,003		0,1	1,88	1,76	67,02	4,99 x10 ⁻⁴
4	0,5	0,005		0,1	1,88	1,88	73,40	5,47 x10 ⁻⁴
5	0,5	0,01		0,1	1,88	1,93	76,06	5,67 x10 ⁻⁴
6	0,5	0,05	0,575	0,1	1,88	1,83	70,74	5,27 x10 ⁻⁴
7	0,5	0,1	0,525	0,1	1,88	1,51	53,72	4,00 x10 ⁻⁴
8	0,5	0,25	0,475	0,1	1,88	1,12	32,98	2,46 x10 ⁻⁴
9	0,5	0,35		0,1	1,88	0,75	13,30	9,91 x10 ⁻⁵

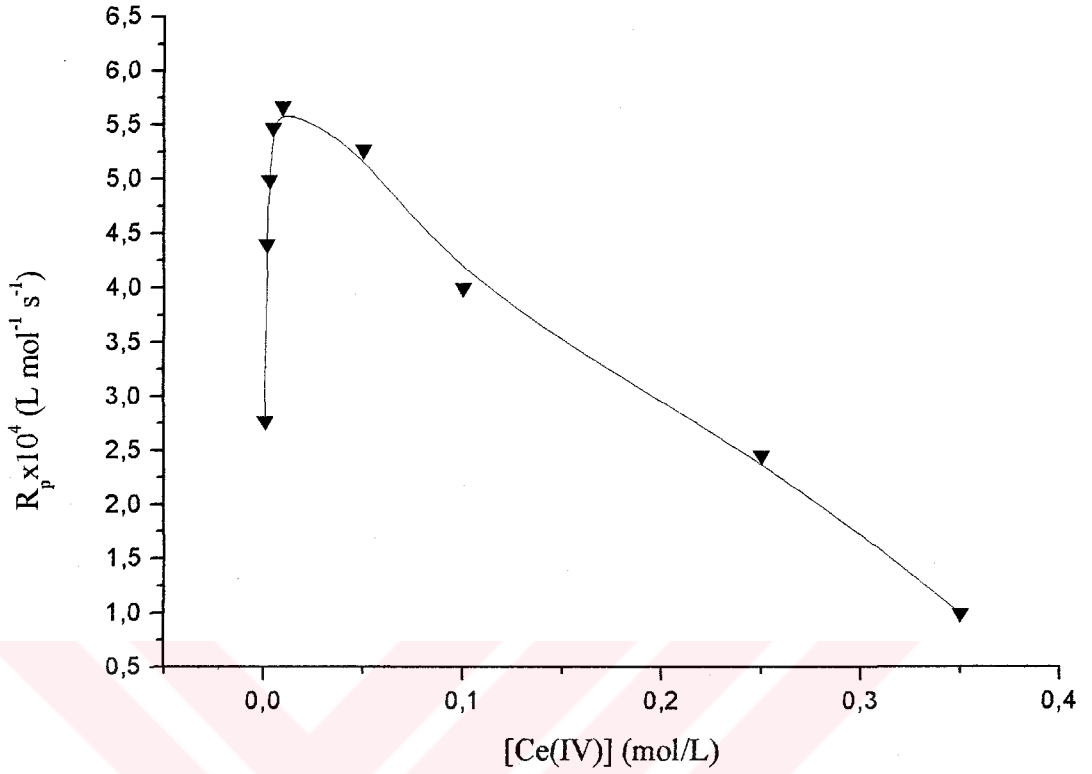
MMA polimerizasyonuna Ce (IV) konsantrasyonu etkisi Şekil 3.12.' de görülmektedir.



Şekil 3.12.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna Ce (IV) konsantrasyonu etkisi

MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonunda Ce (IV) konsantrasyonunun % dönüşüme etkisi Şekil 3.12.' de, polimerizasyon hızına etkisi ise Şekil 3.13.' te görülmektedir. Ce (IV) konsantrasyonunun artmasıyla % dönüşüm ve polimerizasyon hızı artmaktadır. Ce(IV)' ün yüksek konsantrasyonlarında ise % dönüşüm ve polimerizasyon hızında azalma gözlenmektedir. Bu durum Ce (IV) iyonunun yüksek konsantrasyonlarının başlama hızı ve primer radikallerin sonlanması üzerine eş zamanlı etkisi ile açıklanır. MMA-AABE redoks polimerizasyonunun Ce (IV) ile sonlanmasının aşağıda görüldüğü gibi gerçekleştiği düşünülmektedir.



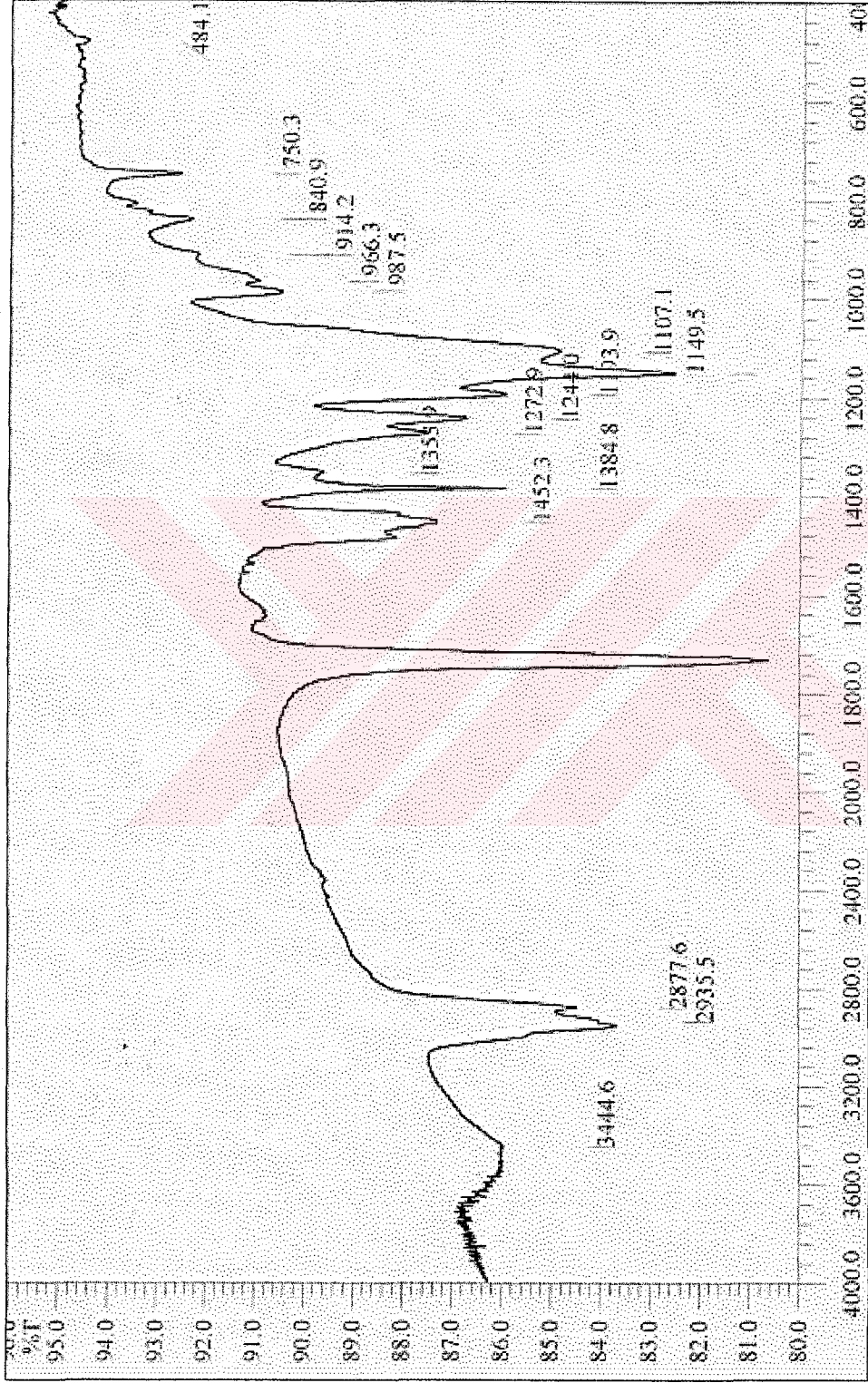


Şekil 3.13.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonunun reaksiyon hızına [Ce (IV)] etkisi

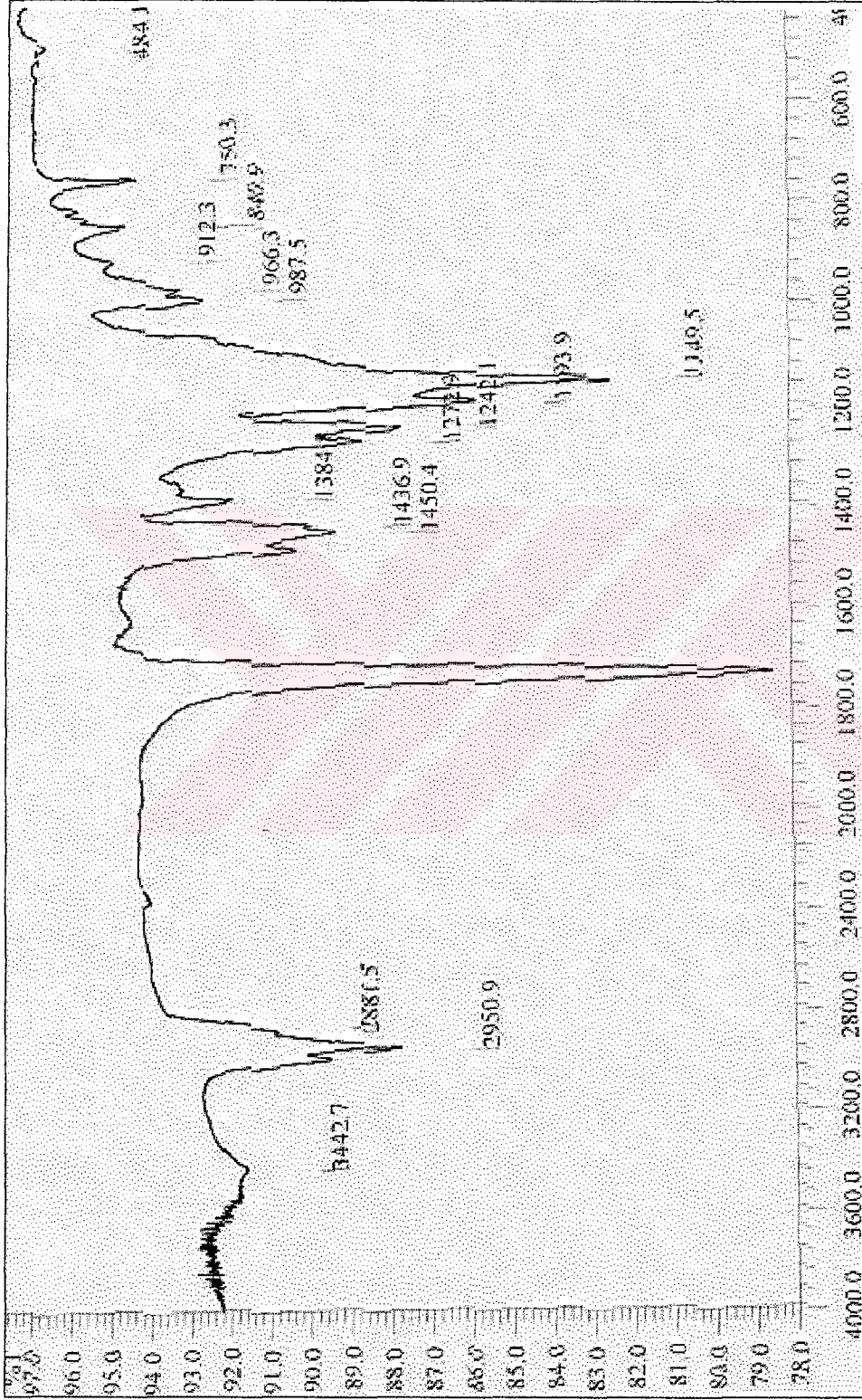
MMA polimerizasyonuna Ce (IV) konsantrasyonu etkisini incelemek üzere gerçekleştirilen viskozite deneyleri sonuçları Şekil 3.12.' de verilmiştir.

Viskozite düşük Ce (IV) konsantrasyonlarında artarken, yüksek konsantrasyonlarda azalmaktadır. Düşük serik iyonu konsantrasyonlarında başlama hızı ve polimerizasyon hızı artar. Yüksek serik iyonu konsantrasyonlarında ise yükseltgen konsantrasyonunun artması oksidatif sonlanmayı hızlandırarak molekül ağırlığında azalmaya neden olur. Ce (IV) hem yükseltgenme ile radikal oluşturmakta, hem de büyüyen zincirin sonlanmasında kullanılmaktadır. Bu durumda % dönüşümde ve molekül ağırlığında gözlenen azalma viskozite ölçümlerinden de açıkça gözlenir.

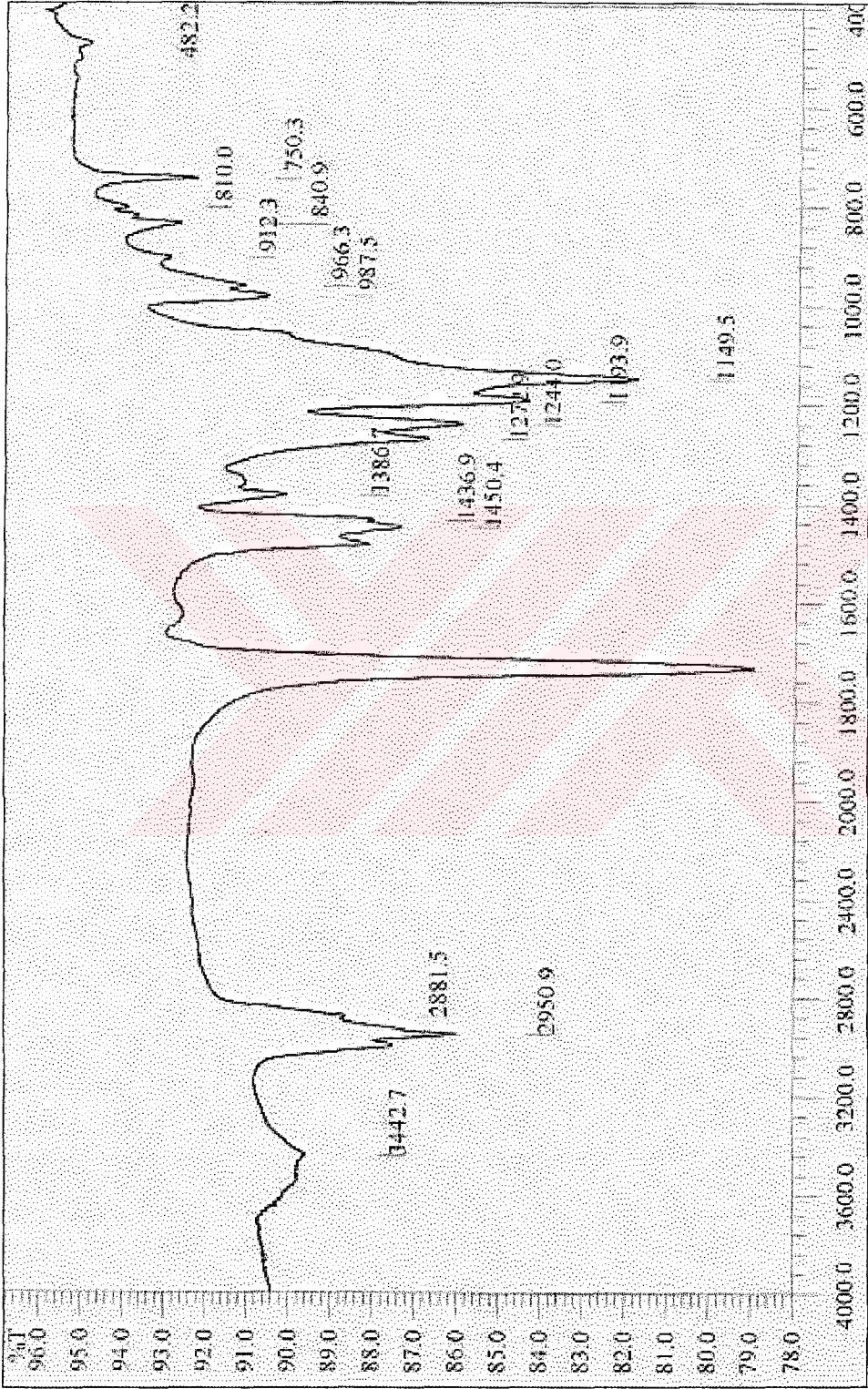
IR ve H¹NMR spektrumları ile ilgili polimerlerin fonksiyonel grupları belirlendi.



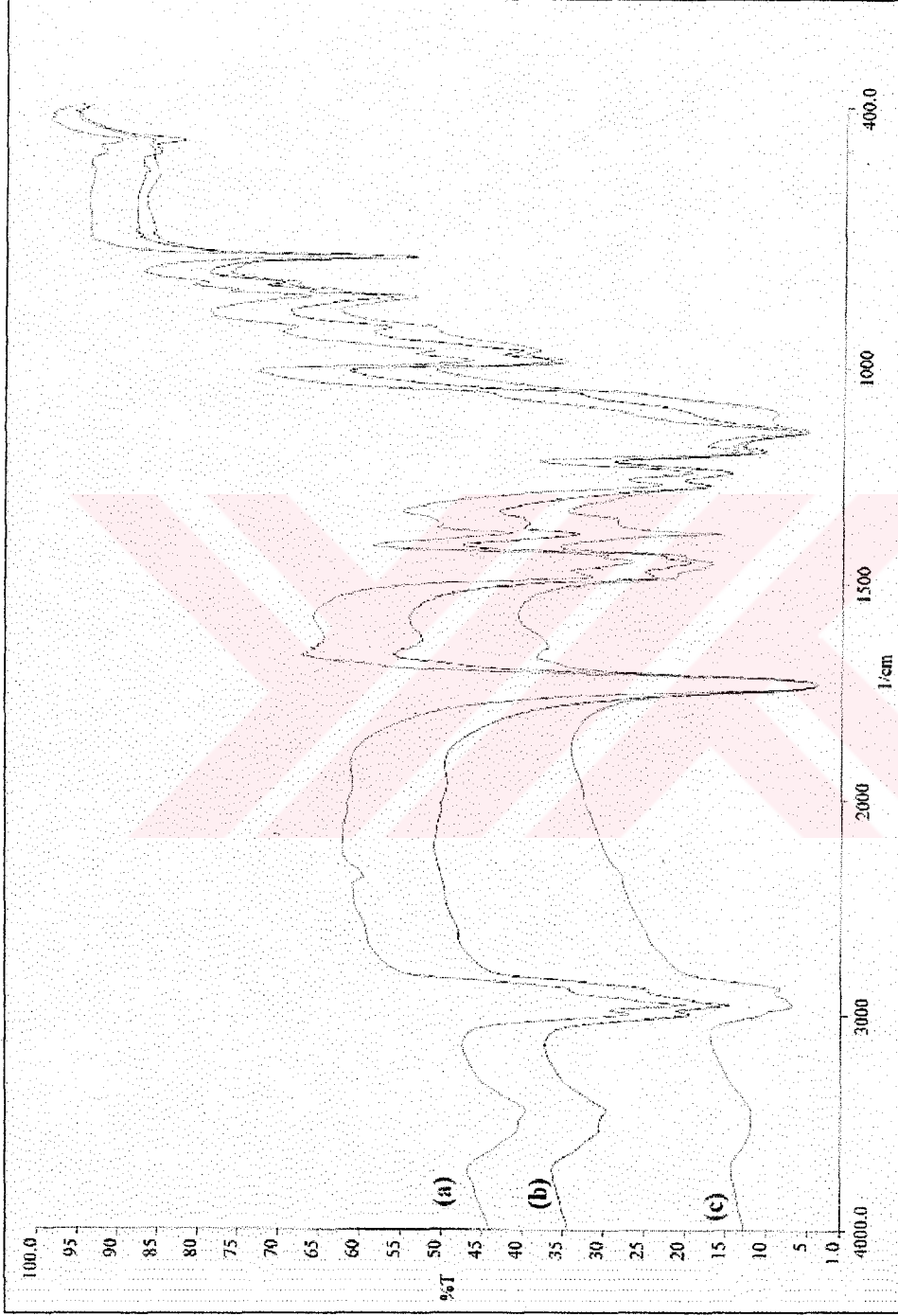
Şekil 3.14.: Tablo3.2. Deneý No 1' e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.15.: Tablo3.2. Deneý No 3' e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.16.: Tablo3.2. Deney No 8' e ait FT-IR Spektrumu



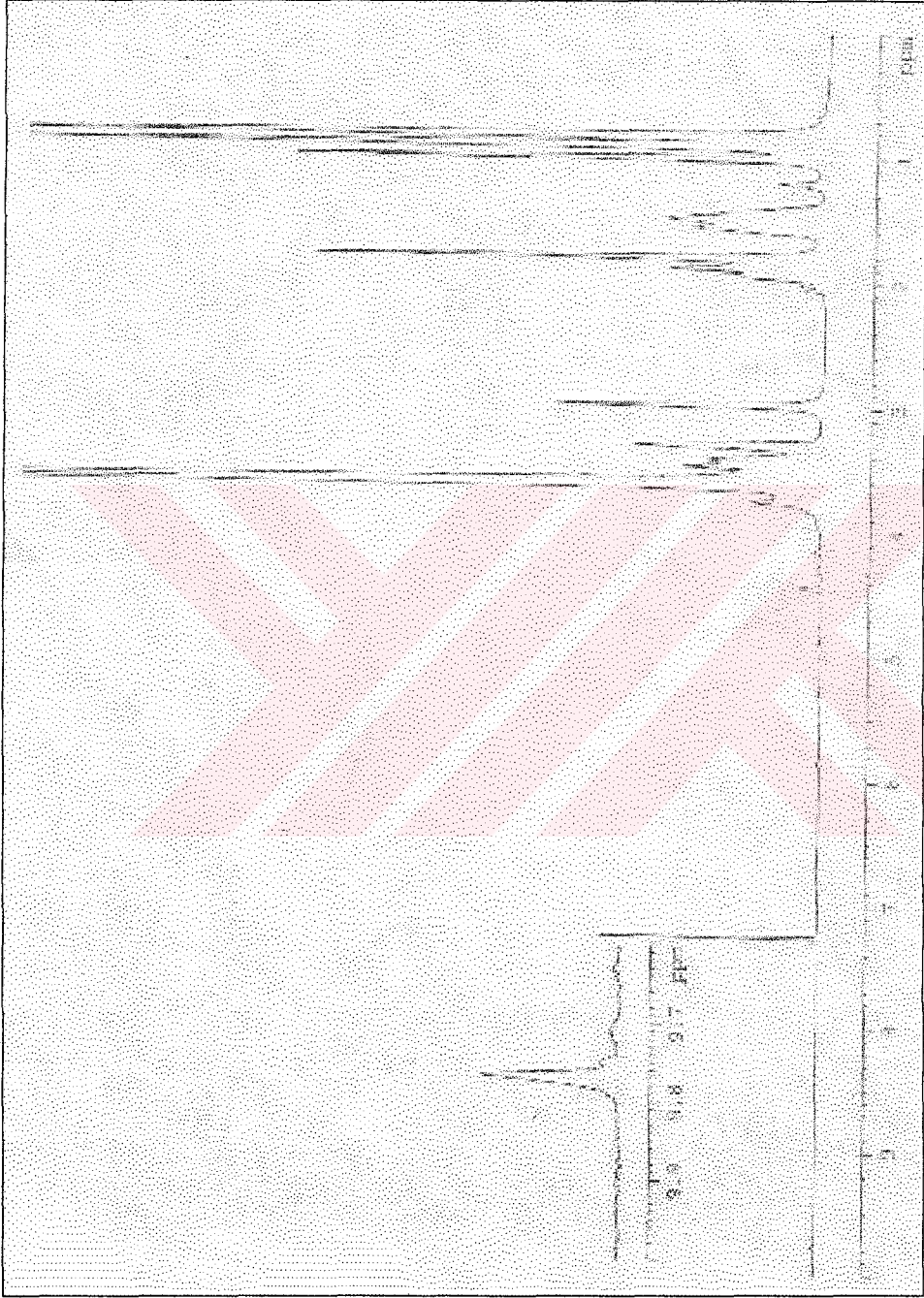
Şekil 3.17.: Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16. Spektumlarının Karşılaştırılması
(a) Tablo 3.2. Deney No: 3 (b) Tablo 3.2. Deney No: 8 (c) Tablo 3.2. Deney No: 1

Tablo 3.2 de Deney No 1, Deney No 2, Deney No 3 ile elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.14. (Tablo 3.2 Deney no 1), Şekil 3.15. (Tablo 3.2 Deney no 3) ve Şekil 3.16. (Tablo 3.2 Deney no 8) da görülen IR spektrumlarına göre:

- 1242-1244 cm^{-1} : C-O eterik bağı gerilmesini,
- 1732 cm^{-1} : C=O bağı gerilmesini,
- 2950-2881 cm^{-1} : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ bağı gerilmesini
- 3442-3444 cm^{-1} : -OH bağı gerilmesini göstermektedir.

Şekil 3.3.'te gözlenmeyen 1732 cm^{-1} C=O bağı gerilmesi piki MMA' nın blok kopolimer yapısına girdiğini doğrular.





Şekil 3.18.: Tablo 3.2. Deneý No 1' e ait ^1H NMR Spektrumu

Tablo 3.2.'den Deney No 1 ile elde edilen kopolimerin H^1 NMR spektrumu incelenmiştir. Şekil.3.18' de görülen H^1 NMR spektrumuna göre:

- δ 0,9 ppm : CH_3 - protonlarını
- δ 1,7 ppm : $-OCH_3$ protonlarını
- δ 1,8 ppm : $-OH$ protonunu
- δ 3,5 ppm : $-CH_2CH_2$ protonlarını
- δ 5,2 ppm : $H_2C=CH$ - protonlarını
- δ 5,8 ppm : $H_2C=CH$ - protonlarını göstermektedir.

Metil metakrilata ait fonksiyonel grupların spektrumda gözlenmesi MMA' nın polimer yapısına girdiğini doğrular.

3.3. MMA Polimerizasyonuna MMA Konsantrasyonunun Etkisi

MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/ HNO_3 redoks çifti ile gerçekleştirilen redoks polimerizasyonuna MMA etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde her bir deney tüpüne 0,4 g AABE ve farklı miktarlarda MMA koyuldu. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot geçirilmesinden sonra her bir tüpteki homojen karışıma 0,01 M Ce (IV) çözeltisinden 3 mL eklendi. Özel kauçuk tıpa ile ağızları kapatılan tüpler karanlıkta $35^\circ C$ sabit sıcaklıktaki su banyosunda 3,5 saatlik süreyle polimerleşmeye terk edildi. Polimerizasyon süresinin tamamlanmasından sonra tüp içeriği metanol kullanılarak çöktürüldü ve $35^\circ C$ deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Ce (IV) çözeltileri 0,1 M HNO_3 ile hazırlandı.

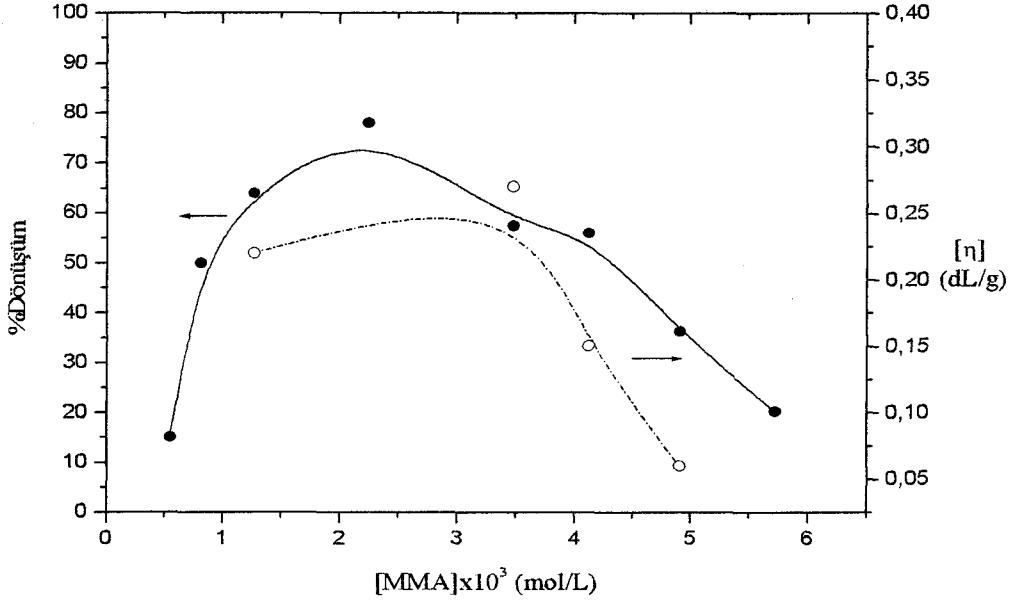
Elde edilen AABE-b-PMMA blok kopolimerlerinin % dönüşüm miktarları hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.3'de verildi.

Tablo 3.3. MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/ HNO₃ redoks çifti ile polimerizasyonuna monomer etkisi

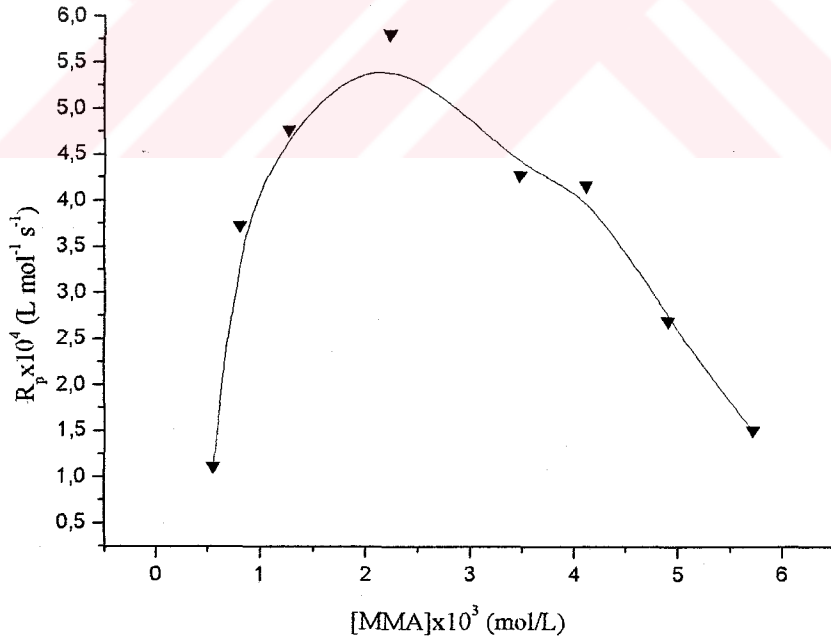
(MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/ HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonu 35°C sıcaklıkta 3,5 saat süreyle gerçekleştirildi. AABE, Ce (IV) ve HNO₃ oranı sabit tutulup farklı miktarlardaki MMA ile polimerizasyon yürütüldü.)

Deney No	AABE (g)	[Ce(IV)]	[HNO ₃]	MMA			Polimerik ürün (g)	%Dönüşüm	R _p L/mol s
				(g)	mol/L	[η]			
1	0,4	0,01	0,1	0,10	2,85x10 ⁻⁴		0,25	*	*
2	0,4	0,01	0,1	0,15	4,21 x10 ⁻⁴	0,16	0,38	*	*
3	0,4	0,01	0,1	0,20	5,53 x10 ⁻⁴		0,43	15,00	1,12 x10 ⁻⁴
4	0,4	0,01	0,1	0,30	8,06 x10 ⁻⁴		0,55	50,00	3,73 x10 ⁻⁴
5	0,4	0,01	0,1	0,50	1,27 x10 ⁻³	0,22	0,72	64,00	4,77 x10 ⁻⁴
6	0,4	0,01	0,1	1,0	2,24 x10 ⁻³		1,18	78,00	5,81 x10 ⁻⁴
7	0,4	0,01	0,1	1,88	3,48 x10 ⁻³	0,27	1,48	57,45	4,28 x10 ⁻⁴
8	0,4	0,01	0,1	2,50	4,12 x10 ⁻³	0,15	1,80	56,00	4,17 x10 ⁻⁴
9	0,4	0,01	0,1	3,50	4,91 x10 ⁻³	0,06	1,67	36,29	2,70 x10 ⁻⁴
10	0,4	0,01	0,1	5,0	5,72 x10 ⁻³		1,41	20,20	1,51 x10 ⁻⁴

MMA polimerizasyonun'da MMA' nın % dönüşüme etkisi Şekil 3.19.' da, polimerizasyon hızına etki Şekil 3.20.' de görülmektedir.

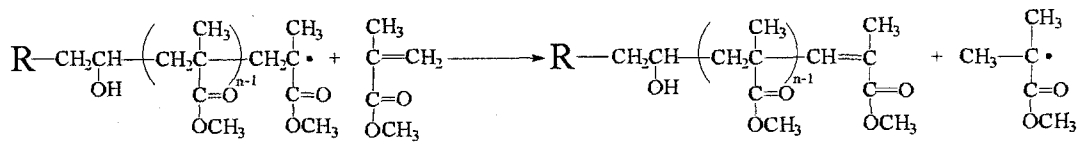


Şekil 3.19.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna [MMA] etkisi

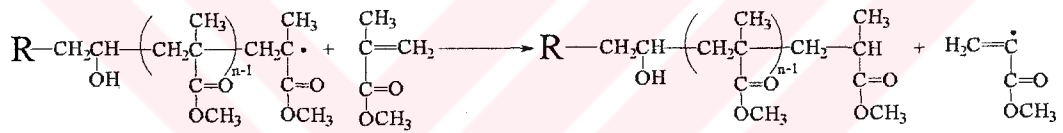


Şekil 3.20.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonunun reaksiyon hızına [MMA] etkisi

MMA konsantrasyonunun artması ile % dönüşüm ve polimerizasyon hızı önce artmakta MMA'nın yüksek konsantrasyonlarında ise azalmaktadır. Bunun nedeni MMA'nın artan konsantrasyonu ile zincir transferi reaksiyonlarının artmasıdır. Redoks reaksiyonuyla oluşan serbest radikal büyüyen zincir yerine ortamda fazla bulunan MMA monomerine transfer olurken, serbest radikali üzerinde bulunduran zincirin sonlanması % dönüşüm ve polimerizasyon hızında azalmaya neden olur. Zincir transferi reaksiyon adımlarının Şema 3.2' de görüldüğü gibi yürüdüğü düşünülmektedir.



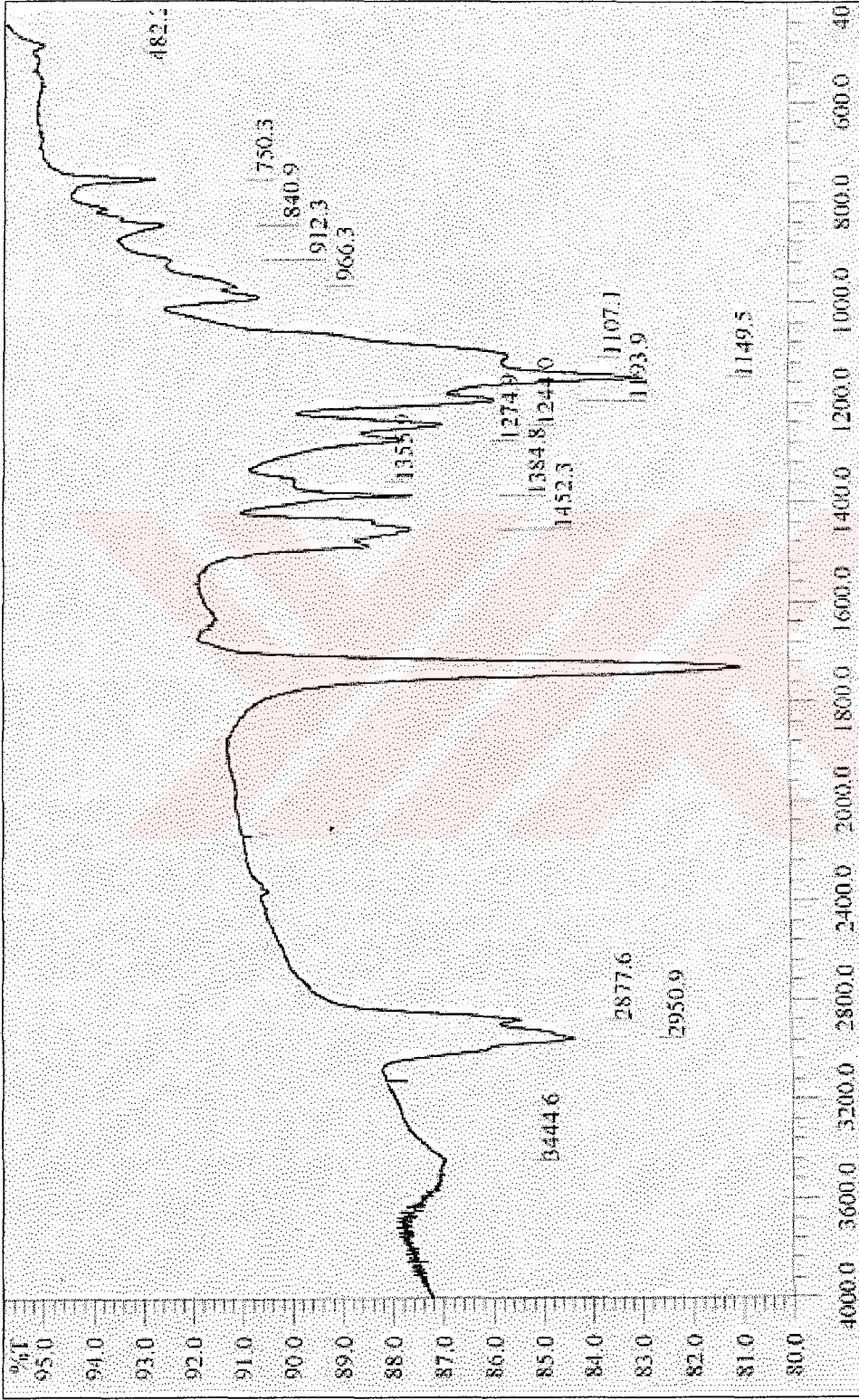
veya



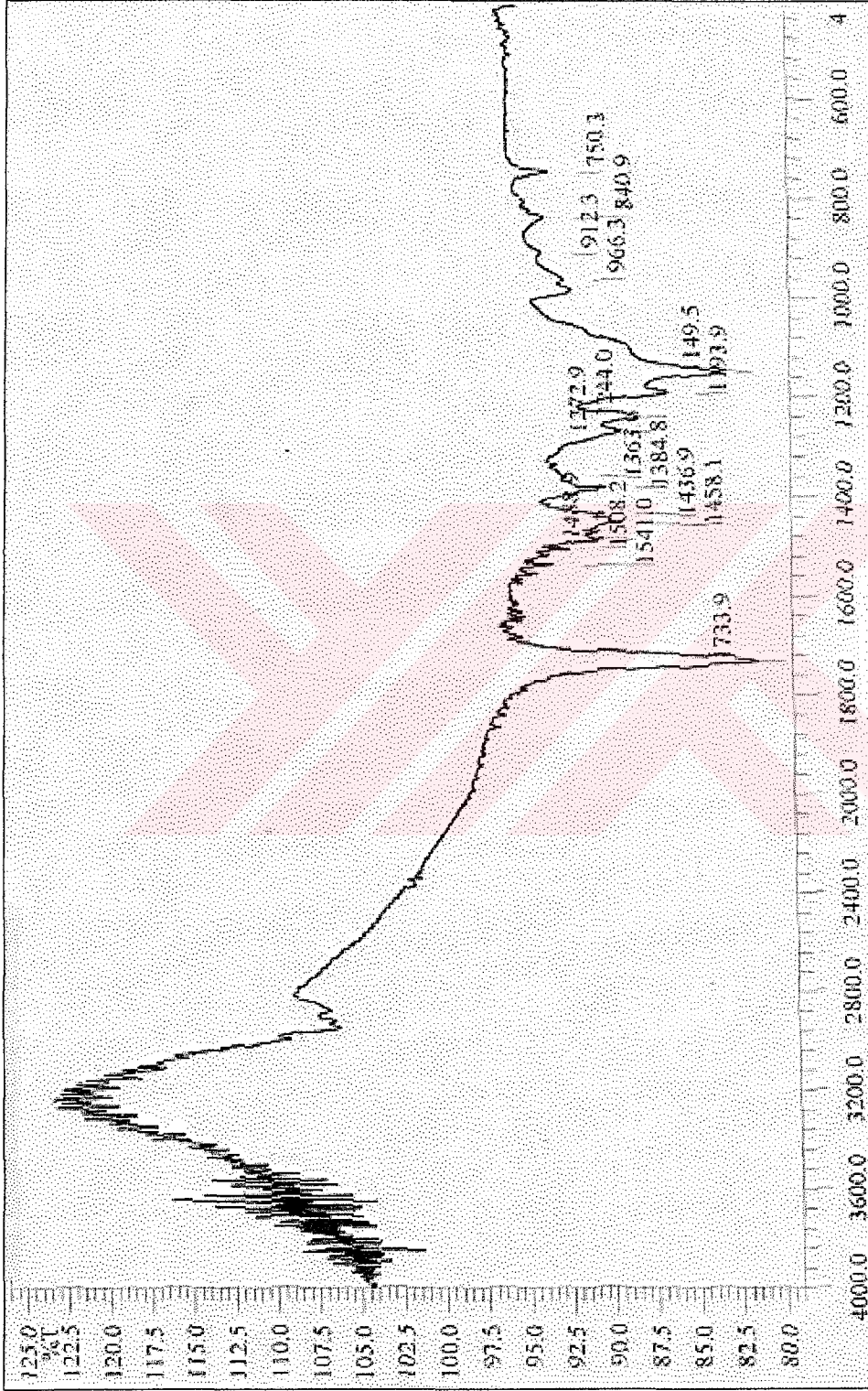
Şema 3.2: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti varlığında monomere zincir transferiyle sonlanması

MMA polimerizasyonuna monomer konsantrasyonunun etkisini gösteren viskozite deneylerinin sonuçları Şekil 3.19.' da görülmektedir. Şekil 3.19.' dan da görüldüğü gibi intrisik viskozite önce artmakta, MMA'nın artan konsantrasyonlarında azalmaktadır. Bu durum yukarıda belirtildiği gibi monomere zincir transferi ile açıklanır.

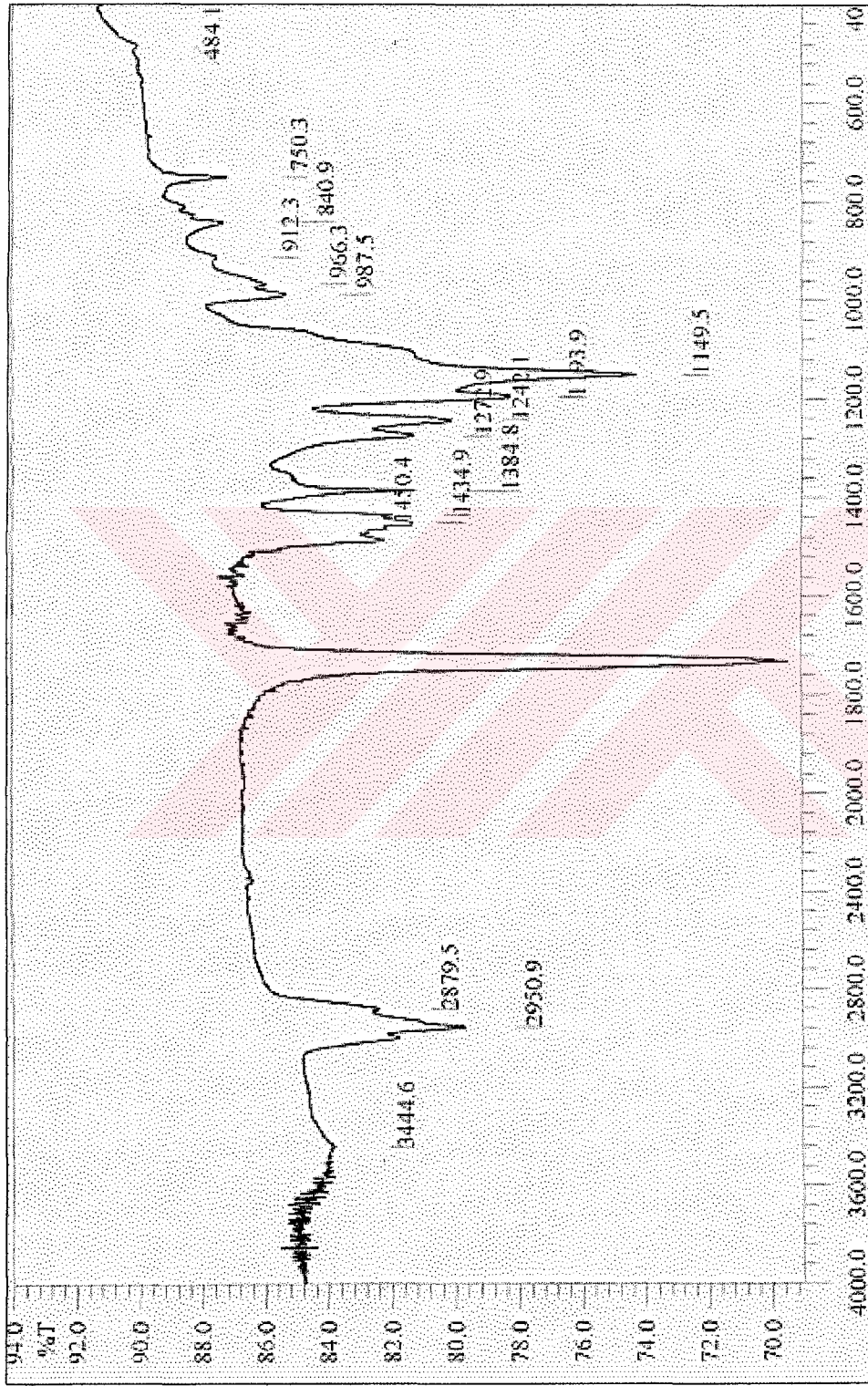
IR ve H¹NMR spektrumları ile ilgili polimerlerin fonksiyonel grupları belirlendi.



Şekil 3.21.: Tablo 3.3.Deney No 3' e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.22.: Tablo 3.3.Deney No 5' e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.23.: Tablo 3.3.Deney No 6' ya ait FT-IR Spektrumu

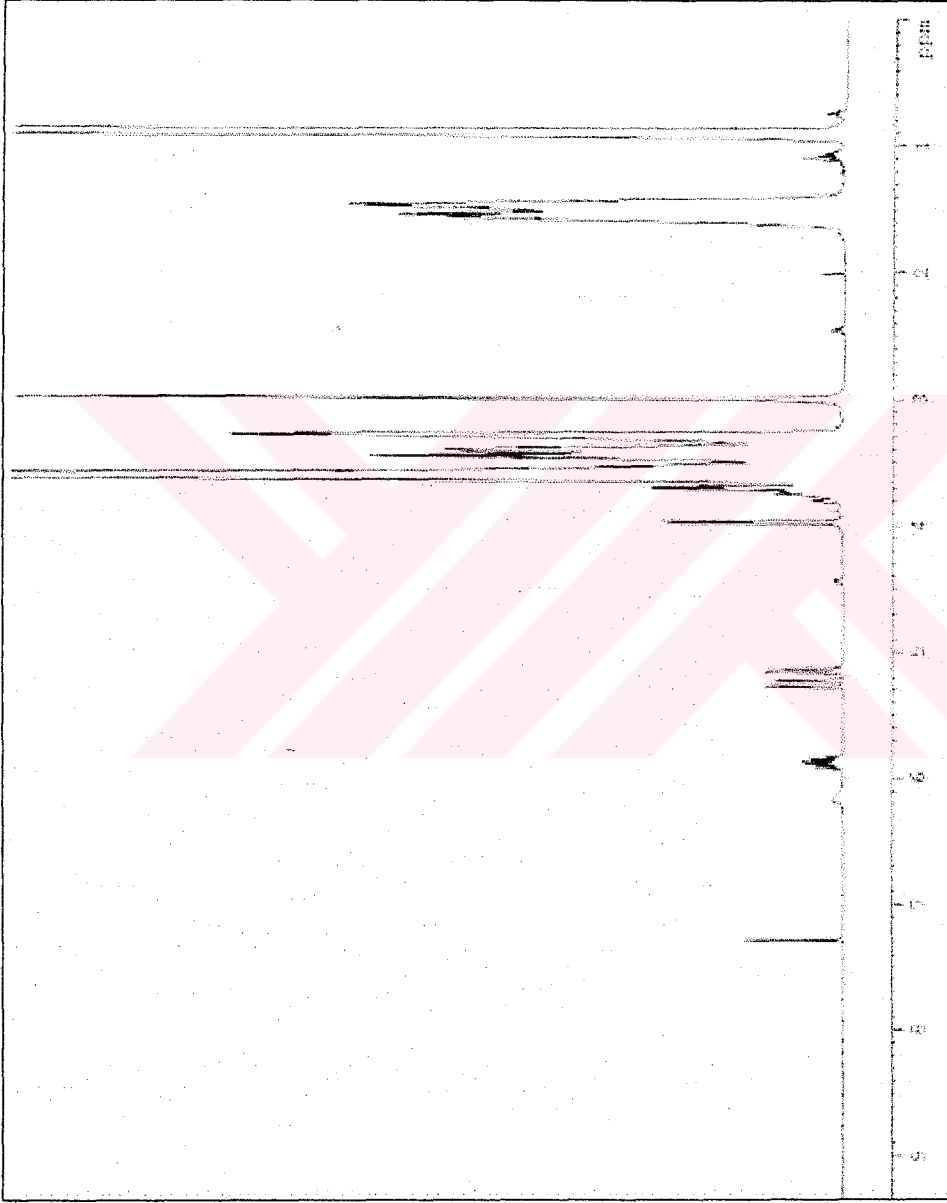


Şekil 3.24.: Şekil 3.21., Şekil 3.22., Şekil 3.23. Spektumlarının Karşılaştırılması
(a) Tablo 3.3. Deney No: 5 (b) Tablo 3.3. Deney No:6 (c) Tablo 3.3. Deney No: 3

Tablo 3.3'de Deney No 3, Deney No 5, Deney No 6 ile elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.21. (Tablo 3.3. Deney no 3), Şekil 3.22. (Tablo 3.3. Deney no 5), Şekil 3.23. (Tablo 3.3. Deney no 6) te görülen IR spektrumlarına göre:

- 1242-1244 cm^{-1} : C-O eterik bağı gerilmesini,
- 1732 cm^{-1} : C=O bağı gerilmesini,
- 2950-2877 cm^{-1} : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ bağı gerilmesini
- 3444 cm^{-1} : -OH bağı gerilmesini göstermektedir.

Şekil 3.3.'te gözlenmeyen 1732 cm^{-1} C=O bağı gerilmesi piki MMA' nın polimer yapısına girdiğini doğrular.



Şekil 3.25.: Tablo3.3 Deneý No 9 H^1 NMR Spektrumu

Tablo 3.3.'den Deney No 9 ile elde edilen kopolimerin H^1 NMR spektrumu incelenmiştir. Şekil.3.25' te görülen H^1 NMR spektrumuna göre:

- δ 0,9 ppm : CH_3 - protonlarını
- δ 1,6 ppm : $-OCH_3$ protonlarını
- δ 2,0 ppm : $-OH$ protonunu
- δ 3,5 ppm : $-CH_2CH_2$ protonlarını
- δ 5,2 ppm : $H_2C=CH$ - protonlarını
- δ 5,8 ppm : $H_2C=CH$ - protonlarını göstermektedir.

Metil metakrilata ait fonksiyonel grupların spektrumunda gözlenmesi blok kopolimer oluşumunu doğrular.

3.4. MMA Polimerizasyonuna HNO_3 Konsantrasyonunun Etkisi

MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/ HNO_3 redoks çifti ile gerçekleştirilen redoks polimerizasyonuna HNO_3 etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde her bir deney tüpüne 1,88g MMA ve 0,2 g AABE koyuldu. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot geçirilmesinden sonra her bir tüpteki homojen karışıma farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 0,01 M Ce (IV) çözeltisinden 3 mL eklendi. Özel kauçuk tıpa ile ağızları kapatılan tüpler karanlıkta $35^\circ C$ sabit sıcaklıktaki su banyosunda 3,5 saatlik süreyle polimerleşmeye terk edildi. Polimerizasyon süresinin tamamlanmasından sonra tüp içeriği metanol kullanılarak çöktürüldü ve $35^\circ C$ deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

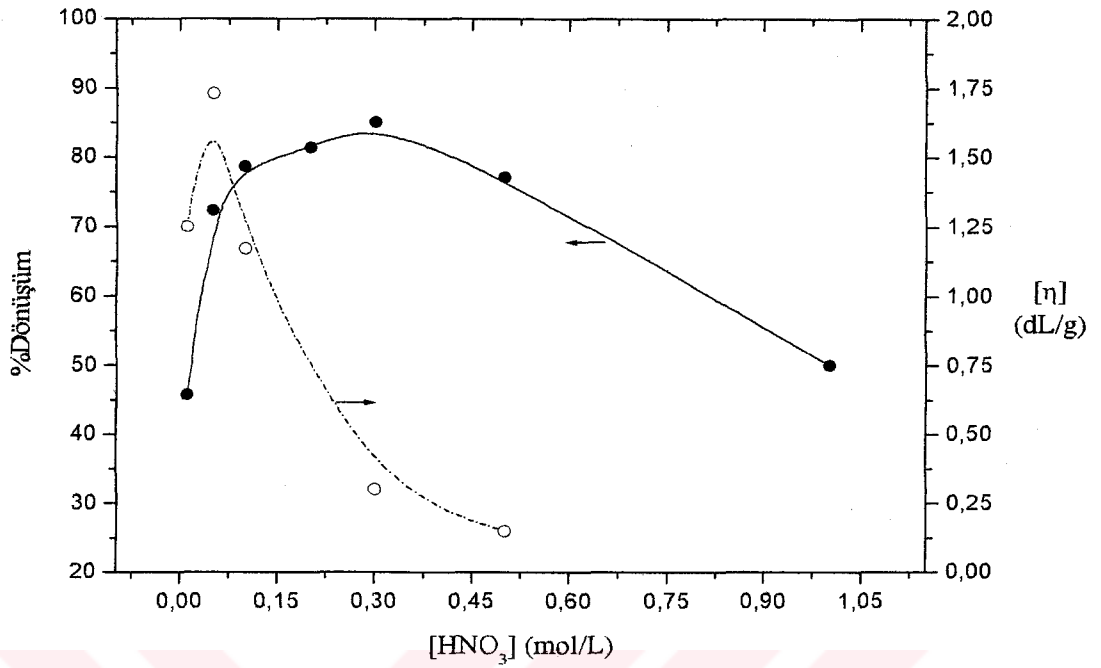
Elde edilen AABE-b-PMMA blok kopolimerlerinin % dönüşüm değerleri hesaplandı. Deney sonuçları Tablo 3.4'de verildi.

Tablo 3.4. MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile polimerizasyonuna HNO₃ konsantrasyonu etkisi

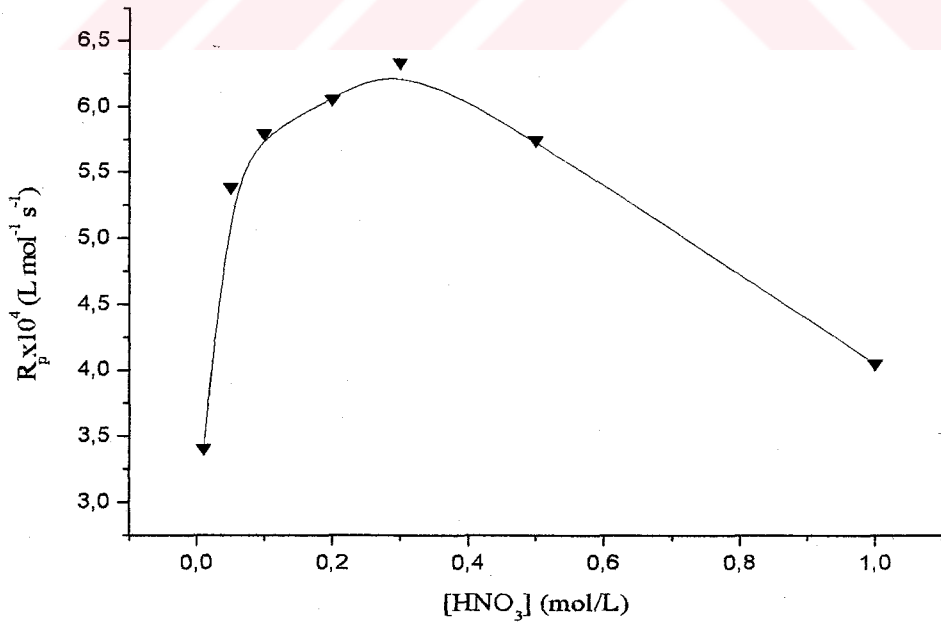
(MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonu 35°C sıcaklıkta 3,5 saat süreyle gerçekleştirildi. AABE, MMA ve Ce (IV) oranı sabit tutuldu. Farklı konsantrasyonlarda HNO₃ çözeltisi ile hazırlanan 0,01M Ce (IV) çözeltilerinden 3 mL kullanıldı.)

Deney No	AABE (g)	[Ce(IV)]	[HNO ₃]	[η]	MMA (g)	Polimerik ürün (g)	%Dönüşüm	R _p L/mol s
1	0,2	0,01	0,01	1,25	1,88	1,06	45,74	3,41x10 ⁻⁴
2	0,2	0,01	0,05	1,73	1,88	1,56	72,34	5,39 x10 ⁻⁴
3	0,2	0,01	0,1	1,17	1,88	1,68	78,72	5,87 x10 ⁻⁴
4	0,2	0,01	0,2		1,88	1,73	81,38	6,06 x10 ⁻⁴
5	0,2	0,01	0,3	0,3	1,88	1,80	85,11	6,34 x10 ⁻⁴
6	0,2	0,01	0,5	0,15	1,88	1,65	77,13	5,75 x10 ⁻⁴
7	0,2	0,01	1,0		1,88	1,140	50,00	3,73 x10 ⁻⁴

MMA polimerizasyonuna HNO₃ konsantrasyonunun % dönüşüme etkisi Şekil 3.26.'da, polimerizasyon hızına etkisi Şekil 3.27' de görülmektedir.



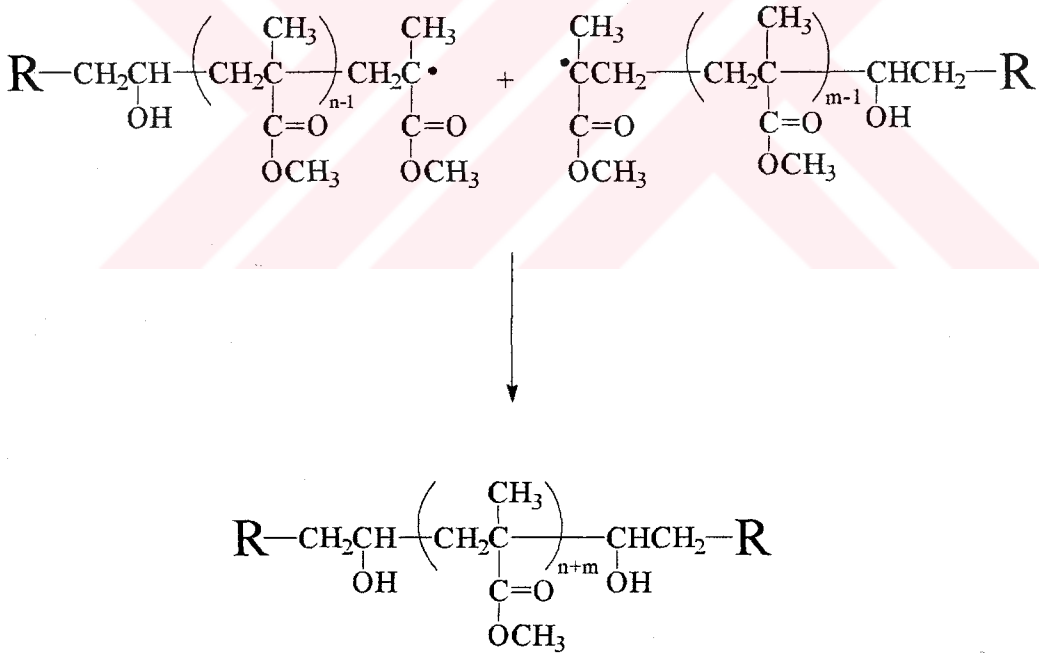
Şekil 3.26.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna HNO₃ konsantrasyonu etkisi



Şekil 3.27.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonu reaksiyon hızına HNO₃ konsantrasyonu etkisi

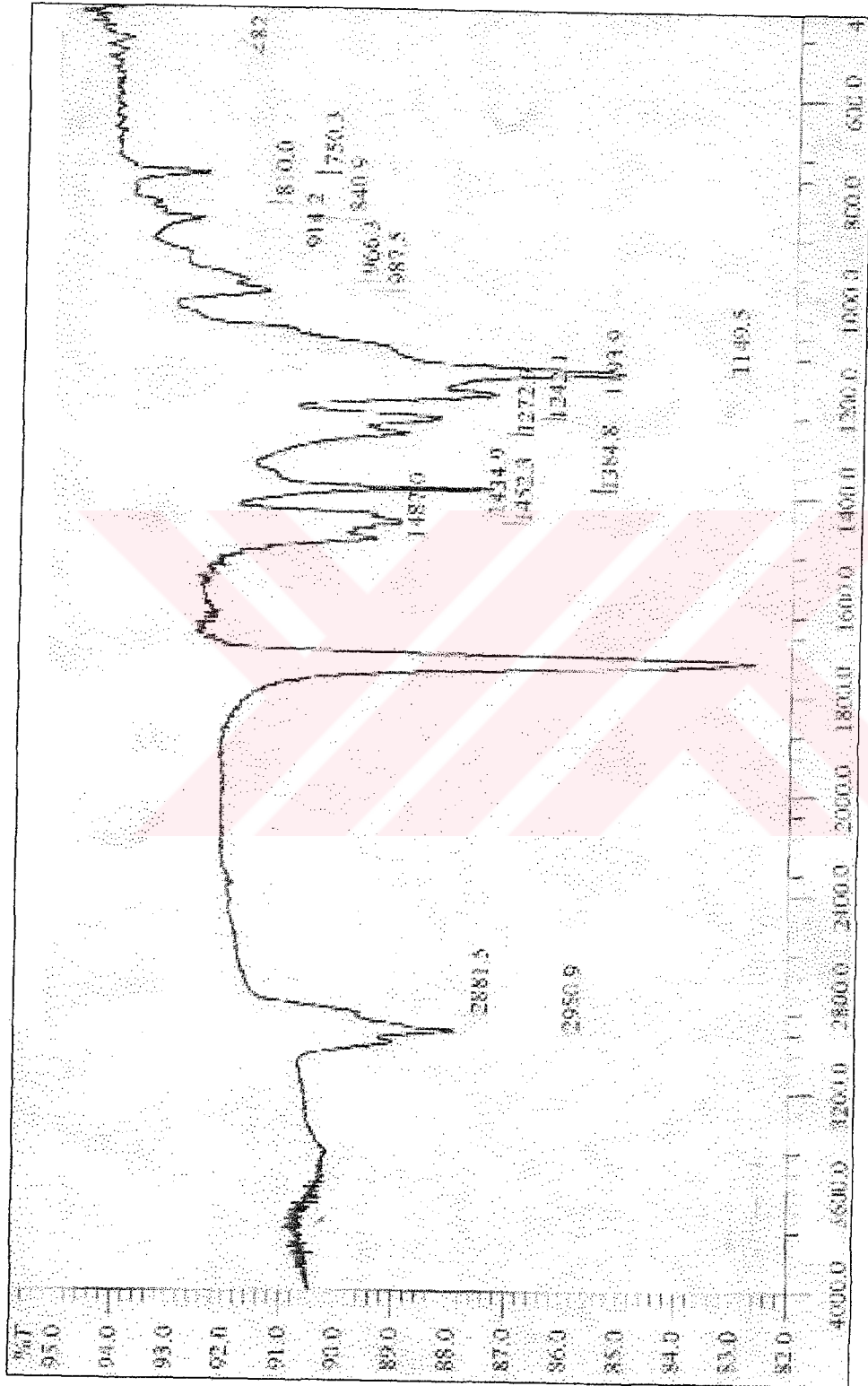
Şekil 3.26. ve Şekil 3.27.' ye göre HNO₃'ün düşük konsantrasyonlarında % dönüşüm ve polimerizasyon hızı artarken yüksek konsantrasyonlarında azalır. Asit konsantrasyonunun artmasıyla ortamın iyonik geriliminin artışı koloidal polimer partiküllerinin koagülasyonuna yol açar. Bu koagülasyondan dolayı birleşme ile sonlanma hızı artarken, polimerizasyon hızı azalır. Diğer yandan yüksek HNO₃ konsantrasyonlarında proton transferi ile sonlanma da olasıdır.

MMA polimerizasyonuna HNO₃ miktarının etkisini gösteren viskozite deneylerinin sonuçları Şekil 3.26.' da görülmektedir. Şekil 3.26.' dan da görüldüğü gibi intrisik viskozite önce artmakta, HNO₃'ün artan miktarlarında azalmaktadır. Bu durum yukarıda belirtildiği gibi iyonik gerilimin ortamda artmasıyla oluşan koagülasyon ve proton transferi ile sonlanmadan dolayıdır.

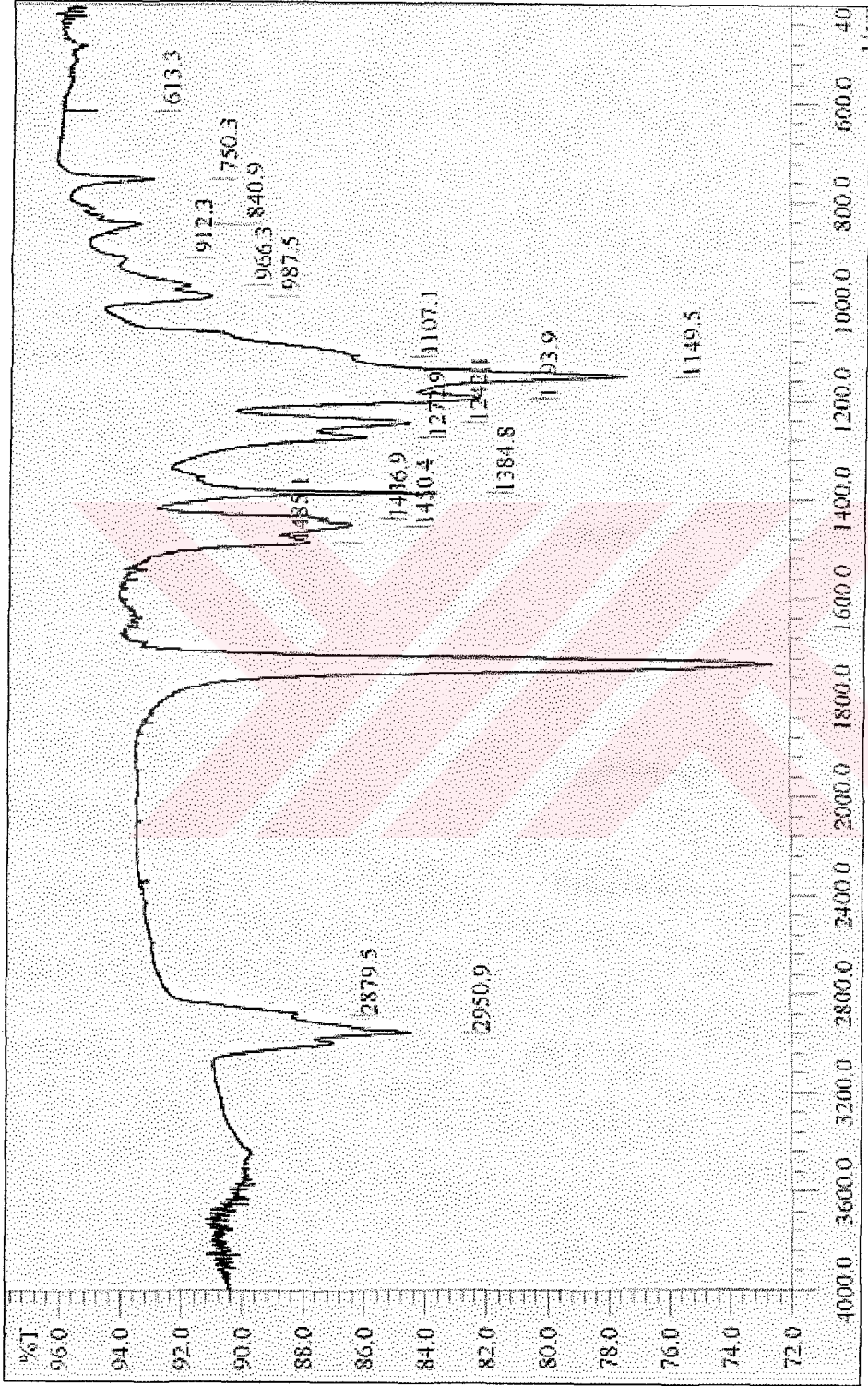


Şema 3.3. MMA' nın AABE varlığında Ce(IV)/HNO₃ redoks çifti varlığında redoks polimerizasyonu şeması

IR spektrumu kullanılarak ilgili polimerlerin fonksiyonel grupları belirlendi.



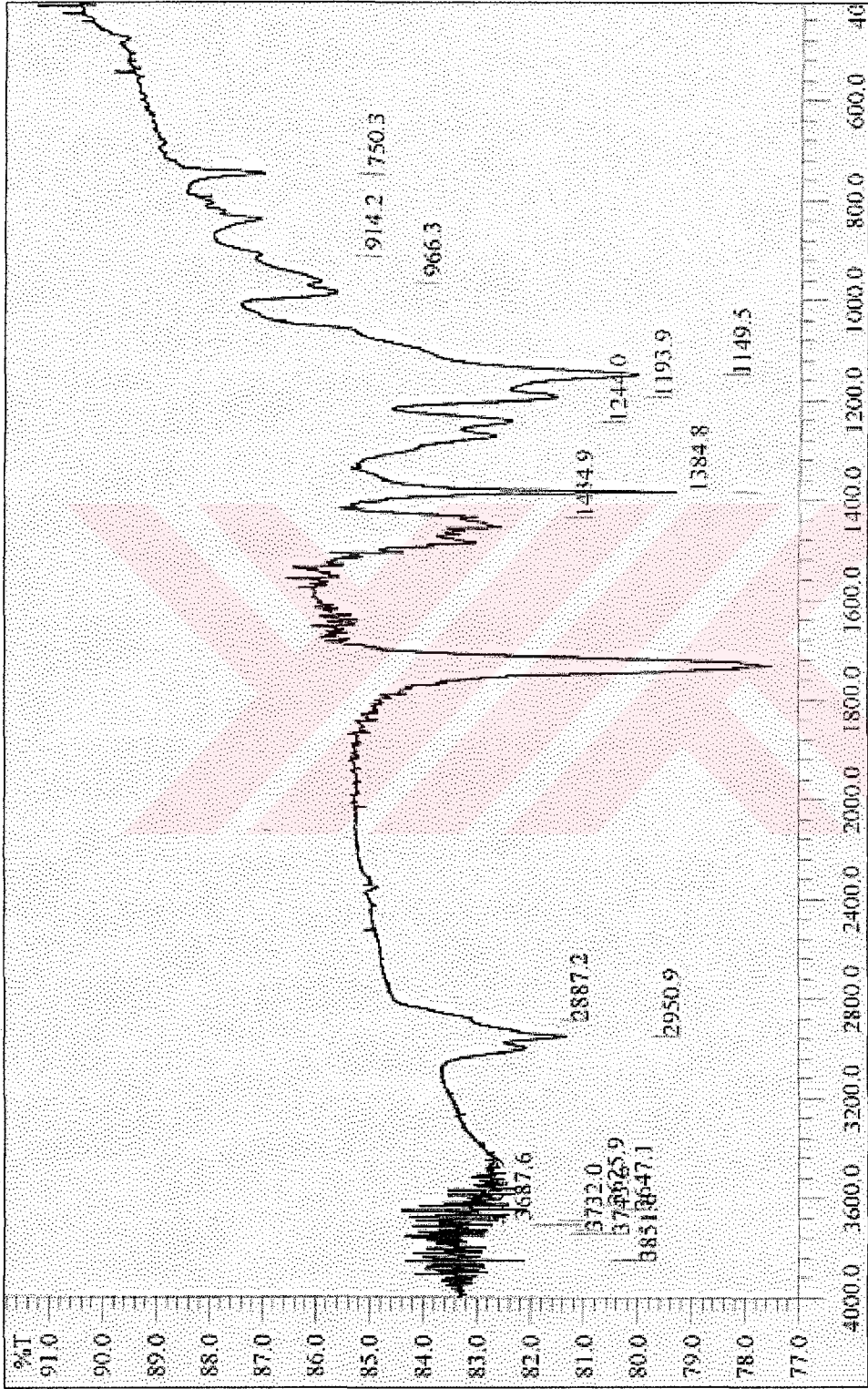
Şekil 3.28.: Tablo 3.4. Deneý No 1' e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.29.: Tablo 3.4. Deney No 2' ye ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.30.: Tablo 3.4. Deney No 5'e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.31.: Tablo 3.4. Deneý No 6' ya ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.32.: Şekil 3.28, Şekil 3.29, Şekil 3.30, Şekil 3.31. Spektrumlarının Karşılaştırılması
(a)Tablo 3.4. Deney No:2 (b) Tablo 3.4. Deney No:1 (c) Tablo 3.4. Deney No:5 (d) Tablo 3.4. Deney No:6

Tablo 3.4’de Deney No 1, Deney No 2, Deney No 5 ve Deney No 6 ile elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.28. (Tablo 3.4. Deney no 1), Şekil 3.29. (Tablo 3.4. Deney no 2), Şekil 3.30. (Tablo 3.4. Deney no 5), Şekil 3.31. (Tablo 3.4. Deney no 6) te görülen IR spektrumlarına göre:

- 1244 cm⁻¹ : C-O eterik bağı gerilmesini,
1732 cm⁻¹ : C=O bağı gerilmesini,
2950-2887 cm⁻¹ : H₂C=CH₂ bağı gerilmesini
3682 cm⁻¹ : -OH bağı gerilmesini göstermektedir.

Şekil 3.3.’te gözlenmeyen 1732 cm⁻¹ C=O bağı gerilmesi piki blok kopolimer oluşumunu doğrular.

3.5. MMA Polimerizasyonuna Sıcaklık Etkisi

MMA’nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile gerçekleştirilen redoks polimerizasyonuna sıcaklık etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde her bir deney tüpüne 1,88 g MMA ve 0,5 g AABE koyuldu. Polimerizasyon çözeltileri içinden 2 dakika süre ile azot geçirilmesinden sonra her bir tüpteki homojen karışıma 0,1 M HNO₃ içerisinde hazırlanan 0,01 M Ce (IV) çözeltisinden 3 mL eklendi. Özel kauçuk tıpa ile ağızları kapatılan tüpler karanlıkta farklı sıcaklıklardaki su banyosunda 3,5 saatlik süreyle polimerleşmeye terk edildi. Polimerizasyon süresinin tamamlanmasından sonra tüp içeriği metanol kullanılarak çöktürüldü ve 35°C deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

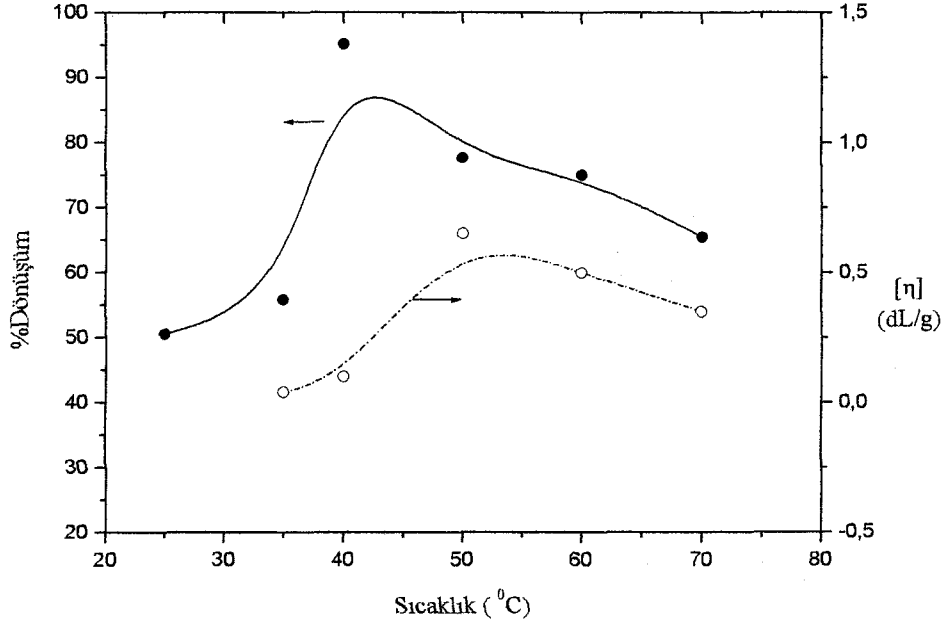
Elde edilen AABE-b-PMMA blok kopolimerlerinin % dönüşüm değerleri hesaplandı. Deney sonuçları Tablo 3.5’de verildi.

Tablo 3.5.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile polimerizasyonuna sıcaklık etkisi

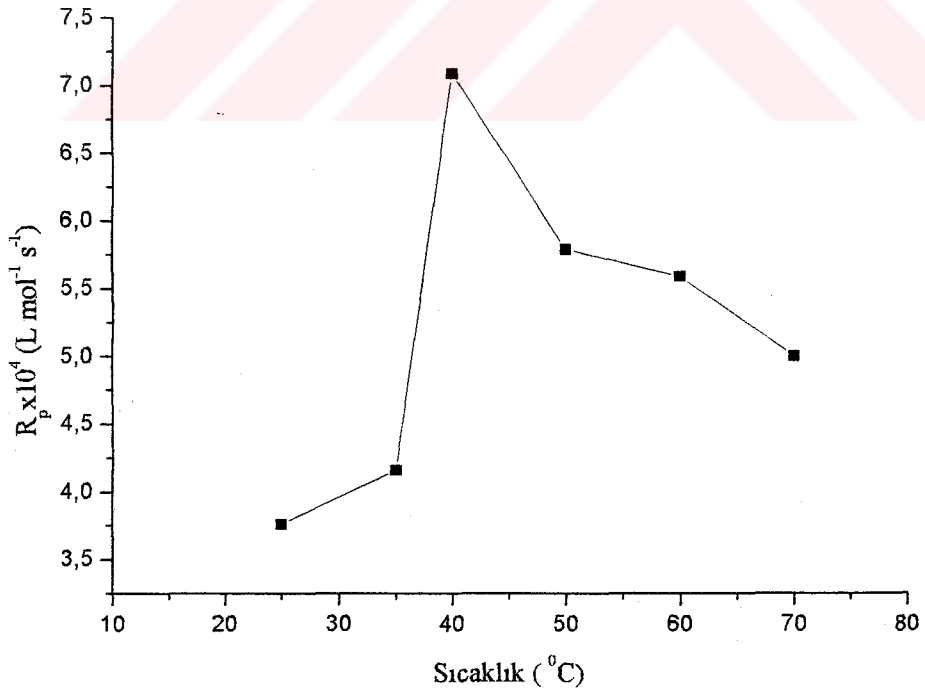
(MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonu farklı sıcaklıklarda 3,5 saat süreyle gerçekleştirildi. AABE, MMA, HNO₃ ve Ce (IV) oranı sabit tutuldu. 0,1M HNO₃ çözeltisi ile hazırlanan 0,01M Ce (IV) çözeltilerinden 3 mL kullanıldı.)

Deney no	[AABE]	[Ce(IV)]	[HNO ₃]	Sıcaklık (°C)	[η]	[MMA]	Polimerik ürün (g)	%Dönüşüm	R _p L/mol s
1	5,37x10 ⁻⁵	0,01	0,1	25		3,48x10 ⁻³	1,45	50,53	3,76x10 ⁻⁴
2	5,37x10 ⁻⁵	0,01	0,1	35	0,04	3,48x10 ⁻³	1,55	55,85	4,16 x10 ⁻⁴
3	5,37x10 ⁻⁵	0,01	0,1	40	0,1	3,48x10 ⁻³	2,29	95,21	7,09 x10 ⁻⁴
4	5,37x10 ⁻⁵	0,01	0,1	50	0,65	3,48x10 ⁻³	1,96	77,66	5,79 x10 ⁻⁴
5	5,37x10 ⁻⁵	0,01	0,1	60	0,5	3,48x10 ⁻³	1,91	75,00	5,59 x10 ⁻⁴
6	5,37x10 ⁻⁵	0,01	0,1	70	0,35	3,48x10 ⁻³	1,73	65,43	4,87 x10 ⁻⁴

Redoks reaksiyonu ile polimerizasyonun en büyük avantajlarından biri de düşük sıcaklıklarda çalışabilme, dolayısıyla homopolimer oluşumu gibi yan reaksiyonların en aza indirgenmesidir. MMA polimerizasyonunda sıcaklığın % dönüşüme etkisi Şekil 3.33.' de, polimerizasyona etkisi Şekil 3.34.' de görülmektedir.



Şekil 3.33.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile redoks polimerizasyonuna sıcaklık etkisi



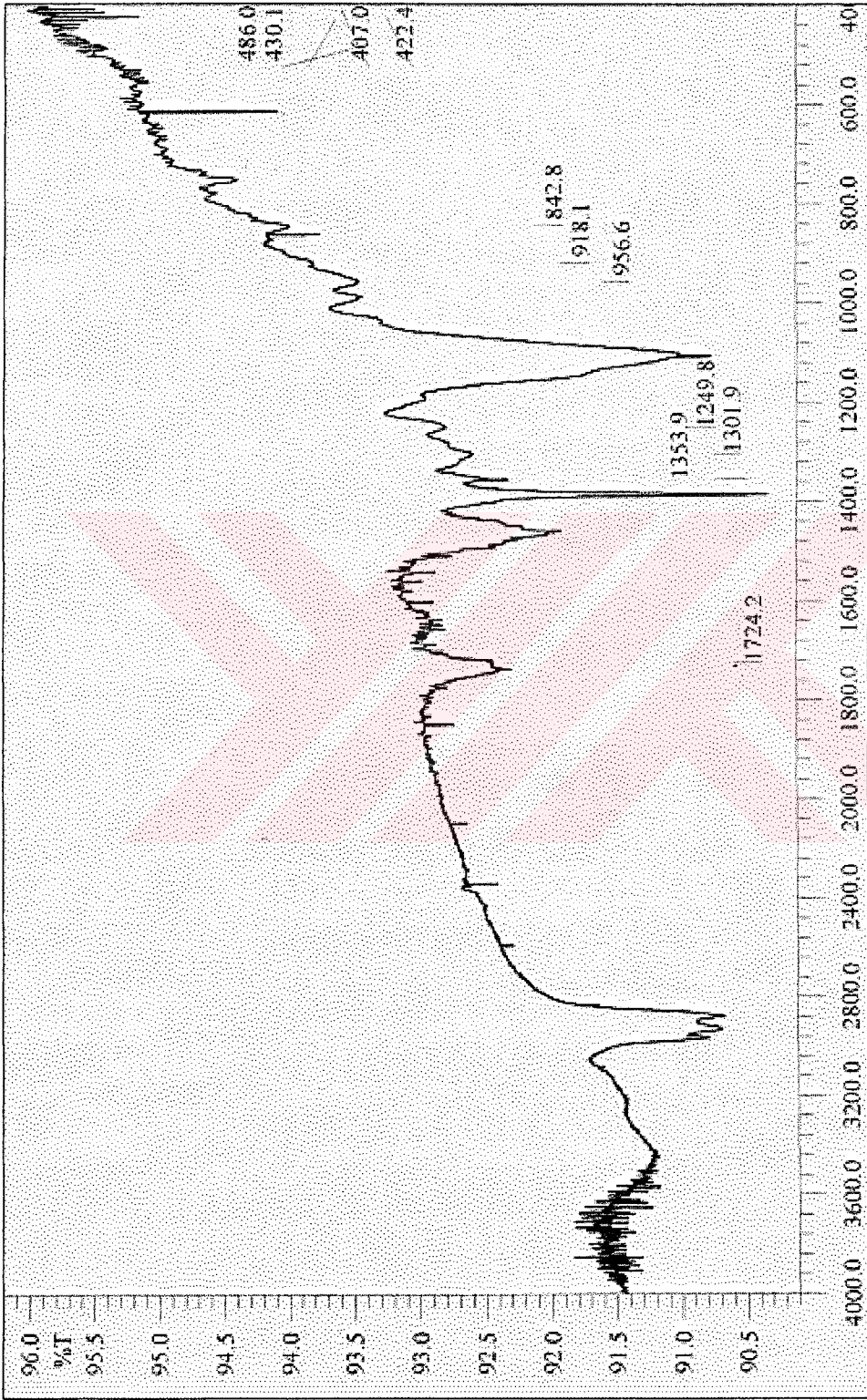
Şekil 3.34.: MMA'nın AABE varlığında Ce (IV)/HNO₃ redoks çifti ile blok kopolimerizasyonunun reaksiyon hızına sıcaklık etkisi

Şekil 3.33. ve Şekil 3.34.'den de görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda % dönüşüm ve polimerizasyon hızı artar ancak yüksek sıcaklıklarda azalır. Bu durum sıcaklık artışıyla beraber transfer ve yan reaksiyonların artmasıyla açıklanır. MMA polimerizasyonuna sıcaklık etkisini gösteren viskozite deneylerinin sonuçları Şekil 3.33.' te görülmektedir.

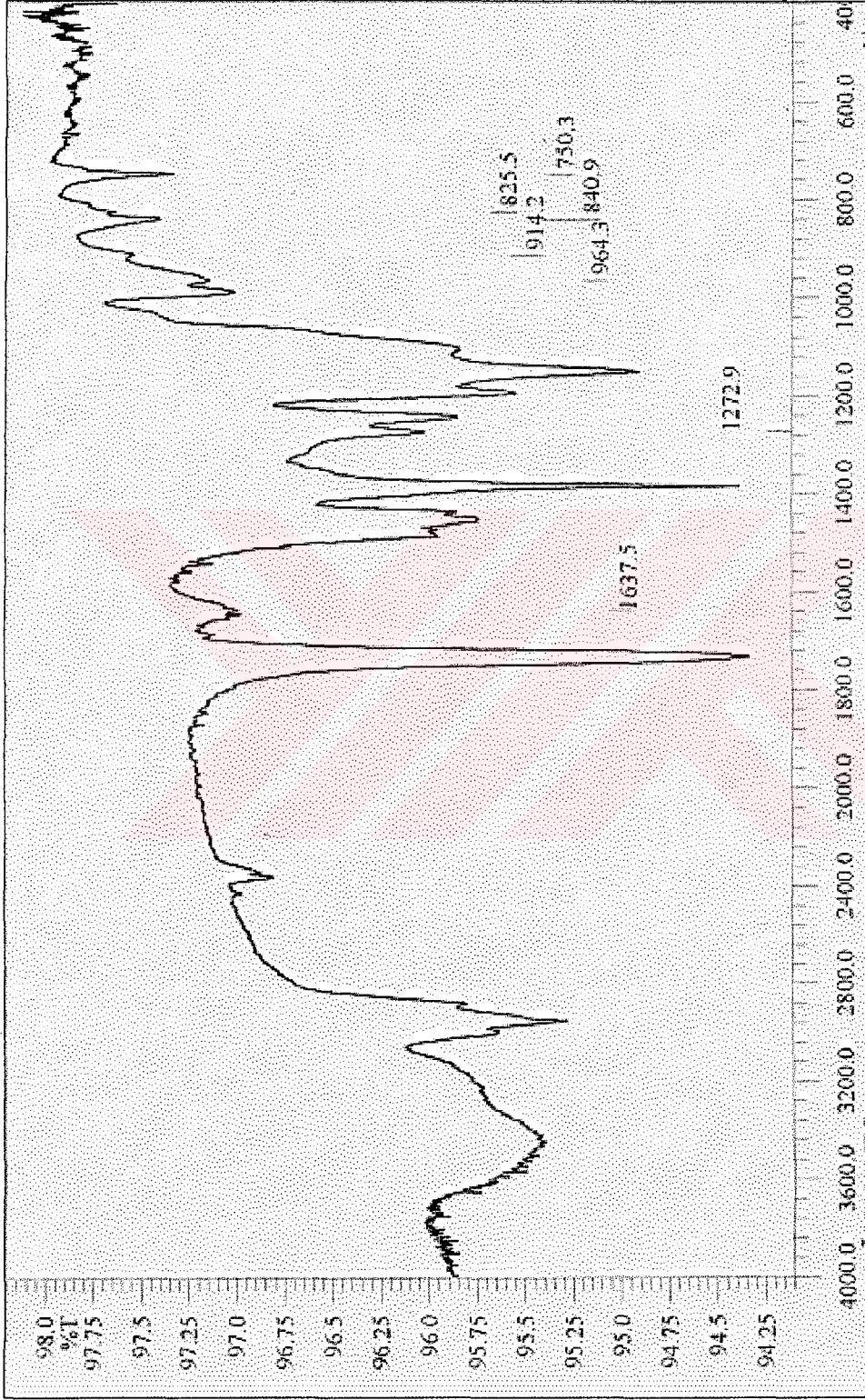
Sıcaklığın artmasıyla ürünlerin intrinsik viskozitelerinin de arttığı daha sonra azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artışı ile transfer ve yan reaksiyonların artması ile bu durum açıklanır.

IR spektrumu kullanılarak polimerlerin fonksiyonel grupları belirlendi.





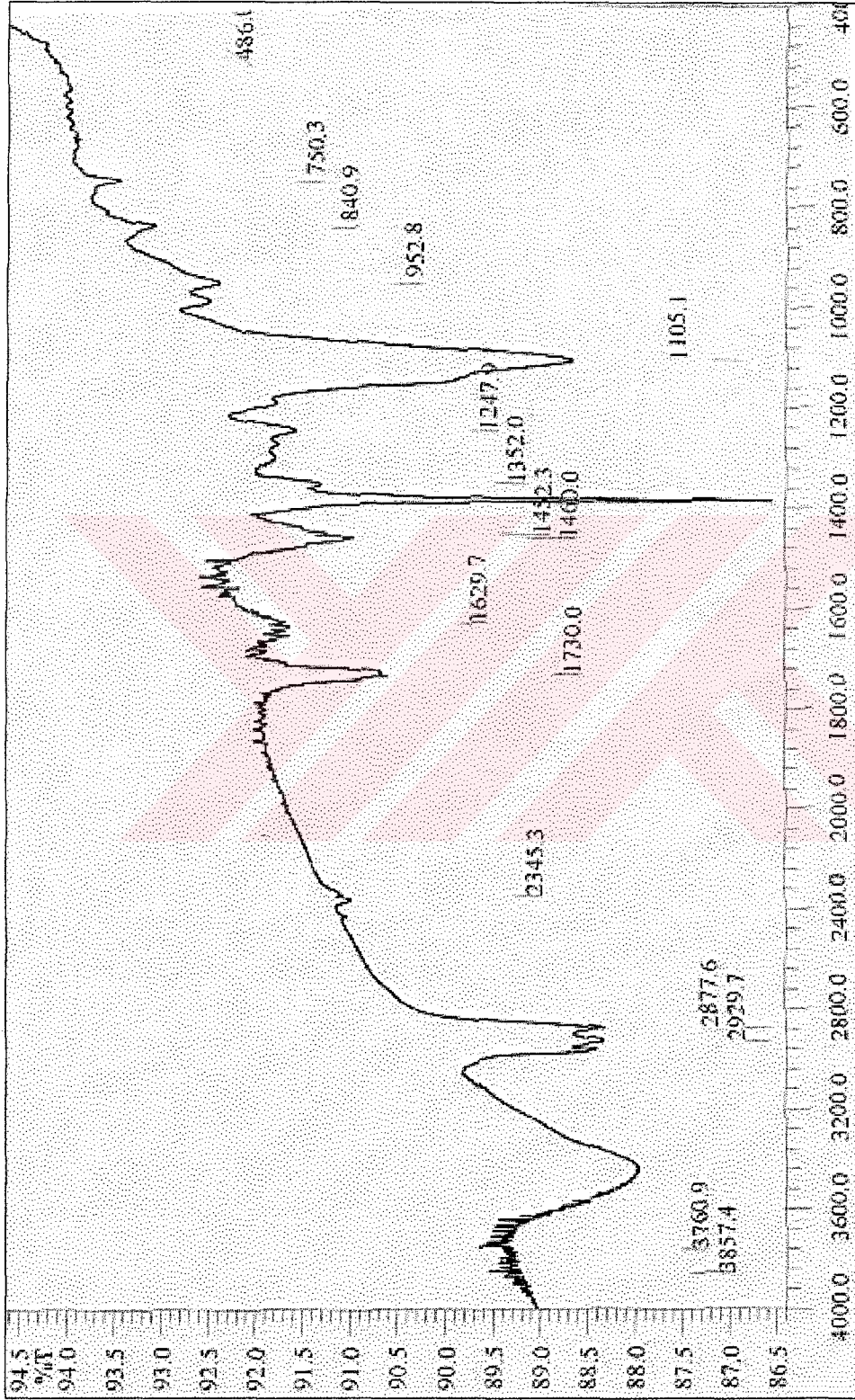
Şekil 3.35.: Tablo 3.5 Deney No 1' e ait FT-IR Spektrumu



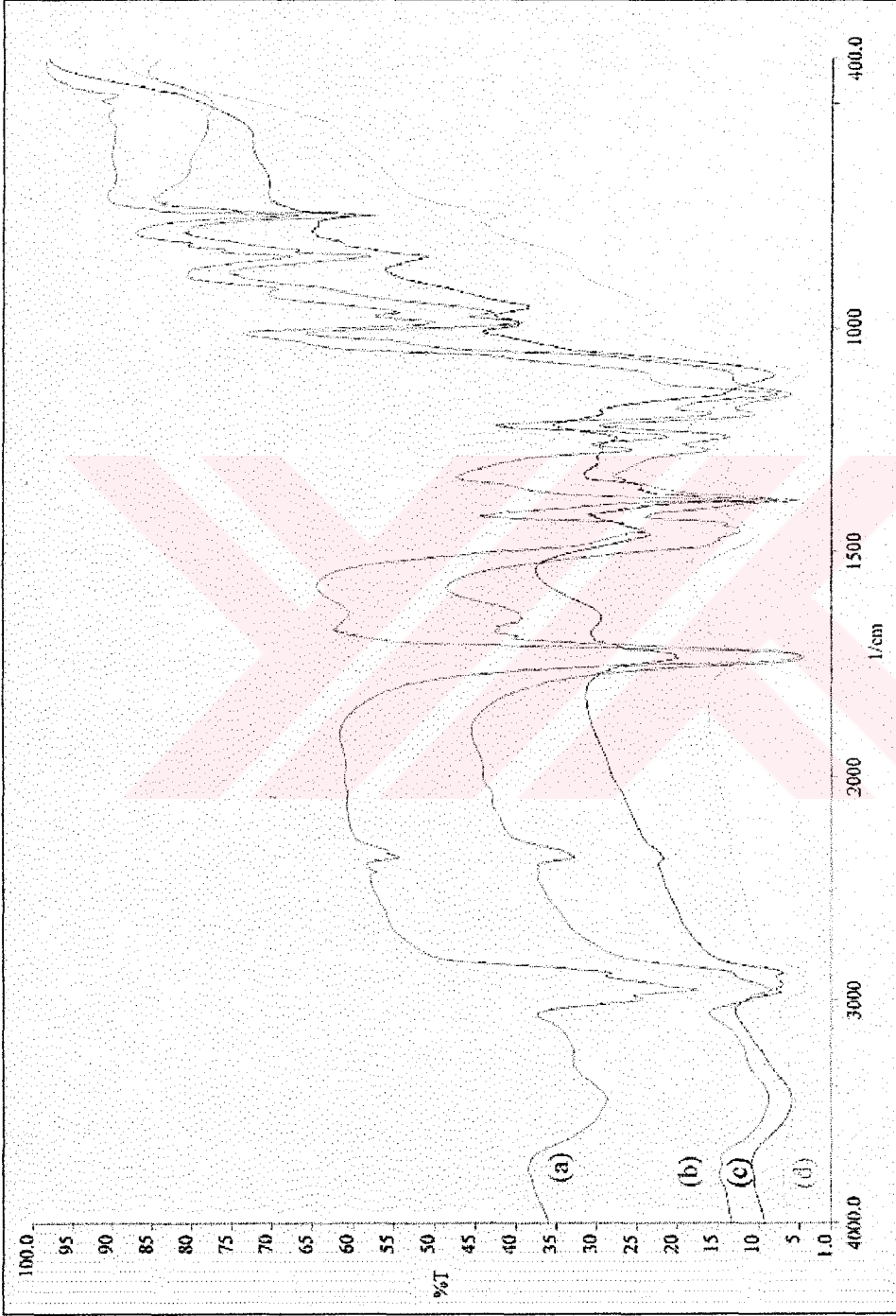
Şekil 3.36.: Tablo 3.5 Deneý No 3' e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.37.: Tablo 3.5 Deney No 4' e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.38.: Tablo 3.5 Deney No 6' ya ait FT-IR Spektrumu



Şekil 3.39.: Şekil 3.35., Şekil 3.36. Şekil 3.37., Şekil 3.38. Spektumlarının Karşılaştırılması
(a) Tablo 3.5. Deney No:4 (b) Tablo 3.5. Deney No:3 (c) Tablo 3.5. Deney No:6 (d) Tablo 3.5. Deney No:1

Tablo 3.5’de Deney No 1, Deney No 3, Deney No 4 ve Deney No 6 ile elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.35. (Tablo 3.5. Deney no 1), Şekil 3.36. (Tablo 3.5. Deney no 3), Şekil 3.37. (Tablo 3.5. Deney no 4), Şekil 3.38. (Tablo 3.5. Deney no 6) de görülen IR spektrumlarına göre:

- 1249-1242 cm^{-1} : C-O eterik bağı gerilmesini
1732 cm^{-1} : C=O bağı gerilmesini,
2950-2879 cm^{-1} : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ bağı gerilmesini
3682 cm^{-1} : -OH bağı gerilmesini göstermektedir.

Şekil 3.3.’te gözlenmeyen 1732 cm^{-1} C=O bağı gerilmesi piki MMA’ nın polimer oluşumuna katıldığını doğrular.



BÖLÜM 4 SONUÇLAR

Yapılan çalışmalarda metil metakrilatın (MMA), allil alkol 1,2-bütoksilat-blok-etoksilat (AABE) varlığında Ce(IV)/HNO₃ redoks başlatıcı çifti ile blok kopolimerizasyonu incelendi.

Sentezlenen AABE-b-PMMA blok kopolimerlerine AABE, MMA, Ce (IV), HNO₃ konsantrasyonları ve sıcaklığın etkisi irdelendi. Değişimler ilgili polimerlerin intrinsik viskoziteleri, NMR ve FTIR spektrumları belirlenerek karşılaştırıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki yargılara varıldı.

- AABE konsantrasyonu artmasıyla % dönüşüm ve polimerizasyon hızı önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir: AABE' nin artan konsantrasyonu ile ortamda daha fazla aktif merkez oluşacaktır. Daha fazla aktif merkezin oluşumu ile reaksiyon sisteminde daha fazla büyüyen makroradikal olacak ve haliyle dönüşüm ve polimerizasyon hızı artacaktır. AABE konsantrasyonu artırılmaya devam edilirse ortamdaki aktif merkez miktarının aşırı artması nedeniyle sonlanma olasılığı dolayısıyla % dönüşüm ve polimerizasyon hızı azalmıştır.

- Ce (IV) konsantrasyonunun artmasıyla % dönüşüm ve polimerizasyon hızı artmaktadır. Ce(IV)' ün yüksek konsantrasyonlarında ise % dönüşüm ve polimerizasyon hızında azalma gözlenmektedir. Bu durum Ce (IV) iyonunun yüksek konsantrasyonlarının başlama hızı ve primer radikallerin sonlanması üzerine eş zamanlı etkisi ile açıklanır.

- MMA konsantrasyonunun artması ile % dönüşüm ve polimerizasyon hızı önce artmakta MMA'nın yüksek konsantrasyonlarında ise azalmaktadır. Bunun nedeni MMA'nın artan konsantrasyonu ile zincir transferi reaksiyonlarının artmasıdır. Redoks reaksiyonuyla oluşan serbest radikal büyüyen zincir yerine ortamda fazla

bulunan MMA monomerine transfer olurken, serbest radikali üzerinde bulunduran zincirin sonlanması % dönüşüm ve polimerizasyon hızında azalmaya neden olur.

- HNO_3 'ün düşük konsantrasyonlarında % dönüşüm ve polimerizasyon hızı artarken yüksek konsantrasyonlarında azalır. Asit konsantrasyonunun artmasıyla ortamın iyonik geriliminin artışı kolloidal polimer partiküllerinin koagülasyonuna yol açar. Bu koagülasyondan dolayı birleşme ile sonlanma hızı artarken, polimerizasyon hızı azalır. Diğer yandan yüksek HNO_3 konsantrasyonlarında proton transferi ile sonlanma da olasıdır.

- Düşük sıcaklıklarda % dönüşüm ve polimerizasyon hızı artar ancak yüksek sıcaklıklarda azalır. Bu durum sıcaklık artışıyla beraber transfer ve yan reaksiyonların artmasıyla açıklanır.

KAYNAKLAR

1. HAZER, B., 1993. Polimer Teknolojisi. K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon.
2. BASAN, S., 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No:88, Sivas.
3. SAÇAK, M.,2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
4. YILDIZ, U., 1998. Makromonomerik Azo Başlatıcılarının (Makroazoinimerler) Kütle ve Emülsiyon Polimerizasyonu. K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Doktora Tezi, Trabzon.
5. BAYSAL, B., 1994. Polimer Kimyası. O.D.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara.
6. BILLMAYER, F., 1971. Textbook of Polymer Science. John Wiley&Sons,Inc. Toppan Company, New York.
7. MATSUMOTO, A., 2001. Polymerization of Multiallyl Monomers. Prog. Polym. Sci. Vol. 26, 189-257.
8. ODIAN, G.,1970. Principles of Polymerization. McGraw Hill Book Company,New York.
9. ÇAKMAK, İ., 1994. Bazı Yeni Makrobaşlatıcılar İle Değişik Yapılarda Blok Kopolimerlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Doktora Tezi, Trabzon.
10. YILDIZ, U., HAZER, B., 2000. Dispersion Redox Copolymerization of Methyl Methacrylate with Macromonomeric Azoinitiator as a Macrocrosslinker. Polymer. Vol 41, 539-544.
11. YILDIZ, U., HAZER, B.,1998. Free Radical Crosslinking Copolymerization.Gelation Behaviour of Macromonomeric Azoinitiators Versus Macrocrosslinkers. Macromol. Chem. Phys. Vol.199, 163-168.
12. YILDIZ, U., HAZER, B., CAPEK, I, 1995. Dispersion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Initiated by Poly(Oxyethylene) Macromonomeric Azoinitiators. Angew. Macromol. Chem. Vol. 231, 135-144.
13. HAZER, B. 1992. New Macromonomeric Initiators (Macroinimers), Gelation In Bulk Polymerization of Styrene with Macroinimers. Macromol. Chem. Vol. 193, 1081-1086.

14. ÇAKMAK, İ., 1995. Synthesis of Block Copolymers by Redox Macroinitiators. *Macromol. Rep. A32*, 197-206.
15. LIU, Z., BROOKS, B.W., 1999. Kinetics of Redox Polymerizations of Acrylic Acid in Inverse Dispersion and in Aqueous Solution. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 37, 313-324
16. HAZER, B., ÇAKMAK, İ., DENİZLİGİL, S., YAĞCI, Y., 1992. Preparation of Multiphase Block Copolymers by Redox Polymerization Process. *Angew. Macromol. Chem. Vol. 195*, 121-127.
17. ÇAKMAK, İ., 1994. Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by the Redox System H_2O_2 - Poly(Ethylene Oxide) with Xanthate Groups. *Eur. Polym. J. Vol.31*, 1015-1018.
18. ŞENEL, S., IŞIK B., GÜVEN, O., 1996. A Kinetic Study of Homogeneous Bulk Polymerization of Ethyl Methacrylate Initiated by Benzoyl peroxide and an N-N'-Dimethylaniline Redox Pair. *Tr. J. of Chemistry*, Vol. 20 62-68.
19. ÇAKMAK, İ., HAZER, B., YAĞCI, Y., 1991. Polymerization of Acrylamide by the Redox System Cerium (IV) with Poly(Ethyleneglycol) with Azo Groups. *Eur. Polym. J. Vol. 27*, 101-103.
20. NAGARAGAN, S., KUMARI, S.S., SRINIVASAN, K.S.V., 1997. Kinetic and Mechanistic Studies on the Block Copolymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Ce^{+4} -Polyethylene Glycol Redox System. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 33, 565-571.
21. ÇAKMAK, İ., 1994. Polymerization of Acrylonitrile by the Redox System Mn(III)-Poly(acrylamide) Possessing Terminal Carboxyl Groups. *Macromol. Chem. A31*, 85-93.
22. ÇAKMAK, İ., 1995. Preparation of Multiphase Block Copolymers by Redox Macroinitiators. *Angew. Macromol. Chem. 224*,1-8.
23. NAYAK, P.L., SAMAL, R. K., NAYAK, M.C., 1979. Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Mn(III)-Glycerol System. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 17, 1-7.
24. HAZER, B., 1991. Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers. *Macromol. Rep. A28*, 47-52.
25. ARSLAN, H., EROĞLU, M.S., HAZER, B., 2001. Ceric Ion Initiation of Methyl Methacrylate from Poly(Glycidyl Azide)-Diol. *Eur. Polym. J. Vol37*, 581-585.
26. SARAÇ, A.S., 1999. Redox Polymerization. *Prog. Polym. Sci. Vol. 24*, 1149-1204.

27. HAZER, B., 1996. Macromonomeric Initiators (macroinimers). CRC. Pres.3911-3918.
28. ATICI, G. O., AKAR, A., AYAR, Y., MECIT, O., 1999. Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization. J. Polym. Sci. Vol. 71, 1385-1395.
29. FERNANDEZ, M. D., GUZMAN, G. M., 1989. Aqueous Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Ce(IV)-Alcohol Redox Systems: Effect of Acid Concentration and Additives. J. Polym. Sci. Part A, Vol. 27, 2427-2433.
30. FERNANDEZ, M. D., GUZMAN, G. M., 1989. Aqueous Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Ce(IV)-Isopropyl Alcohol. Kinetics And Molecular Weight. J. Polym. Sci. Part A, Vol. 27, 3703-3720.
31. ARSLAN, H., HAZER, B., 1999. Ceric Ion Initiation of Methyl Methacrylate Using Polytetrahydrofuran Diol and Polyacrolactane Diol. Eur. Polym. J. Vol. 35, 1451-1455.
32. TSURUTA, T., 2001. Polimer Kimyası. Seç Yayın Dağıtım, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Kayseri’de doğdu. İlkokulu Keykubat İlkokulu’nda, ortaokul ve lise öğrenimini de Nuh Mehmet Baldöktü Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1995 yılında Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü’ne başladı. 1999 yılında bu bölümden mezun oldu. 2000 yılında Saraybahçe İlköğretim Okulu’nda göreve başladı. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans (Kimya) Programına başladı. Haziran 2001’ de Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Öğretmenliği Anabilim Dalına araştırma görevlisi olarak atandı. Halen bu görevini sürdürmektedir.

