

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TETRAHİDROFURFURİL METAKRİLATIN Ce(IV)-DMF REDOKS
SİSTEMİNDE POLİMERLEŞMESİ

Beyza UYGAN

HAZİRAN 2010

Kimya Anabilim Dalında Beyza UYGAN tarafından hazırlanan TETRAHİDROFURFURİL METAKRİLATIN Ce(IV)-DMF REDOKS SİSTEMİNDE POLİMERLEŞMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylıyorum.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylıyorum.

Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL _____
Üye (Danışman) : Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ _____
Üye : Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA _____

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

TETRAHİDROFURFURİL METAKRİLATIN Ce(IV)-DMF REDOKS SİSTEMİNDE POLİMERLEŞMESİ

UYGAN, Beyza

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Haziran 2010, 83 sayfa

Tetrahidrofurfuril metakrilat Ce(IV)-DMF redoks sisteminde farklı deneysel koşullar altında kimyasal ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elektrokimyasal yöntem kullanılarak yapılan polimerleşme çalışmalarında elde edilen yüzde dönüşüm değerleri, kimyasal yöntemle elde edilenlere göre başlangıçta hemen hemen aynı iken, süre ilerledikçe bir miktar arttığı görülmüştür. Elde edilen polimerler genel organik çözücülerde çözünmüştür. Farklı koşullarda elde edilen polimer örneklerinin viskoziteleri ölçülerek viskozite ortalama molekül kütleleri bulunmuştur. Flory eşitliği kullanılarak polimerlerin uçtan uca uzaklıkları hesaplanmıştır. Elektrokimyasal başlamanın görünen aktifleşme enerjisi 33.09 kJ/mol olarak bulunmuştur. Polimerleşmeye ortamdaki oksijenin, mor ötesi ışığının ve hücre yapısının etkisi olduğu görülmüştür. Elde edilen polimerik madde FTIR, ¹H-NMR, DSC ve TGA-FTIR ile karakterize edilmiş ve taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır. Spektroskopik ve termal çalışmalar tetrahidrofurfuril metakrilat (THFMA)'nın polimerleşmesine büyük bir çoğunlukla halka açılmasının katılmadığını, polimerleşmenin vinilik bağın açılmasıyla olduğunu göstermiştir. Camsı geçiş sıcaklığı 70°C civarında gözlenmiştir. TGA çalışmaları sonucunda elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşme ile elde edilen her iki polimer örneği içinde iki basamaklı kırılma görülmüştür. Taramalı elektron mikroskop görüntüleri ile polimerin birbirleri üzerine rastgele yığıldıkları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tetrahidrofurfuril Metakrilat, Ce(IV)-DMF redoks sistemi,
Redoks Başlama, THFMA polimerleşmesi, Ce(IV) ile Başlama

ABSTRACT

POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURFURYL METHACRYLATE IN THE Ce(IV)-DMF REDOX SYSTEM

UYGAN, Beyza

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

June 2010, 83 pages

Tetrahydrofurfuryl methacrylate was polymerized in Ce(IV)-DMF redox system chemically and electrochemically under different experimental conditions. Percent conversion values obtained by electrochemical method was as the same as at the chemical method at the beginning but as the time elapsed it was observed that the values obtained by electrochemical was higher than those of chemical method. The polymers obtained dissolve in common organic solvents. The viscosity molecular weights of polymers were evaluated by measuring the viscosities of polymers obtained under different conditions. End to end distance of the polymers were calculated by using Flory equation. The apparent activation energy of the polymers obtained by chemical method was 33.09 kJ/mol. It was observed that oxygen, UV light and the shape of cell structure affect the polymerization. The polymers obtained were characterized by FTIR, ¹H-NMR, DSC and TGA-FTIR, SEM pictures were taken. Spectroscopic and thermal analysis showed that polymerization proceeds through vinylic bonds generally, not ring opening. Glassy temperature was observed at about 70°C. At the end of TGA analysis, two stage degradation was observed for both polymers obtained by chemical and electrochemical polymerization. It was also observed by SEM pictures that polymers were accumulated each other randomly.

Key words: Tetrahydrofurfuryl Methacrylate, Ce(IV)-DMF redox system,
Redox Initiation, Polymerization of THFMA, Initiation by Ce(IV)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım ve tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımını esirgemeyip büyük destek olan hocam, Sayın Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ' ye, çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma ve tez çalışmalarımın süresince yanımda olup her konuda büyük destek olan arkadaşım Eda GÜMÜŞ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmama olumlu eleştirileri ile katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL' a ve Sayın Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA' ya teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her aşamasında olduğu gibi çalışmalarım sırasında da bana her türlü desteği veren aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tetrahidrofurfuril Metakrilat.....	1
1.2. Redoks Polimerleşmesi	2
1.2.1. Redoks Başlama	2
1.2.1.1. Ce(IV) ile Başlama.....	4
1.2.1.1.1. Ce(IV), DMF Varlığında Başlama.....	6
1.3. Polimerlerin Mol Kütlesi	8
1.3.1. Viskozite Ortalama Mol Kütlesi	9
1.3.1.1. Viskozite Yöntemi	10
1.3.1.2. İntrinsik Viskozite-Mol Kütlesi ve Uçtan Uca Uzaklık.....	13
1.4. THFMA' nın Polimerleşmesi.....	14
1.5. Çalışmanın Amacı	20
2. MATERYAL VE YÖNTEM	21
2.1. Kimyasallar	21
2.1.1. Monomer	21
2.1.2. Çözücüler	21
2.1.3. Elektrolit.....	21
2.1.4. Başlatıcı.....	21
2.2. Elektroliz Hücresi.....	22
2.3. FTIR Ölçümleri	22
2.4. Termogravimetrik Analiz.....	22
2.5. ¹ H-NMR Ölçümleri	22
2.6. UV-Vis Çalışması	23

2.7. DSC Ölçümleri.....	23
2.8. Viskozite Ölçümleri	23
2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı Spektrometresi.....	23
2.10. Polimerleşme.....	23
2.10.1. Elektrokimyasal Polimerleşme.....	24
2.10.2. Kimyasal Polimerleşme	24
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	25
3.1. Elektrokimyasal polimerleşme.....	25
3.1.1. Deneysel Parametreler	25
3.1.1.1. Polimerleşme süresinin etkisi.....	26
3.1.1.2. Gerilim şiddetinin etkisi.....	28
3.1.1.3. Monomer derişiminin etkisi	30
3.1.1.4. H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi	32
3.1.1.5. Başlatıcı derişiminin etkisi.....	35
3.1.1.6. Sıcaklığın etkisi.....	37
3.1.1.7. Çözücüde bulunan DMF nin etkisi	41
3.1.1.8. N ₂ (g) Etkisi.....	42
3.1.1.9. Hücre yapısının etkisi.....	43
3.1.1.10. Post polimerleşme	45
3.2. Kimyasal polimerleşme.....	46
3.2.1. Deneysel parametreler.....	46
3.2.1.1. Polimerleşme süresinin etkisi.....	47
3.2.1.2. Çözücüde bulunan DMF' nin etkisi	49
3.2.1.3. Işığın etkisi	51
3.2.1.4. N ₂ (g) etkisi	52
3.2.1.5. Hücre yapısının etkisi.....	52
3.3. Kinetik Çalışma.....	53
3.4. FTIR Analizi	61
3.5. ¹ H-NMR Çalışması	64
3.6. DSC Çalışması	67
3.7. TGA-FTIR Çalışması.....	68
3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı Spektrometresi (EDS)...	72
4. SONUÇLAR	77

KAYNAKLAR.....	79
-----------------------	-----------

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. THFMA'nın Fiziksel Özellikleri.....	1
3.1. Elektrokimyasal polimerleşmede kullanılan anot ve katot çözeltileri.....	25
3.2. Polimerleşme süresinin etkisi, anot ve katot çözeltileri.....	26
3.3. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine polimerleşme süresinin etkisi, [η] ve R değerleri.....	27
3.4. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine uygulanan gerilimin etkisi, [η] ve R değerleri.....	29
3.5. Monomer derişiminin etkisi, anot ve katot çözeltileri.....	30
3.6. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine monomer derişiminin etkisi, [η] ve R değerleri	31
3.7. H_2SO_4 derişiminin etkisi, anot ve katot çözeltileri.....	33
3.8. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine H_2SO_4 derişiminin etkisi [η] ve R değerleri.....	34
3.9. Başlatıcı derişiminin etkisi, anot ve katot çözeltileri.....	35
3.10. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine başlatıcı derişiminin etkisi [η] ve R değerleri	36
3.11. Polimerin % dönüşümüne sıcaklığın etkisi.....	37
3.12. Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k değerleri.....	38
3.13. Değişik sıcaklıklarda 5 saat polimerleşme ile elde edilen polimerlerin 30°C' daki viskozite ortalama molekül kütleleri, [η] ve R değerleri.....	39
3.14. Çözücüde bulunan DMF'nin etkisi, anot ve katot çözeltileri.....	41
3.15. Polimerin % dönüşümüne DMF yüzdesinin etkisi.....	41
3.16. Polimerin % dönüşümüne N_2 (g) ortamının etkisi.....	43
3.17. Hücre yapısının polimerin % dönüşümüne etkisi.....	44
3.18. Post polimerleşmenin polimerin % dönüşümüne etkisi.....	45
3.19. Kimyasal polimerleşmede kullanılan sağ ve sol taraf çözeltileri.....	46
3.20. Kimyasal polimerleşme süresinin etkisi, sol ve sağ taraf çözeltileri.....	47
3.21. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine polimerleşme süresinin etkisi [η] ve R değerleri.....	48

3.22. Çözücüde bulunan DMF'nin etkisi, anot ve katot çözeltileri.....	49
3.23. Polimerin % dönüşümüne DMF yüzdesinin etkisi.....	50
3.24. Işığın kimyasal polimerleşmeye etkisi.....	51
3.25. Kimyasal polimerleşmeye N _{2(g)} etkisi.....	52
3.26. Hücre yapısının kimyasal polimerleşmeye etkisi.....	53
3.27. Kinetik çalışma değerleri.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Polimerin % dönüşümüne ve Mv' sine polimerleşme süresinin etkisi.....	28
3.2. Polimerin % dönüşümüne ve Mv' sine uygulanan gerilimin etkisi.....	29
3.3. Polimerin % dönüşümüne ve Mv' sine monomer derişiminin etkisi.....	32
3.4. Polimerin % dönüşümüne ve Mv' sine H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi.....	34
3.5. Polimerin % dönüşümüne ve Mv' sine başlatıcı derişiminin etkisi.....	36
3.6. Polimerin % dönüşümüne sıcaklığın etkisi.....	38
3.7. Arrhenius denklemi, lnk – 1/T grafiği.....	39
3.8. Değişik sıcaklıklarda 5 saat polimerleşme ile elde edilen polimerlerin 30°C' daki viskozite ortalama moleköl kütleleri.....	40
3.9. Polimerin % dönüşümüne DMF yüzdesinin etkisi.....	42
3.10. Hücre yapısının polimerin % dönüşümüne etkisi.....	44
3.11. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntem ile elde edilen polimerin % dönüşümüne ve Mv' sine polimerleşme süresinin etkisi.....	48
3.12. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerin % dönüşümüne DMF yüzdesinin etkisi.....	50
3.13. Kinetik çalışma, deney no 1.....	56
3.14. Kinetik çalışma, deney no 2.....	57
3.15. Kinetik çalışma, deney no 3.....	57
3.16. Kinetik çalışma, deney no 4.....	57
3.17. Kinetik çalışma, deney no 5.....	58
3.18. Kinetik çalışma, deney no 6.....	58
3.19. Kinetik çalışma, deney no 7.....	58
3.20. DMF derişiminin tepkime hızına etkisi.....	59
3.21. THFMA derişiminin tepkime hızına etkisi.....	59
3.22. Ce(IV) ^{1/2} derişiminin tepkime hızına etkisi.....	60
3.23. THFMA' nın FTIR spektrumu.....	61
3.24. 25°C, 2 V ve 3 saat polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın FTIR spektrumu.....	62

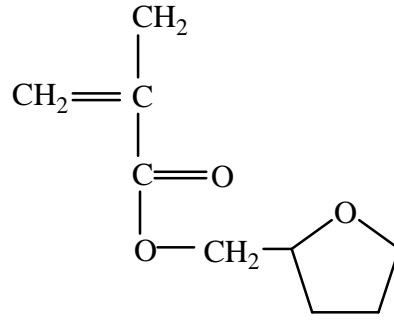
3.25. 25°C, 2 V ve 8 saat polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın FTIR spektrumu.....	62
3.26. 35°C, 2 V ve 1 saat polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın FTIR spektrumu.....	63
3.27. 25°C' da 4 saat kimyasal polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın FTIR spektrumu.....	63
3.28. THFMA' nın ¹ H-NMR spektrumu.....	64
3.29 THFMA' da önerilen ¹ H-NMR sinyalleri.....	65
3.30. Elektrokimyasal olarak elde edilen PTHFMA örneğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	65
3.31. Kimyasal olarak elde edilen PTHFMA örneğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	66
3.32. 25°C' da, 4 saat kimyasal polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın DSC termogramı (1. ısıtma).....	67
3.33. 25°C' da, 4 saat kimyasal polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın DSC termogramı (2. ısıtma).....	67
3.34. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın TGA termogramı.....	68
3.35. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın 355°C' daki FTIR spektrumu.....	69
3.36. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın 770°C' daki FTIR spektrumu.....	69
3.37. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın TGA termogramı.....	70
3.38. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın 367°C' daki FTIR spektrumu.....	71
3.39. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın 759°C' daki FTIR spektrumu.....	71
3.40. 25°C' da 2V gerilim uygulanarak 8 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 700 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	72
3.41. 25°C' da 2V gerilim uygulanarak 8 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 2500 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	73

3.42. 25°C'da 2V gerilim uygulanarak 8 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 5000 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	73
3.43. 25°C'da 8 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 700 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	74
3.44. 25°C'da 8 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 3500 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	74
3.45. 25°C'da 8 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 5000 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	75
3.46. 25°C'da 2V gerilim uygulanarak 8 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin EDS spektrumu.....	75
3.47. 25°C'da 8 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin EDS spektrumu.....	76

1. GİRİŞ

1.1. Tetrahidrofurfuril Metakrilat

Tetrahidrofurfuril metakrilat, THFMA ($C_9H_{14}O_3$, MA: 170.21 g/mol), düşük viskoziteli, üzerinde heterosiklik tetrahidrofuran halkası bulunan monofonksiyonel, polar, havasız ortamlarda yapıştırma hızlandırıcısı olarak kullanılması için çalışmalar yapılan vinilik bir monomerdır.



THFMA, renksiz, berrak, kendine özgü bir kokusu olan zehirli ve alev alıcı bir kimyasaldır. Üreticisi tarafından raf ömrü sırasında güneş ışığından ve ortamın sıcaklığından etkilenip fotokimyasal ya da termal polimerleşmesini engellemek amacıyla şişe içerisine monoetil eter hidrokinon ilavesi yapılmıştır. Çizelge 1.1' de bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. THFMA'nın Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değer
Normal Kaynama Noktası (°C)	178.0
Kırıcılık indisi (n_D^{20})	1.458
Yoğunluk, (20°C)	1.044 g/mL

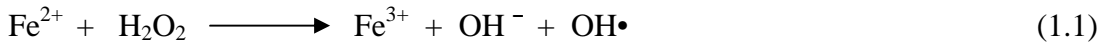
1.2. Redoks Polimerleşmesi

Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri (redoks tep.) polimerleşmeyi başlatmak için radikal üretme yöntemlerinden biridir. Bu tip başlamaya redoks başlama, redoks katalizleme ya da redoks aktivasyon da denmektedir. Redoks başlamanın diğer başlama tepkimelerine göre en önemli avantajı (redoks sistemine bağlı olarak) geniş bir sıcaklık aralığında oldukça hızlı olmasındandır. Bu özellik redoks polimerleşmeye, termal polimerleşme tepkimelerinde olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda değil düşük sıcaklıklarda da (0°C ya da daha düşük) çalışılması olanağını tanımaktadır. Redoks tepkimeleri termal olabileceği gibi fotokimyasal da olabilmekte ve tepkimeler organik sistemlerde olabileceği gibi anorganik de olabilmektedir. Bazı redoks sistemlerinde yükseltgeyici ile indirgen madde arasındaki elektron transferi direk olabileceği gibi, önce indirgen madde ile yükseltgeyici arasında oluşan kompleks yapı daha sonra da bu kompleks yapıdan yük transferi ile monomere elektron aktarımı şekliyle de olabilmektedir.

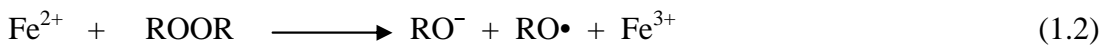
1.2.1. Redoks Başlama

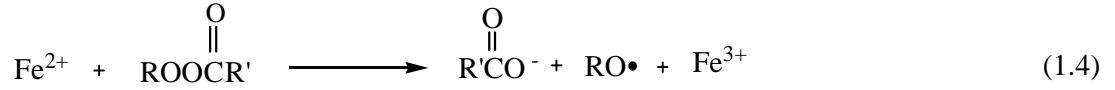
- Peroksitler

Peroksitler indirgenen madde ile birlikte kullanılan redoks başlatıcılardandır. Hidrojen peroksit ile ferröz iyonu arasındaki sulu ortamdaki tepkime;



Ferröz iyonu aynı zamanda organik peroksitlerinde içinde bozunma tepkimelerinde kullanılmaktadır.

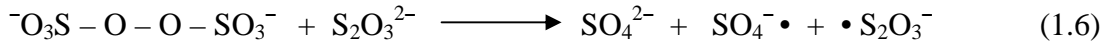
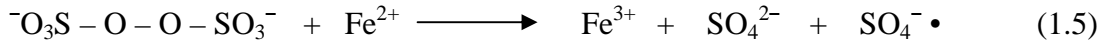




Ferröz iyonu yerine Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} ve Cu^+ iyonları da aynı amaçla benzer sistemlerde kullanılmaktadır. Sistemlerin çoğu sulu ya da emülsiyon şeklindedir.

- Anorganik indirgen ve yükseltgenler

Anorganik indirgen ve yükseltgen maddeler radikal üreten maddeler olarak polimerleşme tepkimelerinde kullanılmaktadır.



Diğer redoks sistemleri için ise indirgen madde olarak HSO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ve yükseltgen madde olarak da Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , ClO_3^- , H_2O_2 birlikte kullanıldığı sistemler sayılabilir.

- Organik, anorganik redoks çiftleri

Organik-anorganik redoks çiftleri radikalik polimerleşmeyi başlatabilir. Genellikle organik maddenin yükseltgenmesi ile sonuçlanan tepkimede oluşan radikal tepkimeyi başlatabilmektedir. Örneğin, aşağıdaki tepkimede de verildiği gibi, Ce^{4+} iyonu ile alkol arasındaki tepkime sonunda alkol oksitlenmekte, radikal oluşmaktadır.



Yukarıda verilen tepkime V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{3+} ile de gerçekleşmektedir.

- Monomerin kendisi

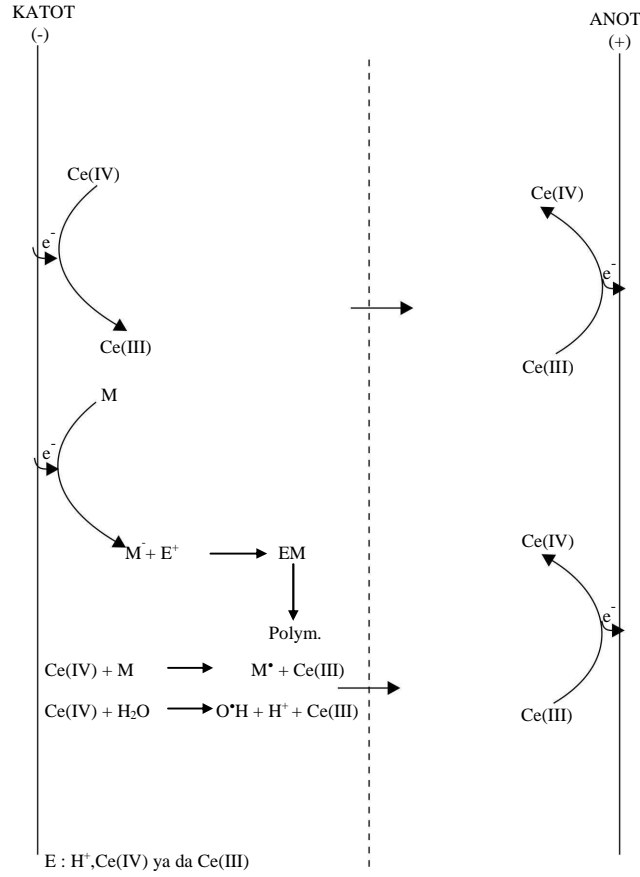
Monomerin kendisinin de redoks tepkimesinde rol oynadığı sistemler bulunmaktadır. Akrilamit ile tiyosülfat, metakrilik asit ve N-N dimetil anilin ile metil metakrilatın birlikte kullanıldığı sistemler bu tip redoks tepkimelerine örnek olarak verilebilmektedir.

1.2.1.1. Ce(IV) ile Başlama

Ce(IV) iyonu bir çok organik kimyasalın yükseltgenmesinde indirgen maddeler ile birlikte kullanılmıştır. İndirgen maddeler genellikle alkoller, aldehytler, asit ve aminlerdir. Vinilik tip monomerlerin oksidasyon tepkimelerinde kullanılan seryum bileşiklerinin tepkime hızları, serik perklorat > serik nitrat > serik sülfat olacak şeklindedir. Serik iyonu sulu çözeltilerde ortamdaki artan iyon derişimi ve iyonik şiddete bağlı olarak, sülfat, nitrat ve hidroksit anyonları ile CeX_4 kompleksi yapar ve polimerleşme hızının da düşmesine sebep olur. Serik iyonu ile yapılan polimerleşme çalışmaları, başlama basamağında hem Ce (IV) iyonunun hem de tepkime ortamında üretilen birincil radikalın etkili olduğu, sonlanma basamağında ise radikalleri taşıyan zincirlerin serik iyonu ile tepkimesi ile ya da radikal birleşmesi ile sonlandığını göstermiştir. (1)

- İndirgen maddenin su olarak kullanıldığı sistemlerde, monomer ile Ce(IV) arasındaki tepkime ile ya da Ce(IV) ile su arasındaki tepkime ile tepkime ortamında

üretilen radikaller polimerleşmeyi başlatmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme mekanizması aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.1. Ce(IV) ile elektrokimyasal başlama

Yukarıda verilen şemadan da görüldüğü üzere Ce (IV) iyonunun elektrokimyasal olarak üretildiği sistemlerde, katot yüzeyinde Ce (IV) iyonu Ce (III) iyonuna indirgenmekte, hücrenin taraflarını ayıran gözenekli camdan geçerek anot tarafına göç etmekte, anot yüzeyinde elektron kaybederek tekrar Ce (IV) iyonu haline yükseltgenmekte ve difüzyonla tekrar hücrenin katot tarafına geçmektedir. Polimerleşme, monomerin Ce (IV) iyonu ile tepkimesinden ya da Ce (IV) iyonu ile su arasındaki tepkime sonrasında ortaya çıkan hidroksil radikali ile monomer arasındaki tepkimeyle başlamakta ve ilerlemektedir. Ce (IV) iyonu elektrot yüzeyinde Ce (III) iyonuna indirgenip anota göçü sırasında elektrot yüzeyinden

uzaklaştığından, yüzey polimerleşme sırasında temiz kalmakta dolayısıyla da bu tip polimerleşme yöntemi ile kısa sürede daha yüksek dönüşüm değerlerine ulaşılmaktadır. Katot yüzeyinde açığa çıkan hidronyum iyonu ise hidrojen gazı olarak yüzeyden ayrılmaktadır. ($2\text{H}^+(\text{suda}) + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$)

- İndirgen olarak organik maddeler kullanıldığında ise, Ce (IV) iyonu daha başlarda kompleks oluşturmaktadır.



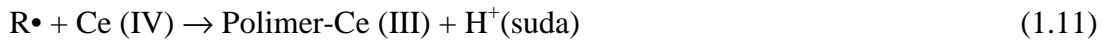
Daha sonra bu kompleks yapı ortama indirgen maddenin radikalini vermektedir. (Örneğin metil alkolün indirgen madde olarak kullanıldığı sistemlerde, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ ortama verilir.)



Polimerleşmenin ilerleme basamaklarında radikal yapı önüne monomer katarak büyümektedir.



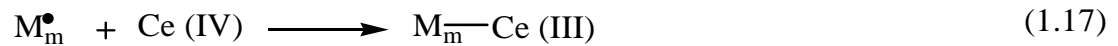
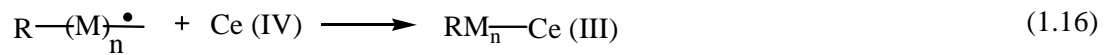
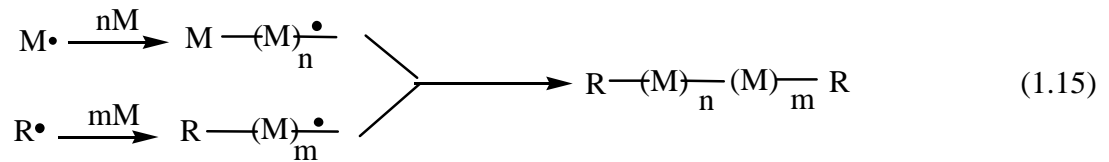
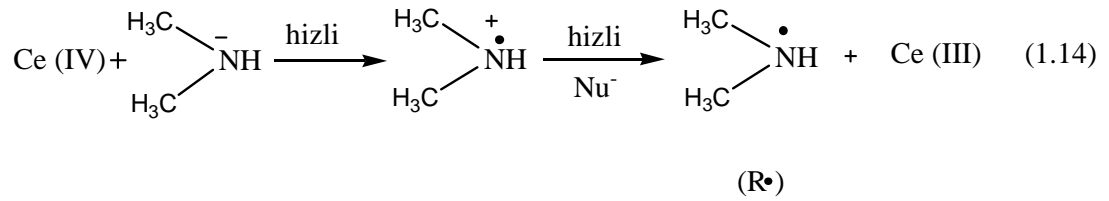
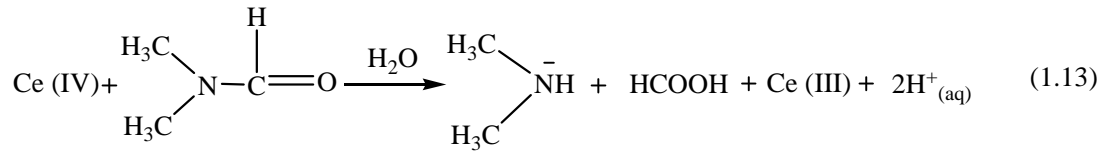
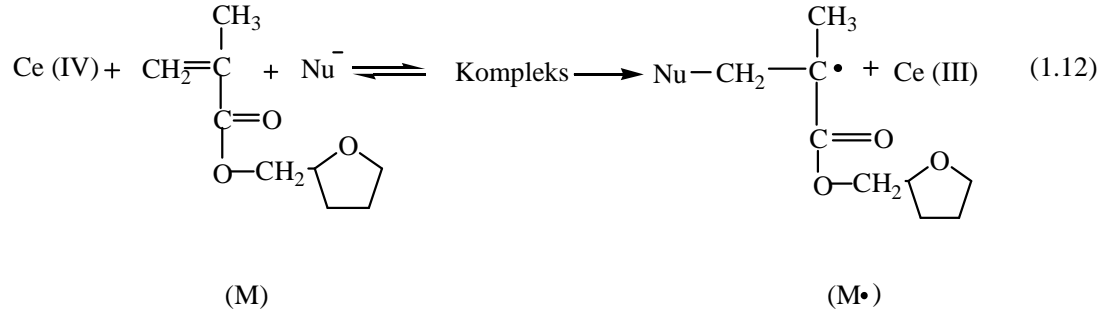
Polimerleşme ilerlerken aynı zamanda ortamda Ce (IV) iyonu ile de tepkimeye girebilmekte ve polimerleşmenin durmasına sebep olabilmektedir.



1.2.1.1.1. Ce(IV), DMF Varlığında Başlama

Dimetil formamid'in (DMF) indirgen olarak kullanıldığı sistemlerde, yukarıda da verildiği üzere Ce (IV) iyonu sulu ortamda DMF ile kompleks yapmakta ve kompleks yapının bozulmasıyla (H atom koparılmasıyla) DMF üzerinde radikal

oluşmaktadır. Bu radikal yapı daha sonra tepkimeye girerek polimerleşmeyi sağlamaktadır.



Yukarıdaki tepkimelerde de verildiği üzere, yapılan çalışmalar, -C-NH grubunun amin ve aldehit grubuna hidrolize olduğu, hidroliz ürünlerinin Ce(IV) iyonu ile tepkimeye girdiğini ve ortama formik asit verdiğini göstermiştir. Formik asit redoks çifti olarak davranmakta ve ortamda serbest radikallerin çıkmasına sebep olmaktadır.

Monomer ve çözücü ilişkisi (özellikle polar çözücüler) radikallerin ortaya çıkmasına, ara ürün olan kompleksin ve vinil grubunun reaktifliğinin artmasına sebep olmaktadır. DMF derişiminin artmasıyla monomer çözünlüğü ve DMF'nin oksidasyonu ile üretilen serbest radikaller artmakta, sonuçta da polimerleşme veriminin artmasına sebep olmaktadır. (2)

1.3. Polimerlerin Mol Kütlesi

Polimerleşme tepkimelerinde tümüyle aynı sayıda tekrarlanan birimlerin oluşturduğu homojen bir örnek elde etmek hemen hemen imkansızdır. Polimerler çeşitli zincir uzunluğunda moleküllerden oluştuıkları için heterojenlerdir. Bundan dolayı zincir uzunluğunun ve molekül kütlesinin bir dağılımı söz konusudur. Molekül kütlesi için tek bir değer verilemez, ortalama molekül kütlesi değerinden söz edilebilir. Polimerler için çeşitli ortalama molekül kütleleri tanımlanabilir. Polimerlerin mol kütlesinin büyüklüğü, polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir özelliktir. Genelde, mol kütleleri 5×10^3 - 10×10^3 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılamaz. Polimerler uçucu olmadıkları, her zaman iyi çözünmedikleri ve iri moleküllü oldukları için basit bir işlemle ya da yöntemle mol kütleleri bulunamaz. Hangi mol kütlesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin, yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır. Polimer zincirleri, iri yapıları, zincirler arası ikincil etkileşim kuvvetleri ve zincir dolaşmaları nedeniyle birbirlerine küçük moleküllerde daha sıkı tutunurlar. Çözücü moleküllerinin böyle bir örgü yapı içerisine girerek zincirleri birbirinden ayırması ve çözelti içine çekmesi her zaman kolay değildir. Çözünme genelde iki aşamalıdır. Önce çözücü molekülleri örgü yapı içerisine difüzlenerak onu şişirir ve sistem jel görüntüsü alır, ikinci aşamada ise jel çözelti içerisine dağılır. (3)

Polimerlerin mol kütleleri, polimer çözeltilerinin özelliği uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Mol kütlesi bulmak için kullanılan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltilisinin hangi özelliğiyle ilgili ise, mol kütlesi türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Polimerlerde mol kütleleri ve bulunma yöntemleri için kısaca

a) Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)

Sayısal özellikler

Buhar basıncı düşmesi

Kaynama noktası yükselmesi

Donma noktası alçalması

Ozmotik basınç

Son grup analizleri

b) Kütlece ortalama mol kütlesi (M_w)

Işık saçılması

c) Viskozite ortalama mol kütlesi (M_v)

Viskozite

d) Z ortalama mol kütlesi (M_z)

Sedimentasyon dengesi

Sedimentasyon hızı

şeklinde dört ayrı mol kütlesi ve her biri için farklı yöntem tanımlaması yapılabilir.

1.3.1. Viskozite Ortalama Mol Kütlesi

Viskozite ortalama mol kütlesinin tanımı;

$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (1.18)$$

bağıntısına eşittir. Bağıntıdaki a zincir şekline göre değişen bir sabittir, N toplam zincir sayısı, M ise mol kütlesidir. M_v 'nin sayısal büyüklüğü M_n ve M_w arasında

düşer, M_w 'ye daha yakındır. Sabit olan a 'nın değeri 1 olursa $M_v = M_w$ eşitliği sağlanır

1.3.1.1. Viskozite Yöntemi

Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri direncin ölçüsüdür. Viskozite değerleri büyüdükçe sıvıların akmaya karşı direnci yani viskozluğu artar. Sıvıların ve çözeltilerin bir tüp içindeki akış hızı Poiseuille tarafından,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l} \quad (1.19)$$

ilişkisiyle sıvının viskozitesine (η) bağlı olarak verilmiştir. Bağlantıda r , ölçümlerde kullanılan tüpün yarıçapını, l tüp boyutunu, Δp viskozimetre alt çizgisi ve akıştaki sıvının yüzeyi arasındaki hidrostatik basınç farkını gösterir.

Sıvıların viskozitesi farklı yöntemlerle bulunabilir. Sıvı ya da çözeltilerin bir tüpten akıtılması yönteminde genelde bir parçası kılcal borudan yapılmış viskozimetre adı verilen aletler kullanılır. Viskozimetrenin kılcal kısmından belli hacimdeki sıvı akıtılır ve akış süresi belirlenir. Bu amaçla kullanılacak viskozimetreler Ostwald ve Ubbelohde viskozimetreleridir.

Ostwald viskozimetresi biri kılcal olmak üzere iki kolludur. İki koldaki sıvı seviyeleri farkı kılcaldan akan sıvının akış hızını etkiler. Akış sırasında bu yükseklik devamlı değişeceğinden, sıvının yaptığı hidrostatik basınç da değişir. Bu bakımdan bu tip viskozimetre ile yapılacak ölçümlerde, viskozimetreye her zaman aynı miktar sıvı koyarak hidrostatik basıncın birbirine yakın olması sağlanır.

Ubbelohde viskozimetresi kullanım açısından daha pratiktir. Viskozimetre 3 kolludur. Sıvının akış sırasında kılcalın ucu (alt kısımda) havaya açıktır, hidrostatik basınç değişmez ve her zaman aynı miktarda sıvı koyma zorunluluğu yoktur.

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri, polimer, çözücü türü, polimerin mol kütlesi, derişim ve sıcaklıktan etkilenir. Bu bakımdan ölçümler iyi kontrol edilen sabit sıcaklık banyosunda yapılmalıdır.

Poiseuille eşitliği çözücü ve polimer çözeltisi için ayrı ayrı yazılırsa;

$$\eta = \frac{\Pi r^4 \Delta p t}{8 l V} \quad \text{çözeltili} \quad (1.20)$$

$$\eta_0 = \frac{\Pi r^4 \Delta p_0 t}{8 l V} \quad \text{çözücü} \quad (1.21)$$

Yeterince seyreltik polimer çözeltilerinde, çözeltili ve çözücü yoğunluklarının birbirine yakın olduğu varsayıp $\Delta p = \Delta p_0$ alınarak yukarıda verilen iki bağıntı oranlandığında ;

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (1.22)$$

şeklinde polimer çözeltisi ve çözücü viskozitesi arasındaki ilişkiyi gösteren bağıl viskozite değerine (η_r) geçilir. Ölçümlerde aynı viskozimetre kullanıldığından viskozite karakteristikleri olan r , l , V değerleri değişmez.

Polimer çözeltisinin viskozimetredeki akış süresi (t), aynı hacimdeki çözücüsünün akış süresinden (t_0) her zaman büyüktür. Dolayısıyla, η_r 'nin değeri her zaman 1 den

büyük olacaktır. Bağlı viskozite yerine bağlı viskoziteden 1 sayısı çıkarılarak elde edilen spesifik viskoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha uygundur. Spesifik viskozite, çözünen moleküllerin etkisiyle çözücünün viskozitesindeki kısmi artışı vurgular.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (1.23)$$

Spesifik viskozite, çözelti derişiminden etkilenir ve derişimle değişimi Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k'[\eta]^2c^2 + \dots \quad (1.24)$$

Seyreltik polimer çözeltileri için Huggins ve Kraemer bağıntuları yeniden, üçüncü ve daha yüksek kuvvetten derişimler yok sayılarak,

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c \quad \text{Huggins eşitliği} \quad (1.25)$$

$$\ln\eta_r/c = [\eta] + k''[\eta]^2c \quad \text{Kraemer eşitliği} \quad (1.26)$$

şeklinde düzenlenebilir. Eşitlikte, c, polimer çözeltilisinin derişimi ve k' genellikle 0.35-0.40 arası değişen Huggins sabiti, k'' ise Kraemer sabitidir. η_{sp}/c oranı indirgenmiş spesifik viskozite, indirgenmiş viskozite sayısı ya da viskozite sayısı olarak isimlendirilir. Kraemer denkleminde bağlı viskozitenin logaritmasının derişime oranı inherent viskozite yada logaritmik viskozite sayısı olarak adlandırılır. Eşitliklerde yer alan $[\eta]$, intrinsik viskozite ya da limit viskozite sayısı olarak bilinir. İntersik viskozite c=0'a yapılan ekstrapolasyonla bulunduğu için kuramsal bir viskozite türüdür. Bu anlamda intrinsik viskozite, moleküller arası etkileşimlerin gözlenmediği polimer çözeltilerinde (sonsuz seyreltik), polimer moleküllerinin çözücü viskozitesini artırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir. Çözeltideki polimer derişimi azaldıkça, η_{sp}/c oranı küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde $[\eta]$ değerine ulaşır. Verilen viskozite türlerinden hiçbirisi gerçek viskozite birimi olan

poise (g/cm s) türünden değildir. Bağlı viskozite ve spesifik viskozite birimsiz, indirgenmiş viskozite ve intrinsik viskozite dL/g gibi birimler alır.

1.3.1.2. İntrensik Viskozite-Mol Kütle ve Uçtan Uca Uzaklık

Polimer çözeltilerinin intrinsik viskozitesi ile polimerin mol kütle Mark-Houwink eşitliği olarak bilinen aşağıdaki ilişkiyle birbirine bağlanmıştır.

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (1.27)$$

Mark-Houwink sabitleri olan K ve α polimer çözücü sistemine göre değişir. Eşitliğin logaritması alınır ;

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log [M]_v \quad (1.28)$$

elde edilir. Bu bağıntı kullanılarak $\log [\eta]$ ve $\log [M]_v$ değerleri ile bir grafik çizilerek α ve K değerleri bulunabilir. Bu şekilde intrinsik viskozite değeri bulunan bir polimer molekülünün molekül kütle hesaplanabilir.

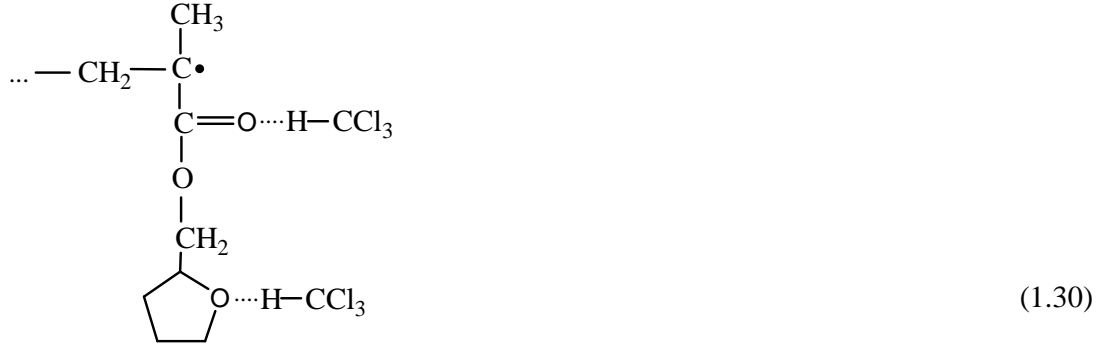
Molekül kütlelerinin hesaplanabilmesinin yanısıra, intrinsik viskozite ölçümleri çözelti içinde zincirlerin boyutları hakkında da bilgi verebilir. Kare ortalama uçtan uca uzaklık intrinsik viskoziteye aşağıda verilen eşitlik ile bağlıdır. (4)

$$\langle R^2 \rangle = \left(\frac{M [\eta]}{\Phi} \right)^{2/3} \quad (1.29)$$

Eşitlikte verilen Φ , Flory sabiti de denilen universal sabittir ve yaklaşık değeri $2.1 \pm 0.2 \times 10^{21} \text{ dL mol}^{-1} \text{ cm}^{-3}$, tür.

1.4. THFMA' nın Polimerleşmesi

Literatürde THFMA' nın homopolimerleşmesi ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Zafar ve arkadaşları ester değişimi ile hazırladıkları ve vakum altında distilledikleri THFMA' yı, farklı çözücüler kullanarak çözelti polimerleşmesi ve kütle polimerleşmesi yöntemi ile N,N-Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı kullanarak 60°C' da polimerleştirmişlerdir. Polimerleşme hızını vakum altında dilatometre ile takip etmişler ve kullandıkları çözücülere göre tepkimenin en yavaş kloroform, en hızlı ise 1,2-dimetil etilenftalat içinde olduğunu bulmuşlardır. Kütle polimerleşme hızının, çözelti polimerleşme hızlarından daha büyük olduğunu ve farklı başlatıcı derişimlerinde yapılan kütle polimerleşmesi hız çalışmalarında, polimerleşme hızının monomere 1. dereceden, başlatıcıya göre ise (1/2). dereceden bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Polimerleşmenin ilerleme basamağında çözücünün etkisi olabileceğini ileri sürmüşler ve kloroform içinde elde edilen ilerleme hız değerinin yavaş olmasını, monomer üzerindeki heteroatom olan oksijen atomları ile kloroform arasında oluşabilecek H-bağı ile açıklamışlardır. Çözücüde bulunan H-bağının, çifte bağın elektronegatifliğini değiştirdiğini, sonucunda da polimer radikalinin yaşam süresinin değişebileceğini öne sürmüşlerdir. (5)

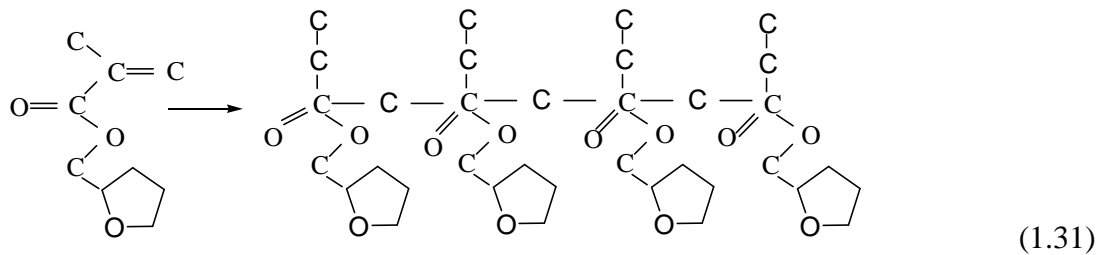


Aynı çalışmada polimerleşme sonlanma basamağının viskozite kontrollü olduğunu, tetrahidrofurfuril halkasının ve ester grubunun sonlanma mekanizmasına etki etmediğini rapor etmişlerdir.

Başka bir çalışmalarında ise aynı yazarlar, elde ettikleri polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıklarını farklı çözücülerde (12 çözücü) ve değişik sıcaklıklarda

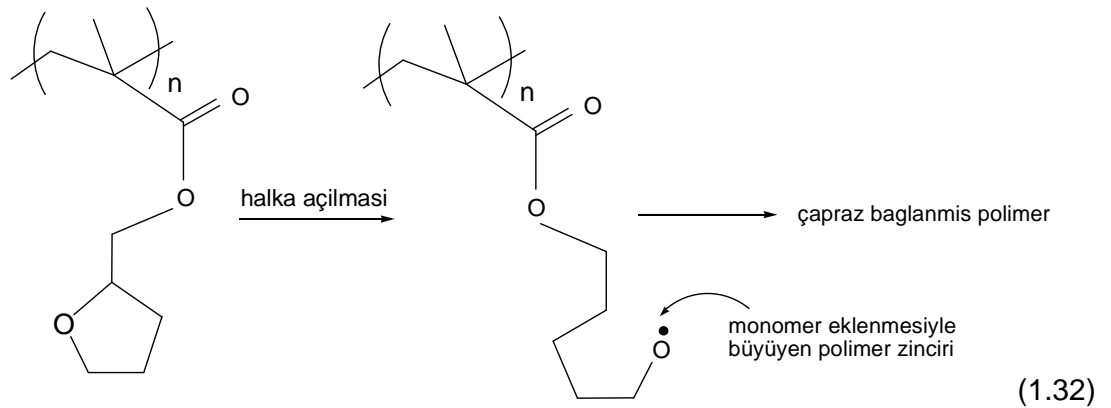
bulmuşlardır. İntrensik viskozite ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi bulabilmek için membran ozmometresi kullanarak M_n ölçmüşler (kloroform çözeltisi içinde) ve Huggins eğim değerlerinin (sabitlerinin) 0.34 ile 0.48 arasında değiştiğini, bu eğim sabitlerinden polimer molekülleri arasında sertlik ya da sağlamlığın (stiffness) olmadığını, değerlerin çözücünün doğası ile ilgili olabileceğini ve iyi çözücülerin düşük k' , kötü çözücülerin ise büyük k' değerlerine sahip olduğunu belirlemişlerdir. $[\eta]$ değerlerinin kullanılan çözücüler içinde; tetrakloroetan > dikloroetan > tetrahidrofuran > kloroform > benzen > bromobenzen > etil asetat > karbon tetraklorür > pentil metil keton > aseton > 2- hidroksimetiltetrahidrofuran şeklinde azaldığını çalışılan hemen hemen her sıcaklık değeri için bu sıralamanın aynı olduğunu belirlemişlerdir. Çalışılan çözücüler, polar olmayan klorlu çözücüler, polar olmayan aromatik çözücüler ve doğrusal zincirli polar hidrokarbon ve ester grubundan dolayı polar karakterli çözücüler diye 3 gruba ayırmışlardır. Elde ettikleri $[\eta]$ değerlerini gruplar içinde açıklamaya çalışmışlardır. Örneğin polar olmayan benzen çözücüsü içindeki intrinsik viskozite değerinin bromobenzen çözücüsü içindeki değerden büyük olmasının sebebini, polimer moleküllerinin karbonil grupları ile aromatik çözücülerin arasında çözücü ortamında kuvvetli bir şekilde polarlaşmasına sebep olduğuna, bromobenzende ise sterik etkilere bağlı olarak çözücü moleküllerinin polimer moleküllerine fazla yaklaşmadıklarına bağlamışlardır. (6)

Kaler ve arkadaşları THFMA'yı 60°C ' da potasyum persülfat ile Aerosol-OT (AOT, sodyum bis (2-etilhekzil) sulfosüksinat) ve su içinde redox polimerleşmesi ile polimerleştirmişlerdir. Polimerleşme mekanizmasının serbest radikalik olduğunu, vinil bağının açılmasıyla yürüdüğünü ve tetrahidrofurfuril halkasının polimerleşme mekanizmasına katılmadığını FTIR çalışmalarının sonucunda belirlemişlerdir. Polimer yapısının aşağıdaki şekilde verildiği gibi olduğunu ileri sürmüşlerdir.



Çalışmalarının sonunda molekül ağırlık ortalamasının 10^7 seviyelerde olduğu, ortalama çapları 25-34 nm arasında değişen tek dağılımlı (mono-disperse) mikrolateks küreler elde etmişler ve her kürenin de bir polimer molekülünden meydana geldiğini bulmuşlardır. Polimerleşmeyi kalorimetre, dilatometre ve kızılötesi spektroskopisi (internal reflectance infrared spectroscopy) ile takip etmişlerdir. Ortalama molekül ağırlığını ışık saçılması yöntemi ile bulmuşlar, geçirmeli elektron mikroskopisi ile (TEM) polimerlerin lameller ve multilameller yapısında olduğunu rapor etmişlerdir.

2009 yılında yapılan başka bir çalışmada ise THFMA, ATRP yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Polimer dönüşümünün gravimetrik olarak ölçüldüğü çalışmada, karakterizasyon için CsCl hücresi üzerine polimer çözeltisinin yayılmasıyla hazırlanmış hücrelerde polimerlerin FTIR spektrumları alınarak yapılmıştır. GPC ile dağılım bulunmuştur. Polimerleşme derecesinin 100-200 olduğu homopolimerlerde çözünebilir, polimerleşme derecesinin 300 ve 1800 olduğu durumlarda ise çözünmeyen polimerler elde edilmiştir. Çözünmeyen polimerlerde, halka açılması ile çapraz bağlanma olduğunu FTIR spektrumunda 750 cm^{-1} band civarında gelen $((\text{CH}_2)_n, \text{wag})$ absorpsiyon piki ile takip ve kontrol etmişlerdir. Çözünen polimerlerde molekül ağırlığı dağılım indeksinin 1.66 ile 1.24 arasında olduğunu, M_n değerlerinin ise deneysel koşullara (süre, çözelti derişimleri) bağlı olarak 7650 ile 16300 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Çapraz bağlanma ile sonuçlanan halka açılması polimerleşmesinin mekanizmasını aşağıda verildiği şekilde önermişlerdir. (7)



Aynı çalışmada kütle polimerleşmesi yöntemi ile yapılan polimerleşme hızı çok yüksek olduğundan, polimerleşme %50 anisol çözeltisi içinde yapılmış (30°C' da) ve bu çözelti içinde bile yüksek dönüşümlerde çapraz bağlanma görülmüştür. Elde ettikleri çapraz bağlı polimerleri yöntemine değil, uzun tepkime süresine ve yüzde dönüşüm değerine bağlamışlardır. (7)

Elastomer-akrilat sistemlerinin insan vücuduna uygun, yapay organ ya da uzuv yapma (prostatik) çalışmaları ve PTHFMA' nın ya da kopolimerlerinin biyo-uyumlu (biocompatible) olması, bu polimerlerle ilgili çalışmaların çok büyük kısmının biyomateryal olarak yapılmasına sebep olmuştur. THFMA' nın büyük bir yan gruba sahip olması, diğer polimerik sistemlerle iyi karışabilmesi ve diğer metakrilatlarla kopolimer yapabilmesi, özellikle M. Braden, M.P.Patel ve arkadaşlarını THFMA' nın homo ya da kopolimerleri ile çok sayıda çalışmaya yöneltmiştir. Adı geçen yazarlar arkadaşları ile birlikte, THFMA' nın daha çok kopolimerlerinin düşük çekme sistemlerini (low shrinkage systems), temel fiziko-kimyasal özelliklerini, doku tamir sistemlerini (tissue repair system), diş dokularında biyolojik etkilerini, ilaç salınım ve flor sağlama sistemlerini (fluoride delivery system) çalışmışlardır. Bu çalışmaların bir kısmı patentli çalışmalardır. Çalışmaların birçoğunun amacı, polimerin prostatik amaç için kullanımı olduğundan THFMA bir kalıbın içine komonomer ve radikalik başlatıcısı ile birlikte konulmuş, belli boyutlardaki kalıp bir süre pişirilmiş ve PTHFMA ve ilgili komonomerden oluşan kopolimeri elde edilmiştir. ¹H ya da ¹³C NMR ile analiz edildikten sonra amaca uygun olarak kullanılmıştır. (8-22)

PTHFMA' nın su tutması ile ilgili çalışmalarında Baden, Patel ve arkadaşları, THFMA' yı kütle polimerleşmesi yöntemi ile üç değişik başlatıcı kullanarak (benzoil peroksit (BPO), lauril peroksit ve Lucidol CH50) polimerleştirmişler, elde ettikleri polimeri belli boyutlarda kestikten sonra 37°C' da kurutmuşlar, farklı sürelerde su tutmasını araştırmışlardır. Su tutma mekanizmasının iki şekilde olduğunu önermişlerdir; başlangıçta matrikse absorpsiyon ve matriks doyuma ulaştığında ise furfuril halkalarının açılmadan yeniden oryantasyonu ile kümelenmenin başlaması ve bu kümelerin su tutması şeklindedir. (23)

Diaz-Calleja ve arkadaşları PTHFMA' yı klinik uygulamalarda, ilaç salınım ve kırık doku tamir sistemlerinde kullanılmak üzere potansiyel bir madde olarak gördükleri için su sorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. THFMA' yı vakum altında, toluen çözeltisi içinde, 50-55°C sıcaklık aralığında, AIBN başlatıcısı kullanarak sentezlemişlerdir. Elde ettikleri örneklerin camsı geçiş sıcaklığını, DSC kullanarak (N₂ atmosferi, 20°C/dak tarama hızı) belirlemeye çalışmışlar ve 70°C olarak bulmuşlardır. Dielektrik sabitini ölçerek ve moleküler mekanik ile ilgili simülasyon yöntemleri kullanarak yaptıkları çok detaylı bir çalışmanın sonucunda, PTHFMA' da iki tip mekanizma ve kinetik ile su tutulduğunu belirlemişlerdir. (24)

Bir başka çalışmalarında ise Braden ve Patel, izopren-stiren kopolimer elastomeri ile THFMA sisteminin farklı karışımlarını, peroksit başlatıcılar kullanarak ısı ile pişirerek tek jel sistemi içinde (one-gel system) hazırlamışlardır. Karışımların mekanik özelliklerini detaylı bir şekilde analiz etmişler ve potansiyel prostetik yumuşak materyal olarak kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. (25)

Wyre ve Downes bir çalışmalarında, 5 g. PEMA (Poli(Etil MetilAkrilat)) tozu ile 3 mL THFMA %2.5 v/v N,N-dimetil-p-toludin ile birlikte polietilenden yapılmış kalıbın içinde 10 dakika süre ile pişirmiş yaklaşık 13 mm çap ve 2 mm kalınlığında dairesel diskler elde etmişlerdir. Daha sonra bu diskler sığırlardan elde edilen kırık doku ile tohumlanmıştır. Yapılan çok detaylı çalışmalardan sonra PEMA/THFMA sisteminin gelişen kırık doku koruyabileceğini (in vitro) fakat yapay kırık doku için daha çok çalışma yapılması gerektiği sonucuna varmışlardır. (26)

THFMA ile yapılan bir çok prostetik amaçlı çalışmanın yanı sıra başka bir amaçla yapılan ilginç bir çalışma ise Moustafa ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. Yazarlar, karaçam gibi düşük değerli odun (tahta) örneklerini önce monomer ile doyurmuşlar, sonra ⁶⁰Co-γ- ışınları ya da BPO ile ya da ikisini birlikte kullanarak monomeri odun parçasının içinde polimerleştirmişlerdir. Çalışmanın sonunda odun parçasının içinde üç boyutlu çözünmeyen çapraz bağlı polimer elde ederek odunun

dayanıklılığını, sertliğini ve dayanırlıklılığını artırmayı amaçlamışlardır. Sonuçta, farklı dozlarda ışınlanan örneklerde bastırılma dayanımının ve modifiye edilmiş Janka sertliğinin arttığını gözlemlemişlerdir. (Janka sertlik testi 0.444 inç çapında bir çelik topun ağaca yerleştirilmesi sonucu uygulanan güce dayalı, çeşitli ağaç türlerinin zaman içinde yıpranmaya karşı ne derece dayanıklı olduklarını gösteren, inç kareye uygulanan pound ile ölçülen önemli bir testtir. Rakam ne kadar büyükse sertlik o kadar fazladır). (27)

THFMA monomeri daha evvel laboratuvarımızda, Ce(IV) başlatıcısı kullanılarak sulu çözelti içinde polimerleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. (28)

1. THFMA, Ce(IV) iyonu varlığında farklı deneysel koşullar altında kimyasal ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir.
2. Elde edilen polimerler genel organik çözücülerde çözünmüştür.
3. Elektrokimyasal başlamada elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüm değerlerinin, kimyasal başlamaya göre daha fazla olduğu görülmüştür.
4. Elektrokimyasal başlamanın görünen aktifleşme enerjisi 45.86 kJ/mol olarak bulunmuştur.
5. Polimerleşmeye gün ışığının ve ortamdaki oksijenin etkisi gözlemlenmiştir.
6. Spektroskopik ve termal çalışmaların sonuçları, THFMA polimerleşmesinin tetrahidrofurfuril gruplarının büyük olasılıkla açılmadığı ya da polimerleşmeye katılmadığını, polimerleşmenin vinilik bağın açılmasıyla olduğunu göstermiştir.
7. Camsı geçiş sıcaklığı her iki yöntemle de elde edilen polimerler için 75°C civarında görülmüştür. TGA çalışmaları sonucunda 2 basamaklı kırılma gözlenmiştir.

1.5. Çalışmanın Amacı

Literatürde THFMA ile ilgili homopolimerleşme çalışma sayısı çok azdır. 1974 yılında Zafar ve arkadaşlarının AIBN ile yaptıkları kütle ve çözelti polimerleşmesi ve çözelti özellikleri ile ilgili çalışma ve Kaler ve arkadaşlarının üç bileşenli şeffaf mikroemülsiyon polimerleşme çalışmalarından başka THFMA' yı prostetik amaçla kullanım dışında sentezlemek amacıyla homopolimerleşme çalışması bulunmamaktadır. Çalışmaların çok büyük bir kısmı THFMA' nın kopolimerleri ile yapay organ ya da uzuv üretmek amacıyla yapılan çalışmalardır. Seryum tuzlarının indirgen madde ile birlikte vinilik monomerleri yükseltgenme-indirgenme tepkimesi ile polimerleştirdiği uzun yıllardan beri bilinmekte ve çalışılmaktadır. Bu çalışmanın amacı THFMA' yı başlatıcı olarak Ce(IV) iyonu kullanarak indirgen madde (DMF) varlığında yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri ile kimyasal ve elektrokimyasal olarak polimerleştirmek, polimerlerin yapısını çeşitli analiz teknikleri ile karakterize etmektir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

2.1.1. Monomer

Aldrich Chemical Firmasından temin edilen THFMA kullanılmadan önce vakum altında saflaştırılmış çalışmalar süresince buzdolabında koyu renkli şişede saklanmıştır.

2.1.2. Çözücüler

Polimerleşme çalışmalarında kullanılan H_2SO_4 ve DMF Merck firmasından temin edilmiştir. Viskozite ölçümleri sırasında kullanılan benzen ise Riedel de Haen firmasından alınmıştır. Çalışmalarda su bir kez distillenerek kullanılmıştır.

2.1.3. Elektrolit

Polimerleşme çalışmalarında elektrolit olarak H_2SO_4 kullanılmıştır.

2.1.4. Başlatıcı

Polimerleşme çalışmaları sırasında başlatıcı olarak $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ kullanılmış ve Merck firmasından temin edilmiştir. Alındığı şekilde kullanılmıştır.

2.2. Elektroliz Hücresi

Polimerleşme çalışmaları sırasında kullanılan elektroliz hücresi anot ve katot bölümleri 2 numaralı gözenekli cam ile ayrılmış H tipi hücredir. Elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında elektrot olarak yüzey alanı 1cm^2 olan platin levha kullanılmıştır.

Çalışmalar sırasında kullanılan bir diğer çeşit hücre ise anot ve katot bölümleri arasında gözenekli cam bulundurmeyen H tipi hücredir.

2.3. FTIR Ölçümleri

Farklı koşullarda elde edilen PTHFMA örnekleri KBr ile disk şeklinde pelet olarak hazırlanmış ve FTIR spektrumları alınmıştır. Spektrumlar Jasco, FT-IR-480 Plus model spektrofotometre ile alınmıştır.

2.4. Termogravimetrik Analiz

PTHFMA örneği, Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR marka cihazla $25-800^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, azot atmosferinde ve $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında ölçülerek analiz edilmiştir. Kütle kayıplarının yapı analizleri FTIR ile yapılmıştır.

2.5. ^1H -NMR Ölçümleri

PTHFMA örneğinin ve THFMA' nın ^1H -NMR spektrumu, Bruker Biospin marka katı hal yüksek güçlü 300 MHz NMR Spektrometresi ile çözücü olarak CDCl_3 kullanılarak alınmıştır.

2.6. UV-Vis Çalışması

UV çalışması SHIMADZU UV-1800 model UV-Vis spektrofotometresi ile yapılmıştır. DMF, H₂O, THFMA, H₂SO₄ ve Ce(IV) kullanılarak hazırlanan çözeltilerin farklı derişimlerinde çalışılarak, 309 nm' de çözeltilerin absorbans değerleri ölçülmüştür.

2.7. DSC Ölçümleri

DSC Ölçümleri Perkin Elmer Sapphire DSC marka cihazla yapılmıştır. Isıtma hızı 10°C/dak olacak şekilde 25°C – 350°C arasında termogram alınmıştır.

2.8. Viskozite Ölçümleri

Farklı deneysel koşullarda elde edilen PTHFMA örneklerinin viskoziteleri 30°C' da Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak ölçülmüştür.

2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı Spektrometresi

JSM 5600 Field Emission TEM model taramalı elektron mikroskobu ile farklı koşullarda elde edilen polimer örneklerini altınla kaplandıktan sonra görüntüleri ve spektrumları alınmıştır.

2.10. Polimerleşme

Polimerleşme çalışmaları elektrokimyasal ve kimyasal olarak iki yöntemle gerçekleştirilmiştir.

2.10.1. Elektrokimyasal Polimerleşme

Polimerleşme çalışmalarında anot ve katot çözeltileri ayrı ayrı beherlerde hazırlanmış, katot çözeltisine monomer eklenmiştir. Sonra çözeltiler sabit sıcaklıkta su banyosunda bulunan H tipi hücreye aynı anda boşaltılmıştır. Platin elektrotlar anot ve katot çözeltilerine daldırıldıktan sonra güç kaynağından gerilim uygulanarak elektrokimyasal polimerleşme başlatılmıştır. Polimerleşme süresince gerilim voltmetre ile ölçülerek sabit tutulmuştur. Polimerleşme başladıktan bir süre sonra katot bölümünde Ce(IV) den dolayı olan sarı rengin açılmaya başladığı, ilk başta olan şeffaf görüntünün yerini bulanık beyaz bir ortama bıraktığı gözlenmiştir. Polimerleşme süresi ilerledikçe katot bölümünde hücrenin içinde biriken beyaz renkli polimer miktarında artış görülmüştür.

Uygulama sonunda güç kaynağı kapatılarak hücreyle ilişkisi kesilmiştir. Anot ve katot çözeltisine daldırılmış olan elektrotlar çıkarıldıktan sonra hücrenin katot bölümünde oluşan polimer asetonla çözülerek bir behere alınmıştır. Çözünmüş haldeki polimerin üzerine çöktürücü olarak saf su eklenmiş ve çökmesi için en az bir gece buzdolabında bekletilmiştir. Su içinde çöken polimer tartımı alınmış Goach krozeden süzölmüş ve daha sonra vakum desikatöründe sabit tartıma gelen kadar bekletilmiştir. Sabit tartıma geldikten sonra krozenin tartımı alınmış polimerik maddenin % dönüşüm miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ dönüşüm} = [\text{polimerik madde miktarı (g)} / \text{monomer miktarı (g)}] \times 100$$

2.10.2. Kimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşmedeki deneysel koşullar sağlanarak fakat elektrotlar kullanılmadan polimerleşmenin Ce(IV) varlığında kimyasal olarak yükseltgenme indirgenme tepkimesi ile polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimer elektrokimyasal polimerleşmede olduğu gibi hücreden alınmış aynı deneysel prosedür uygulanarak, % dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Elektrokimyasal polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmaları sırasında anot çözeltisi su, DMF ve sülfürik asitten, katot çözeltisi su, DMF, sülfürik asit, Ce(IV) çözeltisi ve monomerden meydana gelmiştir. Çizelge 3.1 genel olarak anot ve katot çözeltilerinin bileşimlerini vermektedir.

Çizelge 3.1. Elektrokimyasal polimerleşmede kullanılan anot ve katot çözeltileri

Anot çözeltisi	Katot çözeltisi
Su	Su
DMF	DMF
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
-	Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O
-	THFMA

3.1.1. Deneysel Parametreler

Elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen polimerin yüzde dönüşümü üzerine aşağıdaki parametrelerin etkisi incelenmiştir.

- Polimerleşme süresinin etkisi
- Gerilim şiddetinin etkisi
- Monomer derişiminin etkisi
- H₂SO₄ derişiminin etkisi
- Başlatıcı derişiminin etkisi
- Sıcaklığın etkisi

- Çözücüde bulunan DMF nin etkisi
- N_{2(g)} etkisi
- Hücre yapısının etkisi
- Post polimerleşme

3.1.1.1. Polimerleşme süresinin etkisi

Çizelge 3.2' de belirtilen anot ve katot çözeltileri hazırlanmış 25°C' da su banyosunda sabit sıcaklıkta bulunan H tipi hücreye aynı anda boşaltılmıştır. Anot ve katot çözeltilerine platin elektrotlar daldırılmış, güç kaynağı yardımıyla elektrotlar arasına 2V' luk sabit gerilim uygulanarak polimerleşme başlatılmıştır. Gerilim voltmetre ile kontrol edilerek sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.2. Polimerleşme süresinin etkisi, anot ve katot çözeltileri

	Anot çözeltisi	Katot çözeltisi
H ₂ O	%20	%20
DMF	%80	%80
H ₂ SO ₄	0.3 M	0.3 M
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	–	5.0 x 10 ⁻³ M
THFMA	–	0.48 M

Elektrokimyasal polimerleşme 2, 4, 5, 6, 8 ve 24 saat için gerçekleştirilmiş, polimerin % dönüşümünün süreyle değişimi incelenmiştir.

Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen polimer örneklerinin birçok organik çözücüde çözüldüğünün görülmesiyle uygun çözücü seçilerek (benzen) polimerin viskozite ortalama molekül kütlesi bulunması amacıyla Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak 30°C' da viskoziteleri ölçülmüştür.

4, 5 ve 8 saat elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen polimer örneklerinin benzen içinde 0.06 M derişimde çözeltileri hazırlanmış dört kez seyreltilerek

viskozimetreden akış süreleri bulunmuştur. $[\eta]_{sp} / c$ ye karşı c grafiği çizilerek intrinsik viskozite hesaplanmış ve aşağıda verilen Mark Houwink denklemi kullanılarak viskozite ortalama molekül kütlesi, sayfa 13' de verilen eşitlik 1.29 kullanılarak uçtan uca uzaklık değerleri hesaplanmıştır.

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (1.27)$$

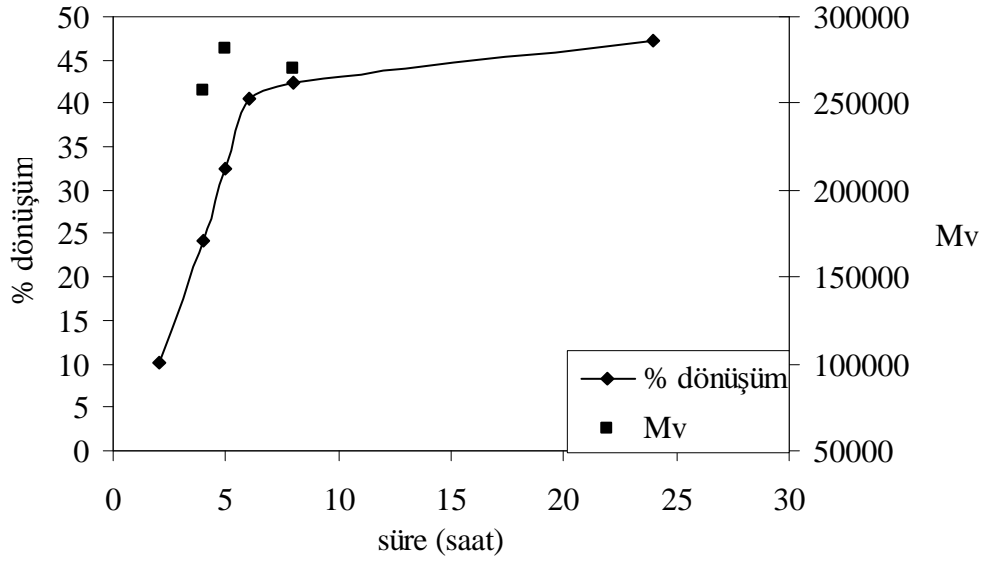
$$[\eta] = 11.63 \times 10^{-5} M_v^{0.72} \quad (3.1)$$

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log [M_v] \quad (1.28)$$

$$\log [\eta] = \log (11.63 \times 10^{-5}) + 0.72 \log [M_v] \quad (3.2)$$

Çizelge 3.3. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine polimerleşme süresinin etkisi, $[\eta]$ ve R değerleri

Süre (saat)	2	4	5	6	8	24
% dönüşüm	10.18	24.25	32.45	40.58	42.44	47.18
M_v (g/mol)	-	257000	282000	-	270000	-
$[\eta]$ (dl/g)	-	0.93	1.00	-	0.96	-
Uçtan uca uzaklık $\langle R \rangle$ (cm)	-	4.85×10^{-6}	5.12×10^{-6}	-	4.98×10^{-6}	-



Şekil 3.1. Polimerin % dönüşümüne ve Mv' sine polimerleşme süresinin etkisi

Polimerin % dönüşümüne polimerleşme süresinin etkisi incelendiğinde (Şekil 3.1) polimerleşme hızının ilk 8 saatte en fazla olduğu daha sonra yavaşladığı ve limit değere yaklaştığı görülmüştür. Limit değeri yaklaşık % 50 civarındadır. İlerleyen saatlerde dönüşüm değerinin %50'lerde kalması, ortamın viskozluğundan kaynaklandığını düşündürmüştür. Viskozite ortalama molekül kütlesinin ise 2.7×10^5 civarında olduğu Çizelge 3.3'de gösterilmektedir.

3.1.1.2. Gerilim şiddetinin etkisi

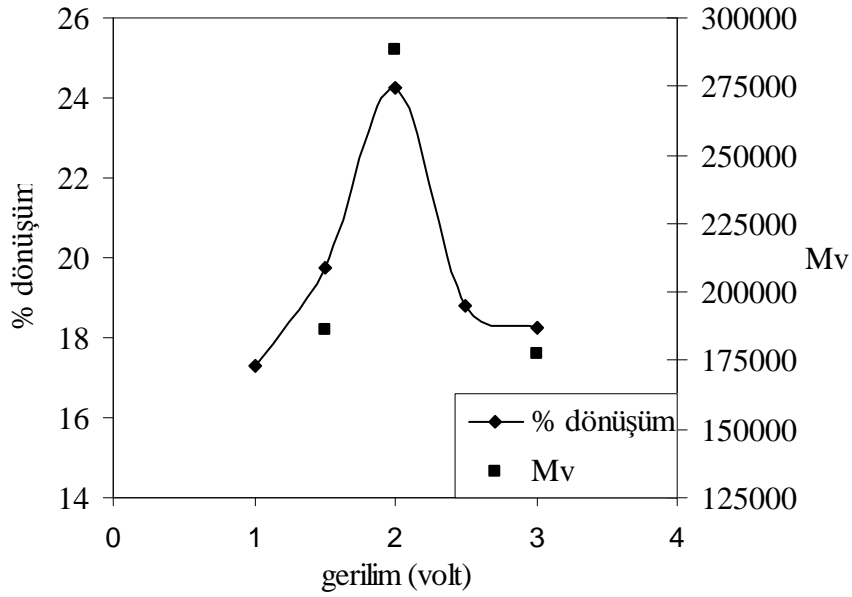
Çizelge 3.2' deki anot ve katot çözeltileri hazırlanmış ve 25°C ' da su banyosunda sabit sıcaklıkta bulunan H tipi hücreye aynı anda boşaltılmıştır. Anot ve katot çözeltilerine platin elektrotlar daldırıldıktan sonra gerilim şiddetinin polimerin yüzde dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla elektrotlar arasına güç kaynağından 1V, 1.5V, 2V, 2.5V ve 3V gerilim uygulanarak polimerleşme 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. % dönüşüme uygulanan gerilimin etkisi incelenmiştir.

Uygulanan gerilimin polimerlerin viskozite ortalama molekül kütlesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 1.5 V, 2 V ve 3 V' da elde edilen polimer örneklerinin

30°C’ da viskoziteleri ölçülmüş, viskozite ortalama molekül kütleleri ve uçtan uca uzaklık değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 3.4’ de gösterilmektedir.

Çizelge 3.4. Polimerin % dönüşümüne ve Mv’ sine uygulanan gerilimin etkisi, $[\eta]$ ve R değerleri

Gerilim (volt)	1	1.5	2	2.5	3
% dönüşüm	17.32	19.77	24.25	18.79	18.25
Mv (g/mol)	-	186000	289000	-	178000
$[\eta]$ (dl/g)	-	0.74	1.00	-	0.71
Uçtan uca uzaklık $\langle R \rangle$ (cm)	-	4.03×10^{-6}	5.16×10^{-6}	-	3.91×10^{-6}



Şekil 3.2. Polimerin % dönüşümüne ve Mv’ sine uygulanan gerilimin etkisi

Şekil 3.2 incelendiğinde 2 volt değerine kadar yapılan deneylerde, uygulanan gerilim arttıkça % dönüşümün değerinin arttığı, uygulanan 2 volt değerinin üzerindeki gerilimlerde ise % dönüşümün oluşabilecek yan tepkimelerden dolayı azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda yan tepkimelere meydan vermemek için en yüksek dönüşümün elde edildiği 2 volt standart gerilim değeri olarak alınmış ve kullanılmıştır. Değişik volt değerlerinde elde edilen polimerlerin viskozite ortalama molekül kütleleri değerleri incelendiğinde ise en yüksek dönüşümün elde edildiği değerin Mv' sinde en büyük değer olduğu görülmüştür. 3 volt uygulanarak elde edilen polimerin Mv değerinin de küçük olması polimerleşme sırasında oluşabilecek yan tepkimelerin varlığını göstermektedir.

3.1.1.3. Monomer derişiminin etkisi

Çizelge 3.5' de belirtilen anot ve katot çözeltileri hazırlanmıştır.

Çizelge 3.5. Monomer derişiminin etkisi, anot ve katot çözeltileri

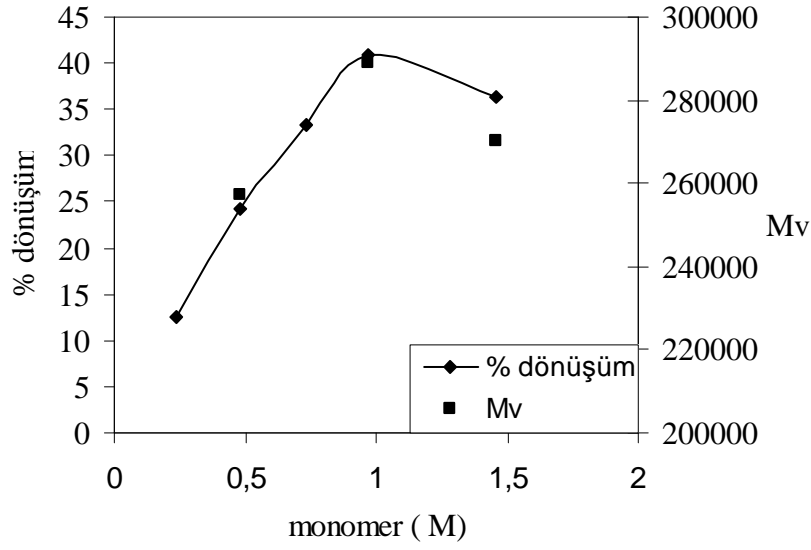
	Anot çözeltisi	Katot çözeltisi
H ₂ O	%20	%20
DMF	%80	%80
H ₂ SO ₄	0.3 M	0.3 M
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	–	5.0 x 10 ⁻³ M
THFMA	–	Değişken

Monomer derişiminin polimerin % dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla beş farklı çalışmada katot çözeltisine 0.24 M, 0.48 M, 0.73 M, 0.97 M ve 1.46 M olacak şekilde monomer eklenmiştir. Anot ve katot çözeltileri H tipi hücreye aynı anda boşaltılıp platin elektrotlar daldırılmıştır. Elektrotlar arasına güç kaynağından 2 V'luk sabit gerilim uygulanarak polimerleşme 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.3' de verilmiştir.

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmasında değişken olarak kullanılan monomer derişiminin viskozite ortalama molekül kütlesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı polimer örneklerinin 30°C’ da viskoziteleri ölçülmüş, viskozite ortalama molekül kütleleri ve uçtan uca uzaklık değerleri hesaplanmıştır. Katot bölmesine 0.48 M, 0.97 M ve 1.46 M monomer eklenerek elde edilen polimer örneklerinin viskozite ortalama molekül kütleleri ve uçtan uca uzaklık değerleri Çizelge 3.6’ da belirtildiği gibidir.

Çizelge 3.6. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ’ sine monomer derişiminin etkisi, $[\eta]$ ve R değerleri

Monomer (M)	0.24	0.48	0.73	0.97	1.46
% dönüşüm	12.44	24.25	33.41	40.86	36.32
M_v (g/mol)	-	257000	-	289000	270000
$[\eta]$ (dl/g)	-	0.93	-	1.00	0.96
Uçtan uca uzaklık $\langle R \rangle$ (cm)	-	4.85×10^{-6}	-	5.16×10^{-6}	4.97×10^{-6}



Şekil 3.3. Polimerin % dönüşümüne ve Mv'sine monomer derişiminin etkisi

Şekil 3.3.'den de görüldüğü gibi çözelti içindeki derişimi 0,97 M olan monomer derişimine kadar elde edilen yüzde dönüşüm ve Mv değerlerinde artma, bu değerden sonra ise bir miktar azalma gözlenmiştir. Yüksek monomer derişimlerinde ortamda bulunan radikallerin birleşerek ölü polimer oluşmasına sebep olduğu sonuçta da % dönüşümün ve Mv değerinin azaldığı söylenebilir.

3.1.1.4. H₂SO₄ derişiminin etkisi

Sülfürik asit çözeltisinin kullanılmasının sebebi kuvvetli elektrolit olmasından akımı yüksek miktarda iletmesindedir. Literatürde, aynı elektrolit benzer sistemler içinde kullanılmış ve düşük derişimlerde sülfürik asitin tam çözülmüş kuvvetli elektrolit gibi davranmakta olduğu, yüksek derişimlerde ise ortamdaki sülfat, disülfat ve trisülfat kompleks iyonunun artması sonucu bu iyonların Ce(IV) iyonu ile kompleks yaptığı ve elektron transferinin azalması ile de polimerleşme % dönüşümünün azaldığı şeklinde yorumlar yapılmıştır. (29) Aşağıdaki tepkimeler su içindedir.



^a İyonik şiddet: 2 T: 25°C

^b İyonik şiddet: 1

Çalıştığımız sistemde H₂SO₄ derişiminin etkisini için görebilmek farklı sülfürik asit derişimlerine sahip çözeltiler Çizelge 3.7' de belirtildiği şekilde hazırlanmıştır.

Çizelge 3.7. H₂SO₄ derişiminin etkisi, anot ve katot çözeltileri

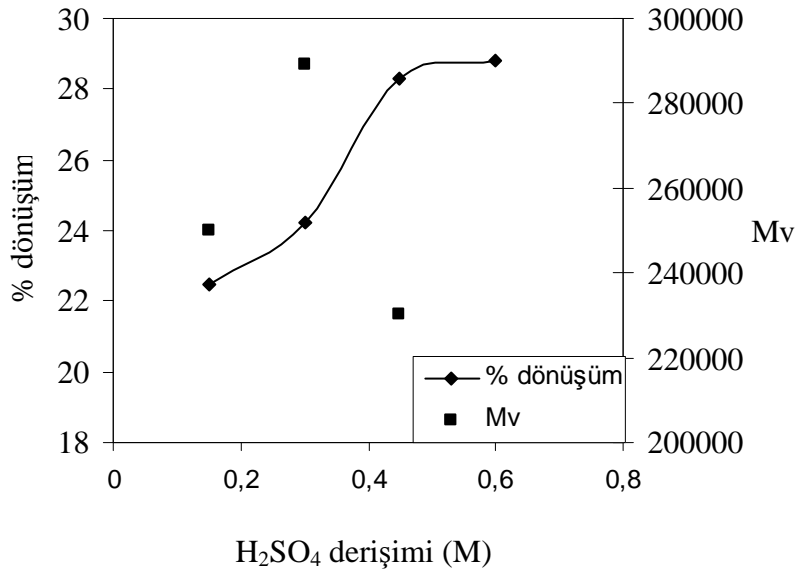
	Anot çözeltisi	Katot çözeltisi
H ₂ O	%20	%20
DMF	%80	%80
H ₂ SO ₄	Değişken	Değişken
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	–	5.0 x 10 ⁻³ M
THFMA	–	0.48 M

Çözeltiler hazırlanırken elektrolit olarak kullanılan H₂SO₄'ün polimerin yüzde dönüşümüne etkisini belirlemek amacıyla dört farklı çalışmada ve 0.15 M, 0.3M, 0.45 M ve 0.6 M H₂SO₄ derişimlerinde 4 saat süreyle polimerleşme gerçekleştirilmiştir. % dönüşüm değerleri hesaplanarak Şekil 3.4' de grafiğe geçirilmiştir.

H₂SO₄ derişiminin polimerin viskozite ortalama molekül kütlesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla çözeltiler hazırlanırken kullanılan 0.15 M, 0.3 M ve 0.45 M H₂SO₄ içeren polimer örneklerinden hazırlanan çözeltilerin viskoziteleri ölçülmüş, viskozite ortalama molekül kütleleri ve uçtan uca uzaklık değerleri hesaplanarak Çizelge 3.8 ile verilmiştir.

Çizelge 3.8. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine H_2SO_4 derişiminin etkisi, $[\eta]$ ve R değerleri

H_2SO_4 (M)	0.15	0.3	0.45	0.6
% dönüşüm	22.49	24.25	28.33	28.80
M_v (g/mol)	250000	289000	230000	-
$[\eta]$ (dl/g)	0.92	1.00	0.85	-
Uçtan uca uzaklık $\langle R \rangle$ (cm)	4.78×10^{-6}	5.16×10^{-6}	4.53×10^{-6}	-



Şekil 3.4. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine H_2SO_4 derişiminin etkisi

Şekil 3.4 'den de görüldüğü gibi kullanılan H_2SO_4 derişimlerinin yüzde dönüşümü çok fazla değiştirdiğini söylenemez. Derişim değeri 4 kat arttırıldığı halde % dönüşüm değeri 22.49'dan 28.80 değerine çıkmıştır. M_v ise derişim 3 kat arttırıldığında 2.5×10^5 'den 2.3×10^5 ' e düşmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda yüksek M_v değerinin elde edildiği 0.3 M H_2SO_4 derişimi standart olarak kullanılmıştır

3.1.1.5. Başlatıcı derişiminin etkisi

Polimerin yüzde dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisini incelemek amacıyla katot çözeltisi 0.0025 M, 0.005 M, 0.0075 M, 0,01 M $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ derişimlerinde hazırlanmış ve polimerleşme 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. % dönüşüm değerleri Şekil 3.5’ de verilmiştir. Hazırlanan çözeltileri derişimleri Çizelge 3.9’da verilmiştir.

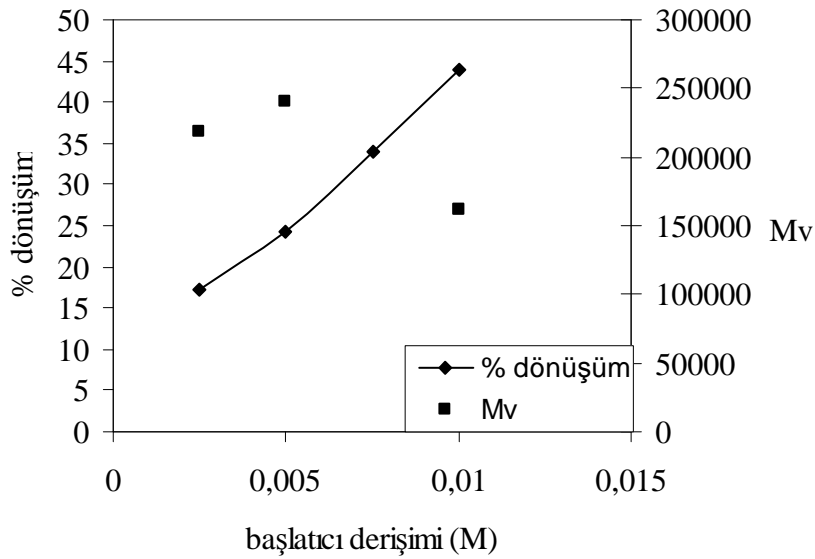
Çizelge 3.9. Başlatıcı derişiminin etkisi, anot ve katot çözeltileri

	Anot çözeltisi	Katot çözeltisi
H ₂ O	%20	%20
DMF	%80	%80
H ₂ SO ₄	0.3 M	0.3 M
Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	–	Değişken
THFMA	–	0.48 M

Farklı $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ derişimleri kullanılarak elde edilen polimer örneklerinin çözeltileri hazırlanarak viskoziteleri ölçülmüş ve viskozite ortalama molekül kütleleri hesaplanmıştır. Katot çözeltisine 0.0025 M, 0.005 M ve 0.01 M $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ eklenerek elde edilen polimerlerin hesaplanan viskozite ortalama molekül kütleleri ve uçtan uca uzaklık değerleri Çizelge 3.10’da görülmektedir.

Çizelge 3.10. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine başlatıcı derişiminin etkisi, $[\eta]$ ve R değerleri

Başlatıcı derişimi (M)	0.0025	0.005	0.0075	0.01
% dönüşüm	17.31	24.25	33.99	44.00
M_v (g/mol)	218000	240000	-	162000
$[\eta]$ (dl/g)	0.83	0.88	-	0.66
Uçtan uca uzaklık $\langle R \rangle$ (cm)	4.42×10^{-6}	4.65×10^{-6}	-	3.70×10^{-6}



Şekil 3.5. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine başlatıcı derişiminin etkisi

Şekli 3.5' de katot çözeltilisine başlatıcı olarak eklenen $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ derişimi arttıkça yüzde dönüşümün arttığı görülmektedir. Ölçülen M_v değerlerinden artan dönüşüm miktarının ortalama kütleyle yansımadığını söyleyebiliriz. Beklenildiği gibi başlatıcının derişiminin artmasıyla oluşan radikallerin sayısı da artmıştır. Ortamda bulunan çok sayıda radikalın birleşmesiyle de polimerlerin M_v ' si düşük kalmıştır.

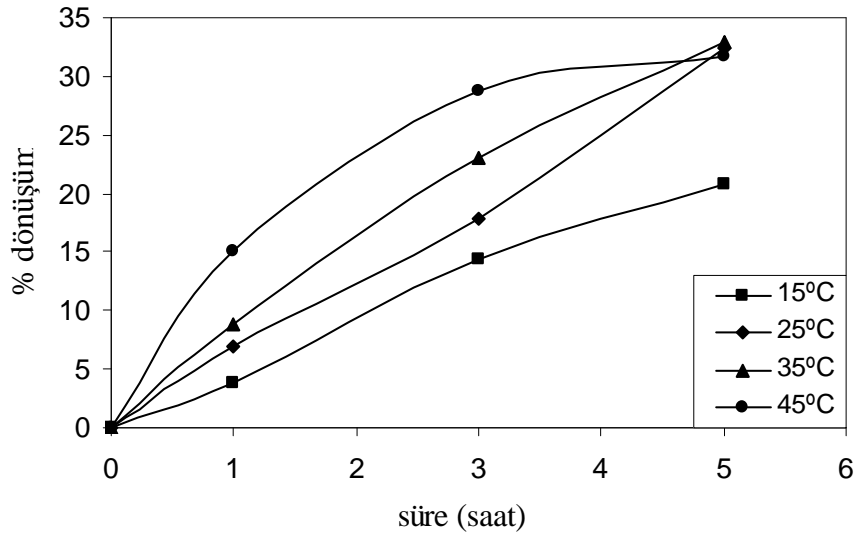
Çalışmalar sırasında oda sıcaklığında katot çözeltisine eklenen $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ kатыının en iyi çözünürlük gösterdiği derişim 0,005 M oluğu için çalışmalar bu derişimde gerçekleştirilmiştir.

3.1.1.6. Sıcaklığın etkisi

Çizelge 3.2' de belirtildiği gibi anot ve katot çözeltileri hazırlanarak polimerin kütlece yüzde dönüşümüne sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla 15°C, 25°C, 35°C, 45°C' da 1, 3 ve 5 saat için polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzde dönüşümler Çizelge 3.11 ve Şekil 3.6'da gösterildiği gibi bulunmuştur.

Çizelge 3.11. Polimerin % dönüşümüne sıcaklığın etkisi

Süre (saat)	% dönüşüm (15 °C)	% dönüşüm (25 °C)	% dönüşüm (35 °C)	% dönüşüm (45 °C)
1	3.84	7.00	8.87	15.11
3	14.30	17.89	23.10	28.74
5	20.83	32.45	33.00	31.73

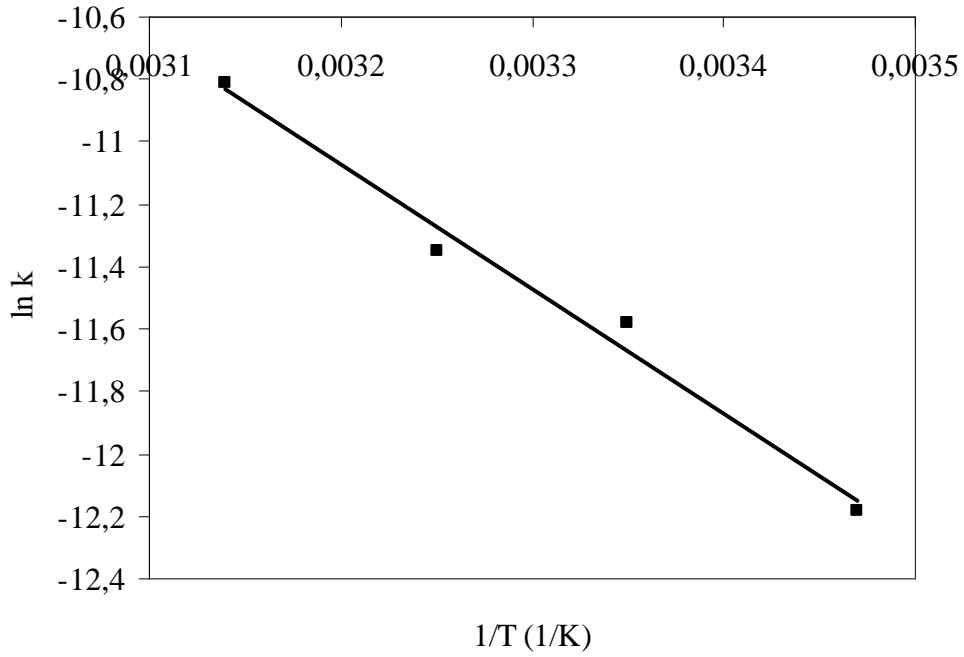


Şekil 3.6. Polimerin % dönüşümüne sıcaklığın etkisi

Çizelge 3.12. Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k değerleri

Sıcaklık (°C)	15	25	35	45
k (s ⁻¹)	5.12x10 ⁻⁶	9.33x10 ⁻⁶	1.18x10 ⁻⁵	2.01x10 ⁻⁵

Sıcaklığın fonksiyonu olarak zamana karşı çizilen yüzde dönüşüm grafiğinden, her bir sıcaklıktaki başlangıç eğrisinin eğim sabitini, görünen hız sabiti kabul ederek (Çizelge 3.12), Arrhenius eşitliğine göre $k=Ae^{-E_a/RT}$, $\ln k$ ' ya karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. (Şekil 3.7) Elde edilen eğrinin eğiminden polimerleşmenin aktivasyon enerjisi 33.09 kJ/mol olarak bulunmuştur.

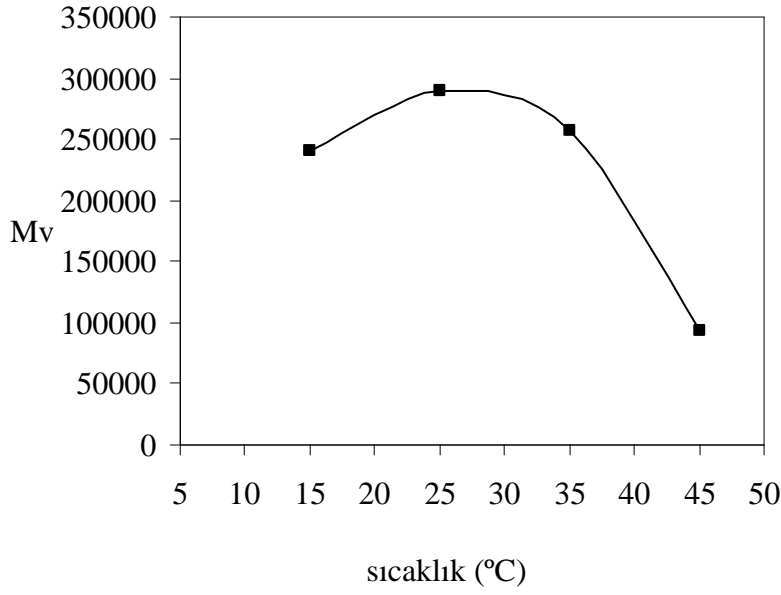


Şekil 3.7. Arrhenius denklemi, $\ln k - 1/T$ grafiği

Farklı sıcaklıklarda aynı koşullarda elde edilen polimerlerin çözeltileri hazırlanarak 30°C’ daki viskozite ortalama molekül kütleleri bulunmuştur. 15°C, 25°C, 35°C ve 45°C’ da 5 saat polimerleşme ile elde polimerlerin viskozite ortalama molekül kütleleri ve uçtan uca uzaklık değerleri Çizelge 3.13’ de verildiği gibidir.

Çizelge 3.13. Değişik sıcaklıklarda 5 saat polimerleşme ile elde edilen polimerlerin 30°C’ daki viskozite ortalama molekül kütleleri, $[\eta]$ ve R değerleri

Sıcaklık (°C)	15	25	35	45
Mv (g/mol)	240000	289000	257000	93000
$[\eta]$ (dl/g)	0.88	1.00	0.94	0.45
Uçtan uca uzaklık $\langle R \rangle$ (cm)	4.65×10^{-6}	5.16×10^{-6}	4.86×10^{-6}	2.71×10^{-6}



Şekil 3.8. Değişik sıcaklıklarda 5 saat polimerleşme ile elde edilen polimerlerin 30°C' daki viskozite ortalama molekül kütleleri

Şekil 3.8' den sıcaklığın Mv üzerinde çok büyük bir etkisinin olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığında 2.9×10^5 civarında olan Mv, sıcaklık 45°C' a çıkarıldığında 9.3×10^4 'e kadar düşmüştür. Transfer tepkimelerinin ihmal edildiği polimerleşme tepkimelerinde, molekül ağırlığının sıcaklıkla değişimi başlama basamağına bağlıdır. Genelde, başlatıcı kullanılıyorsa molekül ağırlığı sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Aynı gözlem termal polimerleşme içinde geçerlidir. Fotokimyasal polimerleşmede ise durum tam tersidir yani sıcaklığın artmasıyla genellikle yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilmektedir. (30)

Şekil.3.7 incelendiğinde belli bir süre sonunda (5 saat) elde edilen polimerlerin Mv değerlerinin, düşük sıcaklıklarda sıcaklıkla birlikte artma eğilimi gösterirken, sıcaklığın daha da arttırılmasıyla Mv düşmektedir. Bu sonuçlardan düşük sıcaklıkta başlama mekanizmasına fotokimyasal etkininde olabileceğini, sıcaklığın belli bir değer üzerine çıktığında ise termal başlamanın da etkili olabileceği düşünülmektedir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak molekül ağırlığının değişmesi başka kaynaklarda da görülmektedir. (31)

3.1.1.7. Çözücüde bulunan DMF nin etkisi

Polimerin % dönüşümüne DMF' nin etkisini incelemek amacıyla diğer parametreler Çizelge 3.14' de gösterildiği gibi sabit tutulmuş, DMF oranı anot ve katot çözeltilerinde %100, %80, %70, %50, %30 ve %10 oranında kullanılarak polimerleşme 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

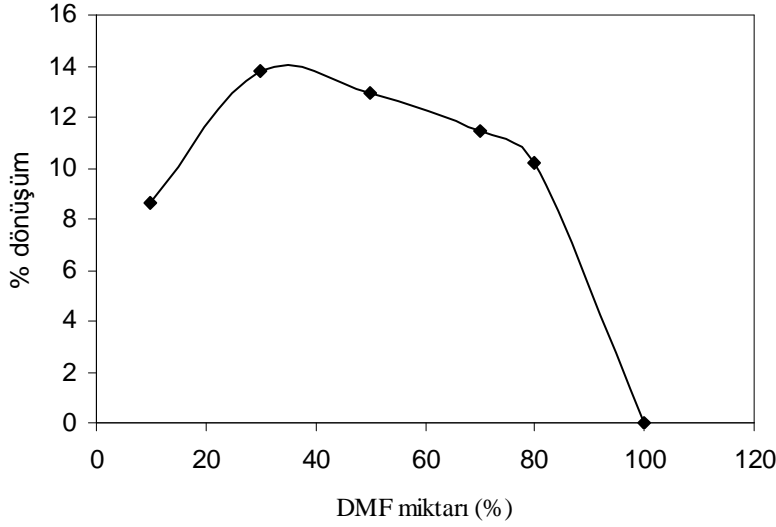
Çizelge 3.14. Çözücüde bulunan DMF' nin etkisi, anot ve katot çözeltileri

	Anot çözeltisi	Katot çözeltisi
H ₂ O	Değişken	Değişken
DMF	Değişken	Değişken
H ₂ SO ₄	0.3 M	0.3 M
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	–	5.0 x 10 ⁻³ M
THFMA	–	0,48 M

Elde edilen % dönüşümler Çizelge 3.15' de verildiği gibidir.

Çizelge 3.15. Polimerin % dönüşümüne DMF yüzdesinin etkisi

% DMF miktarı	10	30	50	70	80	100
% dönüşüm	8.63	13.79	12.96	11.44	10.18	0



Şekil 3.9. Polimerin % dönüşümüne DMF yüzdesinin etkisi

Denklem 1.12, 1.13 ve 1.14 de verildiği gibi çözeltili indirgen olarak konulan DMF tepkimenin başlangıç basamağında Ce^{4+} ile kompleks yapmakta ve radikal oluşmasına sebep olmaktadır. Literatürde kompleks yapıcı indirgen madde derişimi ile % dönüşüm arasında doğru orantılı bir ilişki bulunmamaktadır. (32-33) Başlatıcı ile indirgen madde arasında oluşan kompleksin kararlılığı ortam şartlarına bağlıdır. Tamamen DMF kullanıldığında THFMA çözünmemiş ayrı bir faz olarak çözeltili yüzeyinde kalmıştır. Çözelti olarak en iyi karışım % 80 oranında DMF' li ortam olarak bulunmuştur (Şekil 3.9) ve bu değer her ne kadar en yüksek verimin bulunmadığı değer olarak görülse de, en iyi çözeltili oluşturduğu için diğer polimerleşme çalışmalarında kullanılmıştır.

3.1.1.8. $N_2(g)$ Etkisi

Elektroliz çalışmaları sırasında polimerleşme havaya açık ortamda gerçekleştirilmiştir. Havada bulunan ve çözeltili içinde çözünmüş gazların polimerin % dönüşümüne etkisini incelemek için polimerleşme $N_2(g)$ atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2’ de belirtildiği gibi anot ve katot çözeltileri hazırlanmış 25°C’ da su banyosunda bulunan H tipi hücreye anot ve katot çözeltileri boşaltılmıştır. Katot bölmesine monomer eklenmeden önce 10 dakika süreyle çözelti içinden azot gazı geçirilmiştir. Çözelti azot gazıyla doyurulmasından sonra katot bölmesine monomer eklenmiş ve hücreye platin elektrotlar daldırılarak doğru akım kaynağından 2 V gerilim uygulanıp 2 saat süreyle polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme süresince katot ve anot tarafından sürekli azot gazı geçirilmiş ve çözelti yüzeylerinin hava ile teması kesilmiştir.

Çizelge 3.16. Polimerin % dönüşümüne N₂ (g) ortamının etkisi

Uygulama	% dönüşüm
Havaya açık	10.18
N ₂ (g) atmosferi altında	4.90

N₂(g) ortamında yapılan polimerleşme ile elde edilen % dönüşümün havaya açık ortamda yapılandan daha az olduğu görülmüştür (Çizelge 3.16). Bu sonuç bize başlama basamağında çözeltideki çözünmüş gazların etkisinin olduğunu göstermektedir.

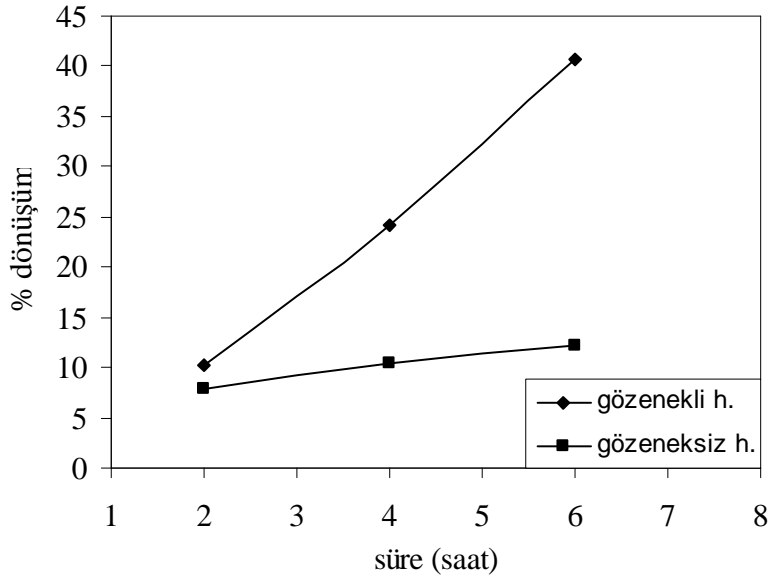
3.1.1.9. Hücre yapısının etkisi

Polimerleşme çalışmaları anot ve katot bölümleri arasında gözenekli cam (2 numara) bulduran H tipi hücresi ile gerçekleştirilmiştir. Anot ve katot bölümleri arasında gözenekli cam bulunmayan, anot ve katot çözeltilerinin birbirine karıştığı H tipi hücre ile aynı koşullarda polimerleşme gerçekleştirilerek hücre yapısının polimerin % dönüşümüne etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.2 de verilen anot ve katot çözeltileri hazırlanıp gözenekli ve gözeneksiz hücrelerde 2, 4 ve 6 saat süreyle polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Hücre yapısının polimerin yüzde dönüşümüne etkisi Çizelge 3.17’ de olduğu gibidir.

Çizelge 3.17. Hücre yapısının polimerin % dönüşümüne etkisi

Süre (saat)	Gözenekli hücre (% dönüşüm)	Gözeneksiz hücre (% dönüşüm)
2	10.18	7.90
4	24.25	10.47
6	40.58	12.18



Şekil 3.10. Hücre yapısının polimerin % dönüşümüne etkisi

Gözenekli cam bulunduran H tipi hücre kullanılarak yapılan elektrokimyasal polimerleşme sonucu bulunan % dönüşümün, gözenekli cam bulundurmayan H tipi hücrenin veriminden daha yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 3.10 incelendiğinde gözenekli H tipi cam hücre içinde gerçekleşen polimerleşme ile elde edilen polimerleşme % dönüşümü, gözenekli cam bulunmayan H tipi hücre içinde gerçekleşen polimerleşme ile elde edilen polimerleşme % dönüşümünden daha fazladır.

3.1.1.10. Post polimerleşme

Çizelge 3.2' de belirtilen anot ve katot çözeltileri hazırlanıp 25°C' da su banyosunda bulunan H tipi hücreye boşaltılmış, platin elektrotlar daldırıldıktan sonra güç kaynağından 2V gerilim 2 saat süreyle uygulanarak polimerleşme gerçekleştirilmiştir. 2 saat sonunda güç kaynağı kapatılarak gerilim kesilmiştir. H tipi hücre su banyosundan çıkarılmadan 25°C'da 22 saat süreyle bekletilmiş, bu süre sonunda elde edilen polimerin % dönüşümü bulunarak post polimerleşmenin olup olmadığı incelenmiştir. Farklı bir çalışmada, bütün parametreler yukarıdaki verildiği gibi tutularak 2 saat süreyle polimerleşme gerçekleştirilmiş, 2 saatin sonunda hücrenin güç kaynağıyla ilişkisi kesilip her iki tarafa da 0.01 M hidrokinon ilave edilmiş ve 22 saat süreyle bekletilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.18' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.18. Post polimerleşmenin polimerin % dönüşümüne etkisi

Uygulama (Elektrokimyasal polimerleşme)	% dönüşüm
2 saat polimerleşme	10.18
2 saat polimerleşme + 22 saat bekledikten sonra	35.65
2 saat polimerleşme + 0.01 M hidrokinon + 22 saat bekledikten sonra	11.24

Bu verilerden post polimerleşmenin olduğunu ve hidrokinon ilavesi ile post polimerleşmenin durmasından ise polimerleşmenin radikalik mekanizma üzerinden yürüdüğünü söyleyebiliriz.

3.2. Kimyasal polimerleşme

Kimyasal polimerleşme çalışmalarında sol taraf çözeltisi su, DMF ve sülfürik asit, sağ taraf çözeltisi su, DMF, sülfürik asit, seryum (IV) çözeltisi ve monomerden meydana gelmiştir. Kısımların genel gösterimi Çizelge 3.19’de verilmiştir.

Çizelge 3.19. Kimyasal polimerleşmede kullanılan sağ ve sol taraf çözeltileri

Sol taraf çözeltisi	Sağ taraf çözeltisi
Su	Su
DMF	DMF
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
-	Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O
-	THFMA

3.2.1. Deneysel parametreler

Kimyasal polimerleşmede polimerin yüzde dönüşümü üzerine aşağıdaki parametrelerin etkisi incelenmiştir.

- Polimerleşme süresinin etkisi
- Çözücüde bulunan DMF nin etkisi
- Işığın etkisi
- N_{2(g)} etkisi
- Hücre yapısının etkisi

3.2.1.1. Polimerleşme süresinin etkisi

Kimyasal polimerleşmeye sürenin etkisini incelemek için Çizelge 3.20' de verilen sağ ve sol taraf çözeltileri hazırlanmıştır.

Çizelge 3.20. Kimyasal polimerleşme süresinin etkisi, sol ve sağ taraf çözeltileri

	Sol taraf çözeltisi	Sağ taraf çözeltisi
H ₂ O	%20	%20
DMF	%80	%80
H ₂ SO ₄	0.3 M	0.3 M
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	–	5.0 x 10 ⁻³ M
THFMA	–	0.48 M

Sağ taraf çözeltisine en son monomer eklenip çözeltiler 25°C' da su banyosunda bulunan (gözenekli camlı) H tipi hücreye boşaltılmıştır. Polimerleşme süresinin polimerin % dönüşümüne etkisini incelemek için 2, 4, 6, 8 ve 24 süreyle saat kimyasal polimerleşme gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerin viskozite ortalama molekül kütlesine polimerleşme süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak 30°C' da farklı polimer örneklerinin viskoziteleri ölçülmüştür.

4, 6 ve 8 saat kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen polimer örneklerinin benzen içinde 0.06 M derişimde çözeltileri hazırlanmış dört kez seyreltilerek viskozimetreden akış süreleri bulunmuştur. $[\eta]_{sp} / c$ ye karşı c grafiği çizilerek limit viskozite hesaplanmış, aşağıda verilen Mark Houwink denklemi kullanılarak viskozite ortalama molekül kütlesi ve sayfa 13' de verilen eşitlik 1.29 ile uçtan uca uzaklık değeri hesaplanmıştır Çizelge 3.21' de verilmiştir.

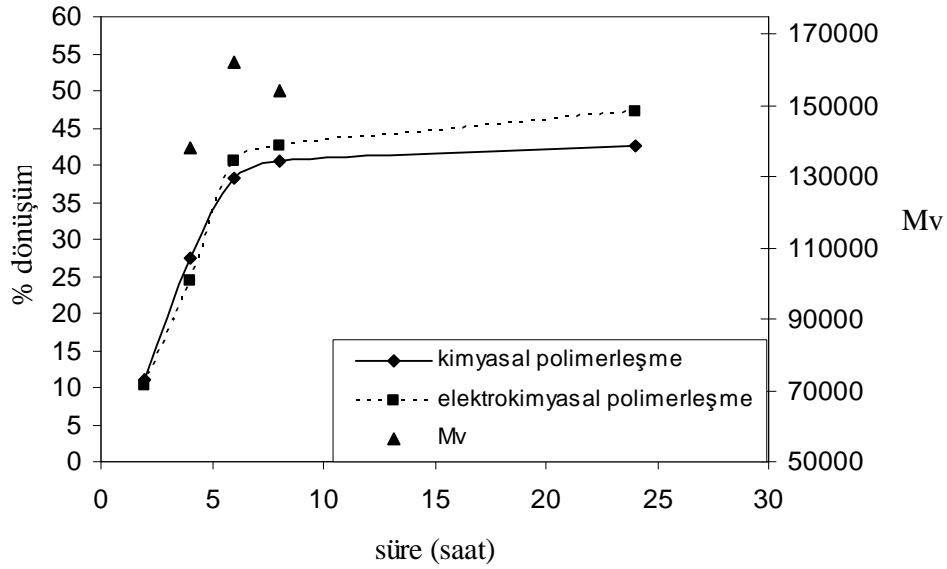
$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (1.27)$$

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log [M]_v \quad (1.28)$$

$$\log [\eta] = \log (11.63 \times 10^{-5}) + 0.72 \log [M_v] \quad (3.2)$$

Çizelge 3.21. Polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine polimerleşme süresinin etkisi, $[\eta]$ ve R değerleri

Süre (saat)	2	4	6	8	24
% dönüşüm	10.95	27.31	38.25	40.52	42.57
M_v (g/mol)	-	138000	162000	154000	-
$[\eta]$ (dl/g)	-	0.56	0.67	0.64	-
Uçtan uca uzaklık $\langle R \rangle$ (cm)	-	3.33×10^{-6}	3.72×10^{-6}	3.60×10^{-6}	-



Şekil 3.11. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntem ile elde edilen polimerin % dönüşümüne ve M_v ' sine polimerleşme süresinin etkisi

Şekil.3.11' den da görüldüğü gibi elektrokimyasal yöntem kullanılarak yapılan polimerleşme çalışmalarında elde edilen yüzde dönüşüm değerleri, kimyasal yöntemle elde edilenlere göre başlangıçta hemen hemen aynı iken, süre ilerledikçe bir miktar artmıştır. Bu sonuçlar ortamda bulunan Ce(IV) iyonunun anot yüzeyinde yeniden üretildiğini, katot tarafında polimerleşmeyi başlatabildiğini göstermektedir. Mv değerleri ise ortalama 1.5×10^5 civarındadır. Elektrokimyasal yöntemle aynı deneysel şartlar altında elde edilen polimerlerin Mv'leri ise (Bölüm. 3.1.1.1'de verildiği gibi) 2.7×10^5 civarında idi. Bu değerler bize ortamda yeniden üretilen Ce(IV) iyonun etkisinin yanı sıra monomerin direk indirgenmesiyle polimerleşmenin başlayabileceğini ve ilerleyebileceğini göstermiştir. Kimyasal polimerleşme yönteminde herhangi bir gerilim uygulanmadığından, başlama sadece Ce(IV) iyonlarıyla indirgeme-yükseltgenme tepkimelerine göre gerçekleştiğinden molekül ağırlığı belirtilen sürelerde sınırlı kalmıştır.

3.2.1.2. Çözücüde bulunan DMF' nin etkisi

Sağ ve sol taraf çözeltileri Çizelge 3.22' de belirtildiği gibi hazırlanıp değişken olan DMF oranı % 100, %80, % 70, %50, %30 ve % 10 oranında kullanılarak polimerleşme 2 saat süreyle 25°C ' da gerçekleştirilmiştir.

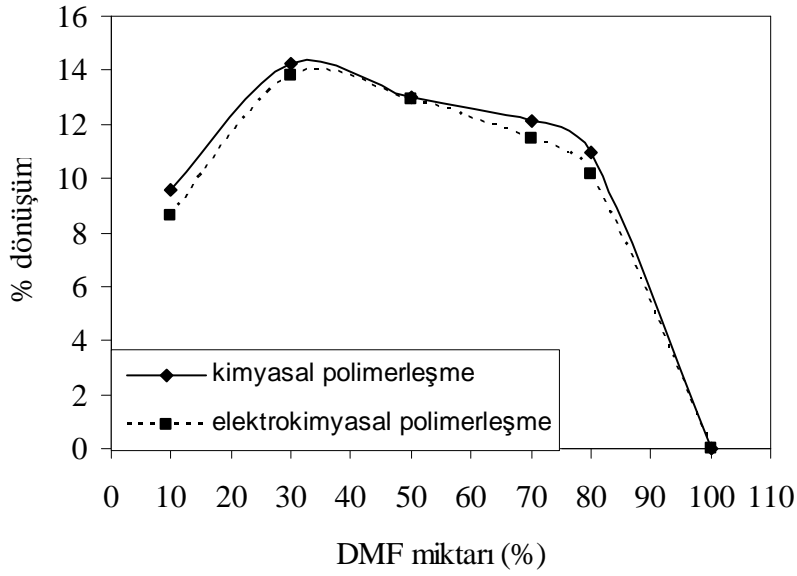
Çizelge 3.22. Çözücüde bulunan DMF'nin etkisi, anot ve katot çözeltileri

	Sol taraf çözeltisi	Sağ taraf çözeltisi
H ₂ O	Değişken	Değişken
DMF	Değişken	Değişken
H ₂ SO ₄	0.3 M	0.3 M
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	–	5.0×10^{-3} M
THFMA	–	0.48 M

Çözücüde bulunan DMF yüzdesinin kimyasal polimerleşmenin yüzde dönüşümü üzerine etkisi Çizelge 3.23' de gösterildiği gibidir

Çizelge 3.23. Polimerin % dönüşümüne DMF yüzdesinin etkisi

% DMF miktarı	10	30	50	70	80	100
% dönüşüm	9.54	14.27	13.04	12.15	10.95	0



Şekil 3.12. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerin % dönüşümüne DMF yüzdesinin etkisi

Şekil 3.12’de görüldüğü üzere elde edilen polimer yüzdesine yöntemin bir etkisi bulunmamaktadır. Her iki yöntemde de en fazla dönüşüm değerinin elde edildiği değer % 30’dur. Fakat bu değer kullanılarak elde edilen çözelti berrak olmadığı için, berrak çözeltinin elde edildiği %80 DMF çözeltisi bundan sonraki deneylerde kullanılmıştır.

3.2.1.3. Işığın etkisi

Kimyasal polimerleşme ile edilen polimerin yüzde dönüşümü üzerine ışığın etkisinin incelemesi amacıyla Çizelge 3.20' de verilen sağ ve sol taraf çözeltileri hazırlanmış ve 2 saat süreyle aydınlık ortamda (gün ışığı) azot atmosferi altında ve 25°C' da polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Farklı bir çalışmada bütün parametreler aynı tutularak kimyasal polimerleşme karanlık ortamda ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Bir başka polimerleşme çalışması ise mor ötesi ışığının kimyasal polimerleşmeye etkisinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır. Karanlık odada azot atmosferi altındaki hücreye yaklaşık 10 cm uzaktan mor ötesi lambası tutularak 2 saat süreyle polimerleşme gerçekleştirilmiştir.

Karanlık ortamın ve mor ötesi ışığının polimerin yüzde dönüşümü üzerine etkisi Çizelge 3.24'deki gibidir.

Çizelge 3.24. Işığın kimyasal polimerleşmeye etkisi

Uygulama (Kimyasal polimerleşme)	% dönüşüm
Aydınlık ortam + N ₂ (g) atmosferi	4.52
Karanlık ortam + N ₂ (g) atmosferi	3.79
Karanlık ortam + N ₂ (g) atmosferi + mor ötesi lambası	4.04

Çizelge 3.24' ten polimerleşmeye fotokimyasal başlamanın etkisinin olduğu görülmektedir. Mor ötesi lambası kullanılarak elde edilen sonuçtan polimerleşmeye görünür bölge dalga boylarının da etkisi olabileceği söylenebilir.

3.2.1.4. N₂(g) etkisi

Azot atmosferinin polimerin % dönüşümü üzerine olan etkisinin incelenmesi amacıyla Çizelge 3.20' de belirtilen sağ ve sol taraf çözeltileri hazırlanmış, havaya açık ortamda 2 saat süreyle kimyasal polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Sonra bütün parametreler aynı tutularak polimerleşme azot atmosferi altında (3.1.1.8'de verildiği şekilde) gerçekleştirilmiş ve N₂(g) ortamının % dönüşüm üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.25. Kimyasal polimerleşmeye N₂(g) etkisi

Uygulama (kimyasal polimerleşme)	% dönüşüm
Havaya açık	10.95
N ₂ (g) atmosferinde	4.52

Çizelge 3.25' ten de görülebileceği üzere havaya açık ortamda yapılan polimerleşmenin yüzde dönüşüm değeri, azot atmosferi altında yapılandan değerden daha fazladır. Bu sonuç bize çözelti içinde çözülmüş halde bulunan gazların polimerleşmeye pozitif etkisi olduğunu göstermektedir.

3.2.1.5. Hücre yapısının etkisi

Kimyasal polimerleşme çalışmaları arasında gözenekli cam bulunan (2 numara) H tipi hücre ile yapılmıştır. Hücre yapısının etkisinin incelenmesi amacıyla sağ ve sol bölümleri arasında gözenekli cam bulunmayan H tipi hücre ile kimyasal polimerleşme çalışmaları yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.26' da verilmiştir. 2, 4 ve 6 saat süreyle her iki hücre tipinde Çizelge 3.20' de verilen sağ ve sol taraf çözeltileri kullanılarak kimyasal polimerleşme gerçekleştirilmiştir.

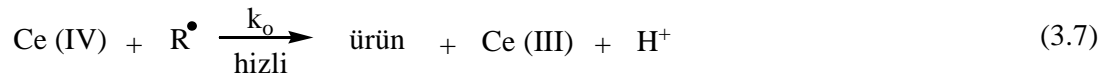
Çizelge 3.26. Hücre yapısının kimyasal polimerleşmeye etkisi

Süre (saat)	Gözenekli hücre (% dönüşüm)	Gözeneksiz hücre (% dönüşüm)
2	10.95	8.18
4	27.31	10.31
6	38.25	16.44

Gözenekli camla ayrılmış ortamda yapılan polimerleşme deneyleri sonuçlarından, gözenek olmayan ortama göre yani çözeltilerin birbirine karıştığı ortamdan elde edilen sonuçlara göre daha yüksek yüzde dönüşüm sonuçları alınmıştır.

3.3. Kinetik Çalışma

Ce (IV) iyonu ile başlayan ve indirgen maddenin DMF olduğu redoks polimerleşmesi sisteminin genel olarak başlama, ilerleme ve sonlanma tepkimesi için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.



(R: indirgen madde)

Başlama:



Büyüme:

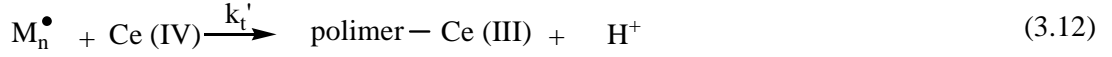




Bimoleküler sonlanma:



Monomoleküler sonlanma:



Başka bir seçenek ise:



Yukarıda verilen, 3.6 - 3.13 arasındaki eşitliklerde kullanılan hız sabitleri;

k_r : radikal oluşum hız sabiti

k_o : yükseltgenme hız sabiti

k_i : başlama hız sabiti

k_p : ilerleme hız sabiti

k_t : sonlanma hız sabiti

Eşitlik 3.13' de verilen tepkime, eşitlik 3.6' da üretilen indirgen maddenin radikalının çözücü kafes etkisi içinde birleşerek indirgen maddenin anyonu üretmesi tepkimesidir.

Uygun kararlı hal oluşum yasaları kullanılarak; serbest radikallerinin oluşum ve tüketim hızlarının eşit olması, hız sabitlerinin zincir uzunluğundan bağımsız olması ve sonlanma tipinin sadece radikallerin birleşmesiyle yani bimoleküler sonlanma şeklinde olması halinde aşağıdaki çıkarımlar yapılabilir.

$$R_{\text{Ce}} = \frac{-d [\text{Ce(IV)}]}{dt} = k_r [\text{Ce(IV)}] [\text{R}] \quad (3.14)$$

$$R_p = \frac{-d [\text{M}]}{dt} \quad (3.15)$$

$$R_p = \frac{k_p [M]^{3/2}}{k_t^{1/2}} \left\{ \frac{k_i k_r [R][Ce(IV)]}{k_i[M] + k_o[Ce(IV)]} \right\}^{1/2} \quad (3.16)$$

Genel kuramsal hız denklemi elde edilir. Bu hız denkleminde eğer,

$k_i [M] \gg k_o [Ce(IV)]$ ise, hız denklemi

$$R_p = k_p (k_r / k_t)^{1/2} [Ce(IV)]^{1/2} [R]^{1/2} [M] \quad (3.17)$$

Hız denkleminde eğer,

$k_o [Ce(IV)] \gg k_i [M]$ olursa, hız denklemi

$$R_p = (k_p / k_t^{1/2}) (k_i / k_o)^{1/2} (k_r)^{1/2} [R]^{1/2} [M]^{3/2} \quad (3.18)$$

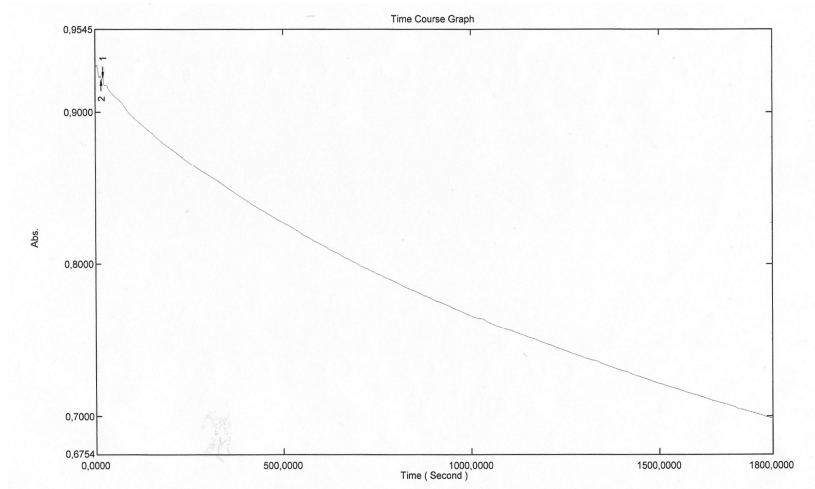
elde edilir. Literatürde Ce(IV) ile başlatılan ve değişik indirgen maddelerin kullanıldığı benzer sistemlerde tepkimelerin eşitlikler 3.17 ya da 3.18 ile tamamen uyduğu bildirilmiştir. (34-36)

Yukarıdaki varsayımları kullanarak hız denklemini çıkarabilmek amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Bu deneylerde değişkenlerden birinin derişimi sabit tutulmuş diğerleri değiştirilmiş ve UV-VİS spektrofotometresi ile 309 nm'de zamana karşı derişimim değişmesi ölçülmüştür. Kinetik çalışma için hazırlanan bileşenlerin derişimleri aşağıdaki Çizelge 3.27'de verilmiştir.

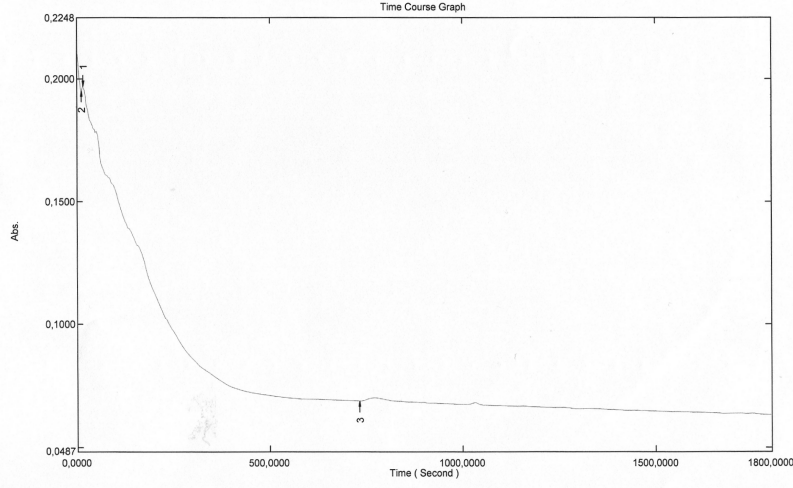
Çizelge 3.27. Kinetik çalışma değerleri

Deney no	DMF(M)	Ce(IV) (M)	THFMA (M)	Hız, mol/L.s
1	4.99	5.0×10^{-3}	0.0918	1.14×10^{-3}
2	7.48	5.0×10^{-3}	0.0918	5.02×10^{-4}
3	9.98	5.0×10^{-3}	0.0918	1.52×10^{-4}
4	9.98	7.5×10^{-3}	0.0918	4.55×10^{-4}
5	9.98	1.0×10^{-2}	0.0918	5.56×10^{-4}
6	9.98	5.0×10^{-3}	0.184	4.07×10^{-4}
7	9.98	5.0×10^{-3}	0.275	6.33×10^{-4}

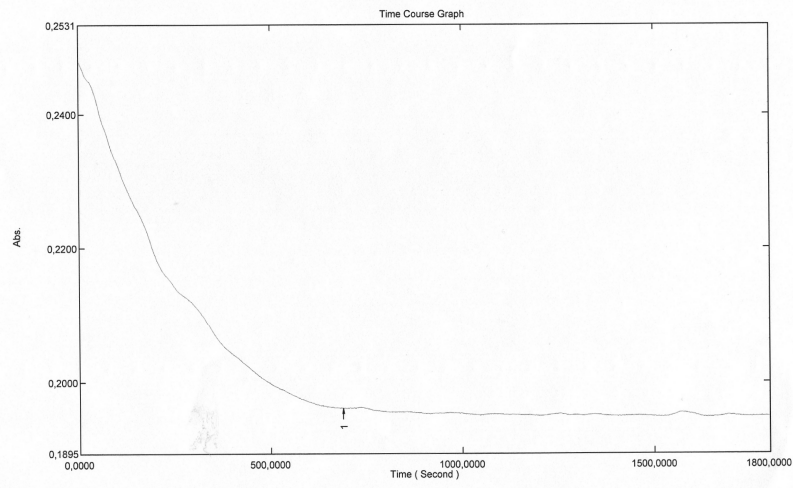
Çizelge 3.27’de verildiği şekilde hazırlanan çözeltilerin derişimlerinin zamanla değişim eğrileri Şekil 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 ve 3.19’da verilmiştir.



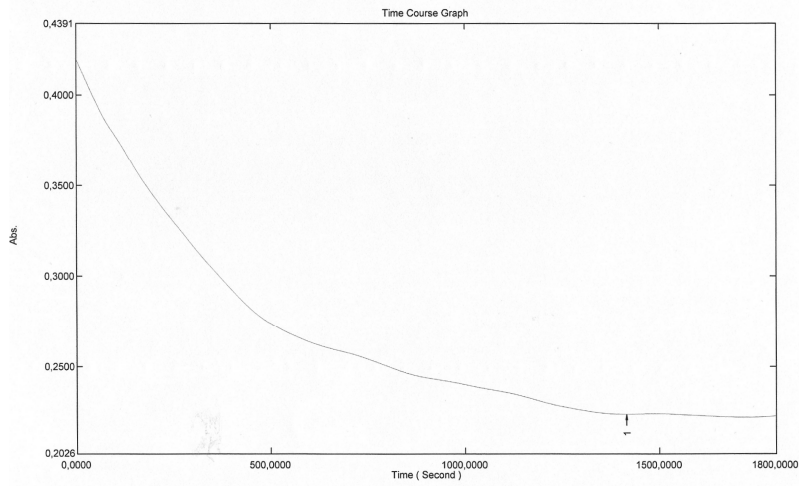
Şekil 3.13. Kinetik çalışma, deney no 1



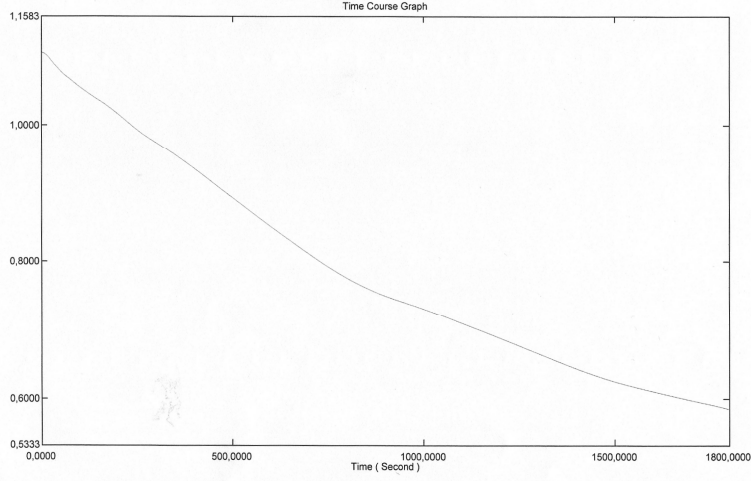
Şekil 3.14. Kinetik çalışma, deney no 2



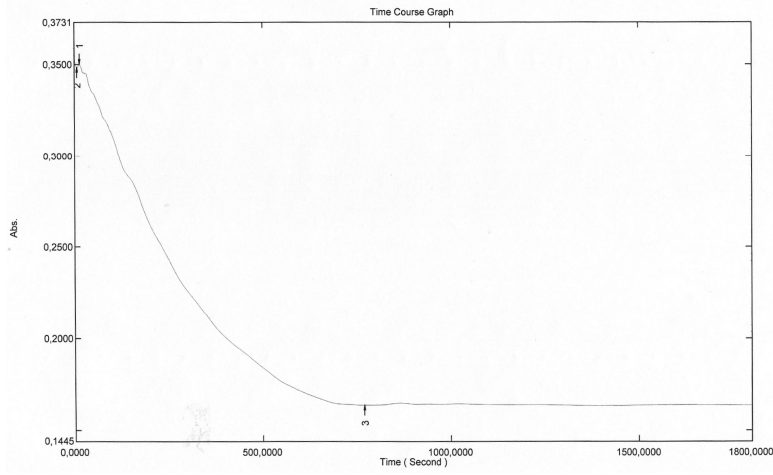
Şekil 3.15. Kinetik çalışma, deney no 3



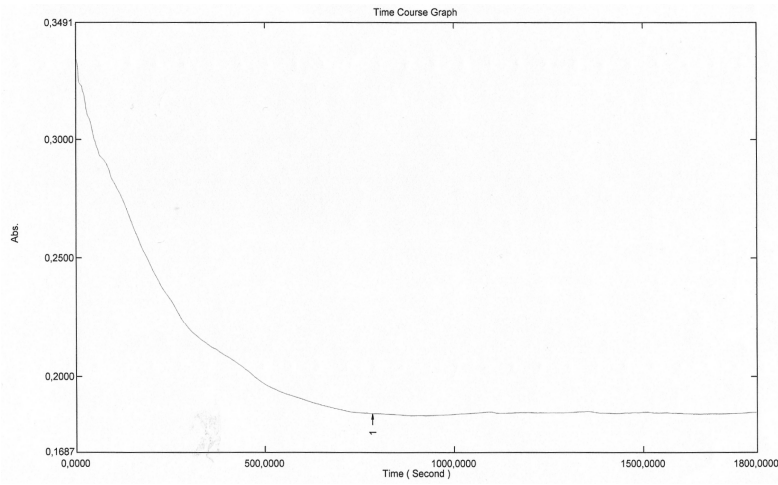
Şekil 3.16. Kinetik çalışma, deney no 4



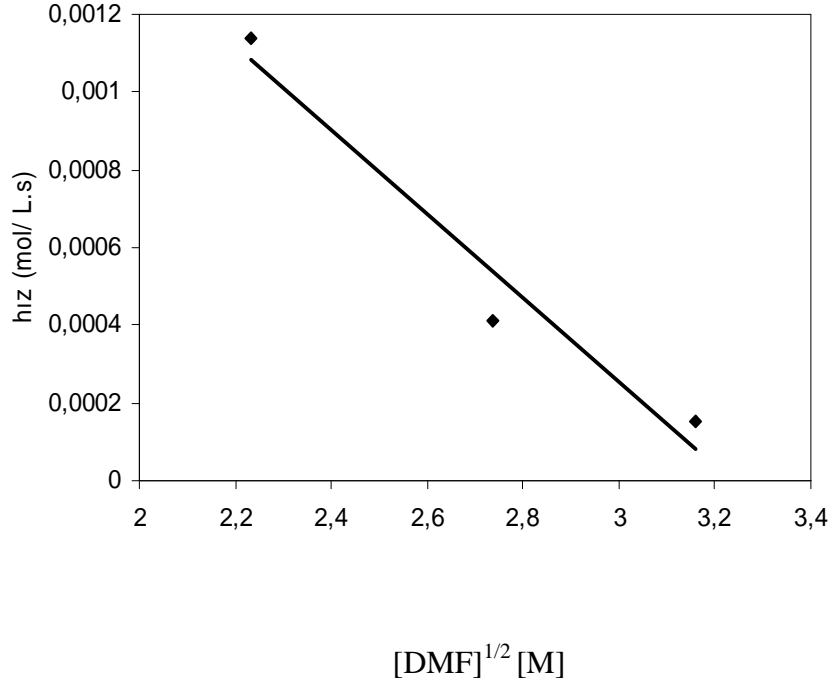
Şekil 3.17. Kinetik çalışma, deney no 5



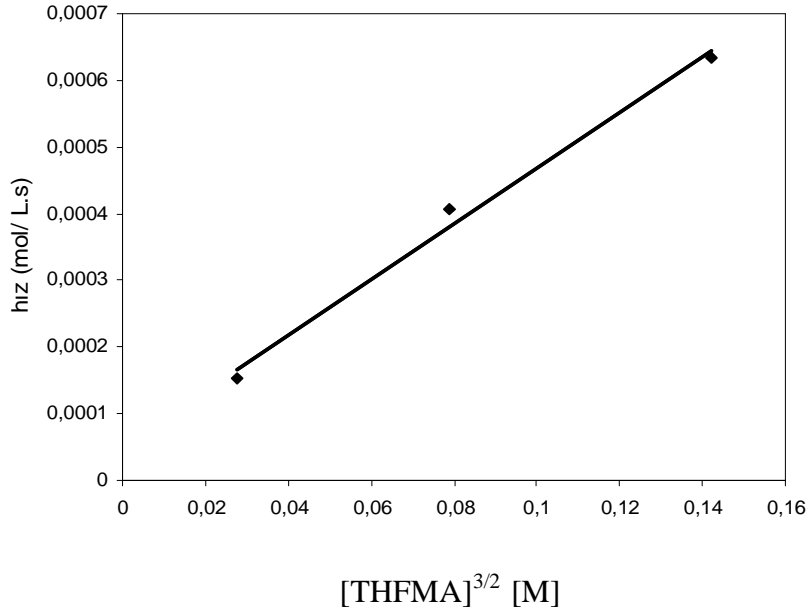
Şekil 3.18. Kinetik çalışma, deney no 6



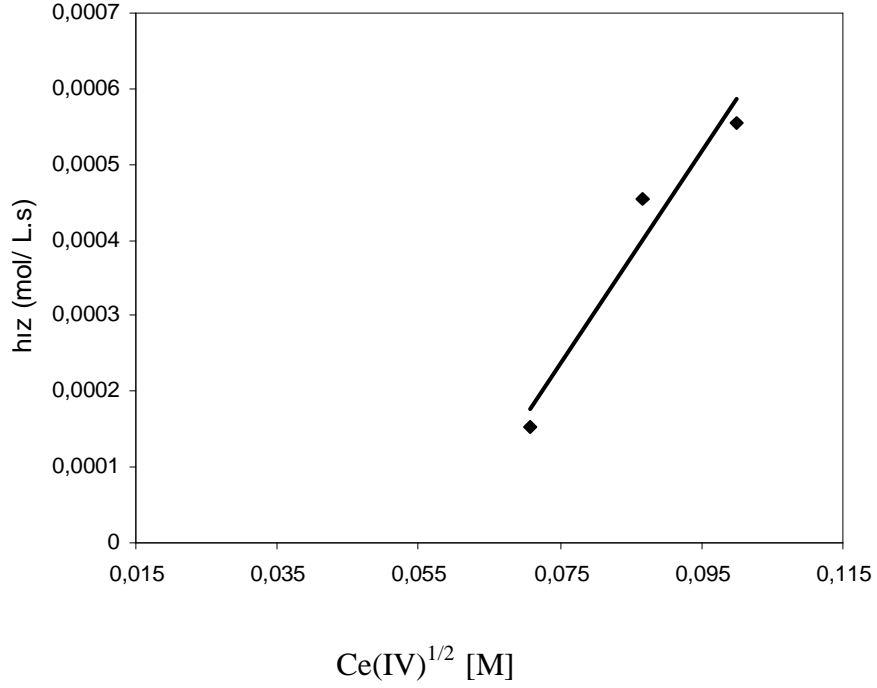
Şekil 3.19. Kinetik çalışma, deney no 7



Şekil 3.20. DMF derişiminin tepkime hızına etkisi



Şekil 3.21. THFMA derişiminin tepkime hızına etkisi

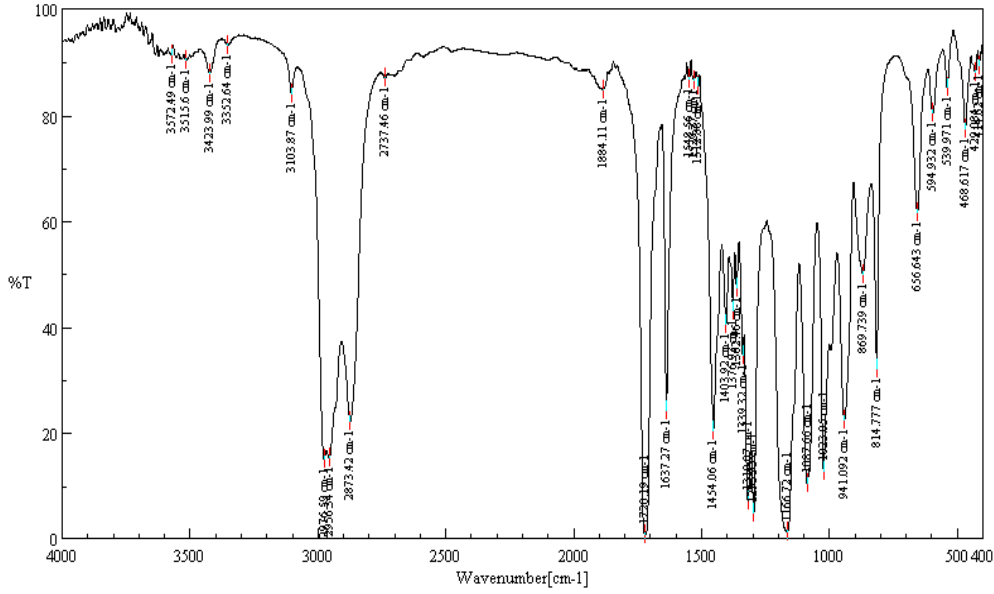


Şekil 3.22. Ce(IV)^{1/2} derişiminin tepkime hızına etkisi

Şekil. 3.20, 3.21 ve 3.22 ‘den görüldüğü gibi eşitlik 3.17 ya da 3.18’ e uyum sağlamamıştır. [DMF]^{1/2} karşı hız denkleminin eğimi negatif olan bir eğridir. Eğer yukarıda verilen hız eşitliklerine uyum sağlasaydı, bu grafiğin başlangıç noktasından geçen eğri olması gerekirdi. Deneysel verilerin çıkarımı yapılan hız eşitliğine uyum sağlamaması yapılan varsayımlardan kaynaklanabileceği özellikle de sonlanma basamağında Ce(IV) ile sonlanma (eşitlik 3.12) olmadığı yani monomoleküler sonlanmanın olmadığı varsayımının doğru olmadığı düşünülmüştür.

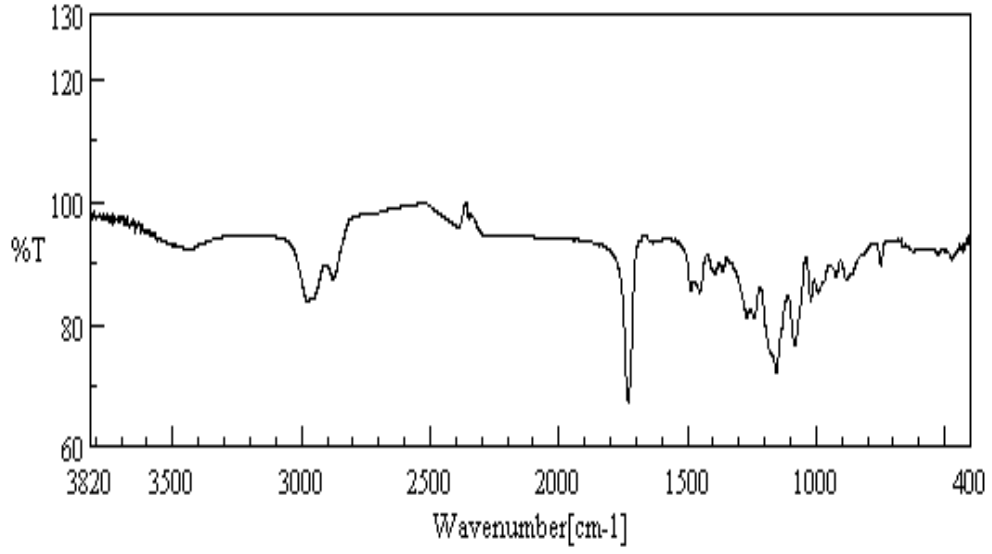
3.4. FTIR Analizi

Farklı koşullarda elde edilen PTHFMA örneklerinin yapısal analizi FTIR spektroskopisiyle yapılmıştır. Önce monomerin FTIR spektrumu alınmış ve elde edilen polimer örneklerinin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır. Polimer örnekleri katı halde KBr ile pelet olarak hazırlanmıştır.

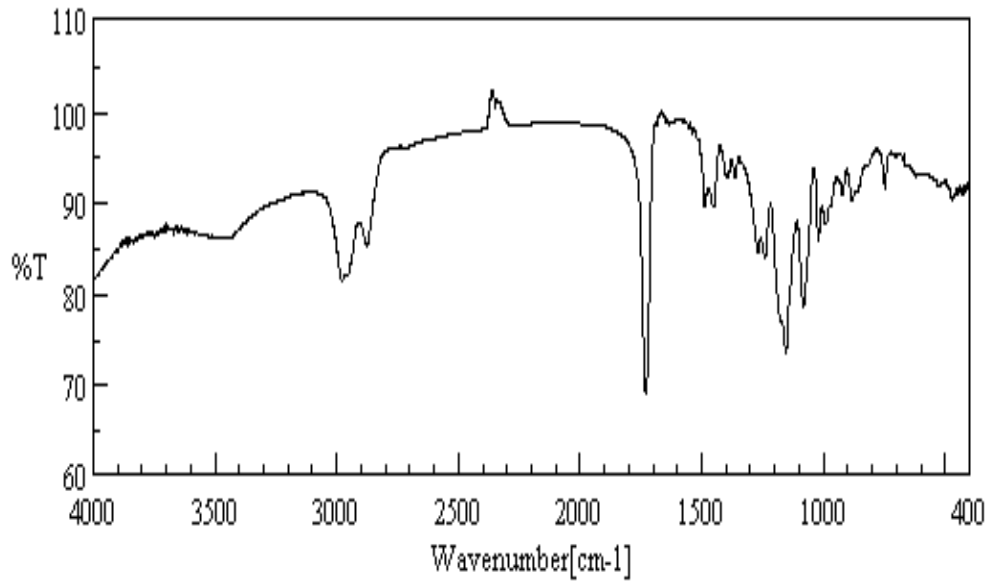


Şekil 3.23. THFMA' nın FTIR spektrumu

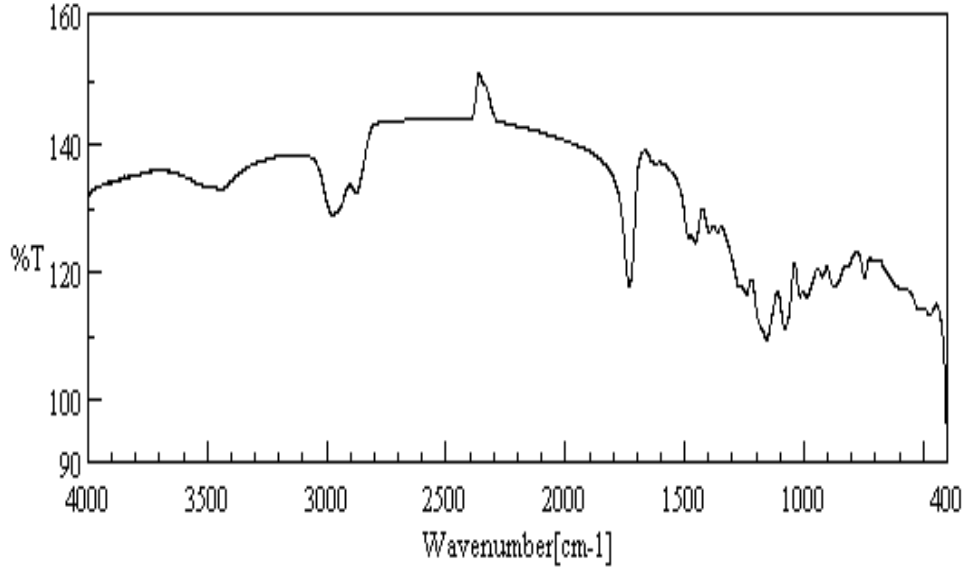
Şekil 3.23' de görülen THFMA'ın FTIR spektrumunda $2976-2873\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen bandlar metil ve metilen (CH_3- , $-\text{CH}_2-$) bandlarıdır. $2976-2956\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki ayrı band metil grubundaki ($-\text{CH}_3$)'deki C-H bandı ve metilen grubundaki ($-\text{CH}_2-$) C-H bandı, 2873 cm^{-1} 'deki band ise ($-\text{OCH}_2-$)'deki C-H bandıdır. 1720 cm^{-1} 'de görülen band ise karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) bandıdır. 1637 cm^{-1} 'deki vinilik ($-\text{C}=\text{C}-$), 941 cm^{-1} ' de görülen band ise ($=\text{CH}_2$) temsil eden bandır. 1452 cm^{-1} 'deki band halka içindeki ($-\text{CH}_2-$) pikidir. $1320-1300\text{ cm}^{-1}$ ' de görülen bandlar akrilat grubuna ait bandlardır. 1166 cm^{-1} ve 1087 cm^{-1} ' de ise eterik ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) bağına ait bandlar görülmektedir. 814 cm^{-1} 'de ise vinilik gruba ait ($-\text{CH}=\text{C}-$) band görülmektedir.



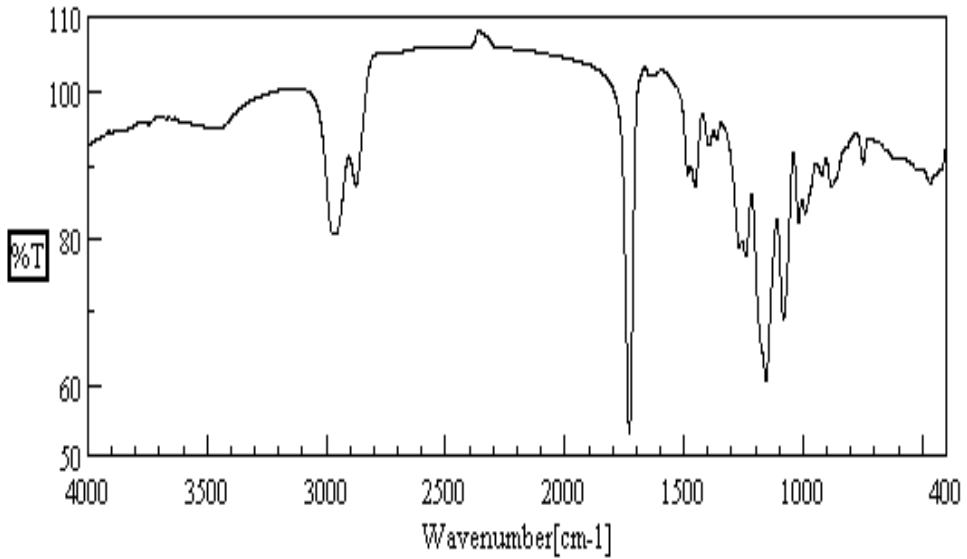
Şekil 3.24. 25°C, 2 V ve 3 saat polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın FTIR spektrumu



Şekil 3.25. 25°C, 2 V ve 8 saat polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın FTIR spektrumu



Şekil 3.26. 35°C, 2 V ve 1 saat polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın FTIR spektrumu



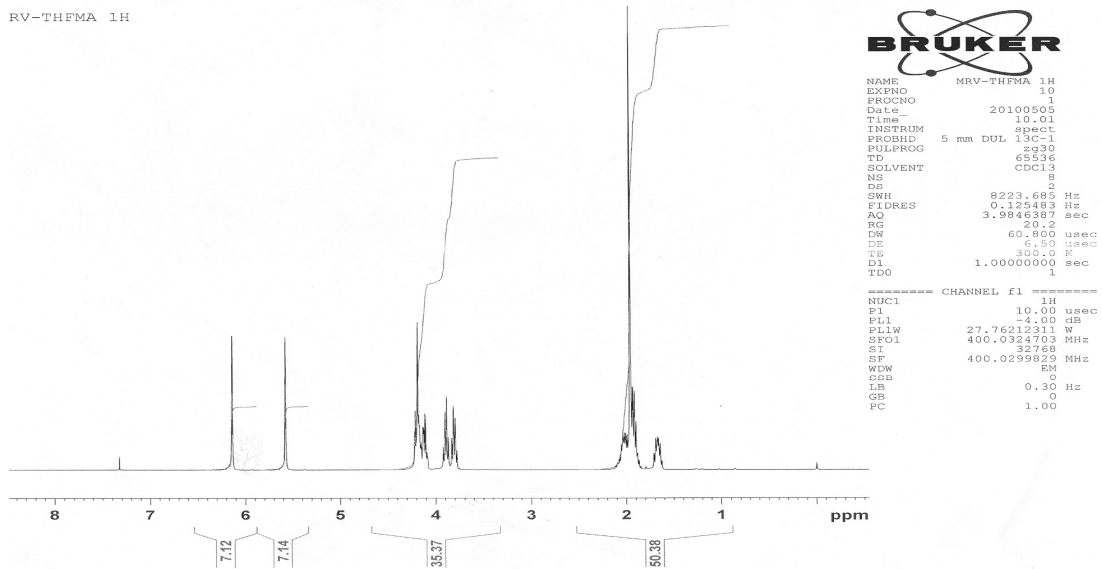
Şekil 3.27. 25°C' da 4 saat kimyasal polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın FTIR spektrumu

Farklı deneysel koşullarda elde edilen polimerlerin FTIR spektrumları (Şekil 3.24, 3.25, 3.26, 3.27) monomerin FTIR spektrumuyla (Şekil 3.23) karşılaştırıldığında, polimer spektrumlarında bazı karakteristik bandların yerlerini koruduğunu bazı bandların ise tamamen kaybolduğu görülmektedir. Monomer spektrumunda 1637 ve 814 cm^{-1} de görülen vinilik gerilme bandının polimer spektrumlarında kaybolması

polimerleşmenin vinil bağının açılmasıyla yürüdüğünü göstermektedir. Monomer spektrumunda 1116-1087 cm^{-1} 'de görülen eter bağının polimer spektrumunda bir miktar kaymakla birlikte 1150 ve 1050 cm^{-1} , de görülmesi polimerleşme sırasında tetrahidrofurfuril halkasındaki eter bağının çok büyük kısmının korunduğunu göstermektedir. Monomer spektrumundaki 2976-2873 cm^{-1} 'deki bandlar yerini bir miktar kayma ile korumuştur. Aynı şekilde monomer spektrumunda 1720 cm^{-1} , deki karbonil bandının bir miktar kayma ile polimer spektrumlarında görülmesi polimer üzerinde hala karbonil grubunun korunduğunu göstermektedir. Monomer spektrumunda görülmeyen fakat polimer spektrumlarında 750 cm^{-1} de görülen ($-\text{CH}_2-$ wag) bandın, tetrahidrofurfuril halkasının bir miktar açıldığını da göstermektedir.

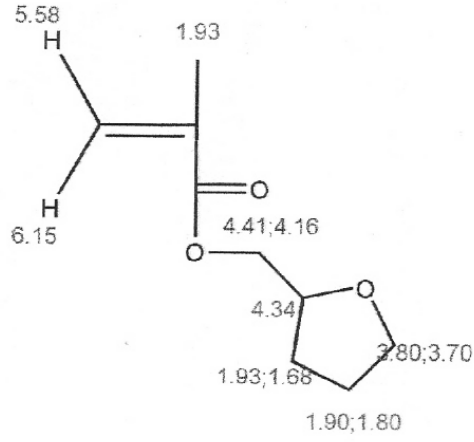
3.5. $^1\text{H-NMR}$ Çalışması

Sabit çözelti derişiminde 5.0×10^{-3} M başlatıcı, 0.47 M monomer ve 0.3 M H_2SO_4 kullanılarak 25°C ' da 8saat elektrokimyasal ve kimyasal olarak elde edilen PTHFMA örneklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmıştır.

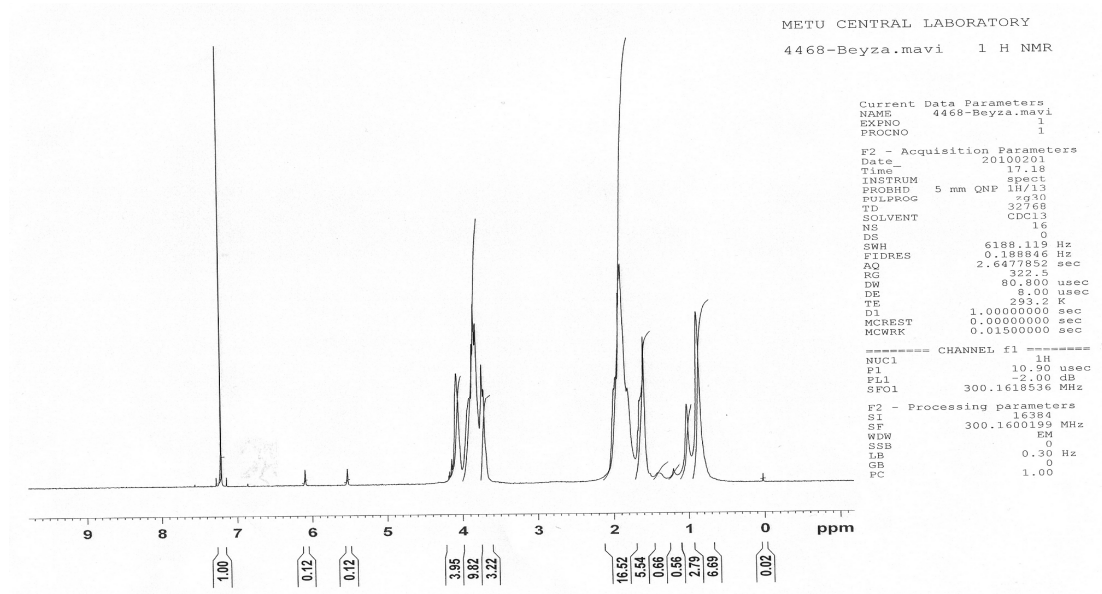


Şekil 3.28. THFMA' nın $^1\text{H-NMR}$ spektrum

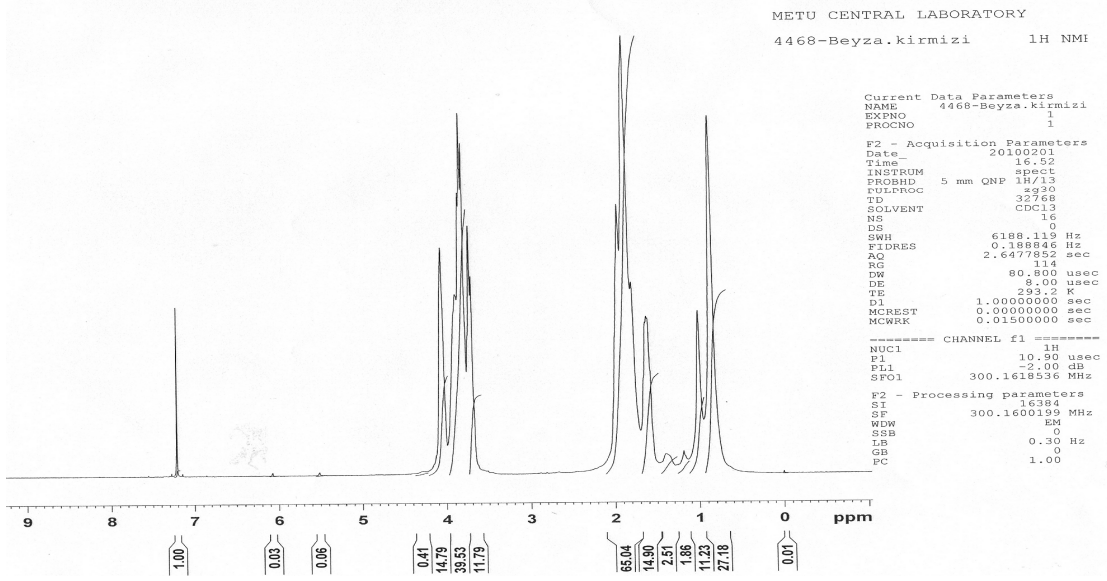
THFMA monomerinin görülen piklerin önerilen değerleri aşağıdaki yapı üzerinde verilmiştir.



Şekil 3.29. THFMA'da önerilen $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri



Şekil 3.30. Elektrokimyasal olarak elde edilen PTHFMA örneğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

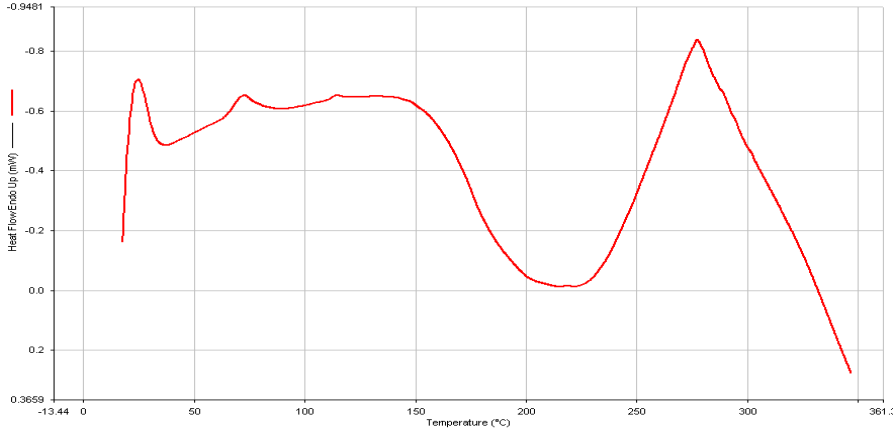


Şekil 3.31. Kimyasal olarak elde edilen PTHFMA örneğinin ¹H-NMR spektrumu

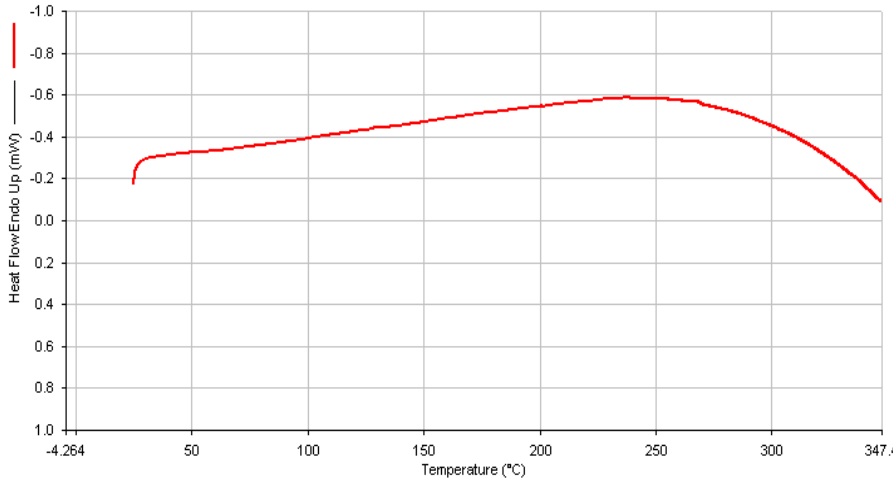
Monomerde Şekil 3.29 ile önerilen proton NMR sinyalleri, elektrokimyasal ve kimyasal yöntemle elde edilen polimer örneklerinin proton NMR sinyalleri ile karşılaştırıldığında, polimer spektrumlarında 1 ppm civarında görülen sinyalin dışında tüm sinyallerin polimer spektrumunda da hafif kaymalarla birlikte yerlerini koruduğu görülmüştür. Her iki polimer spektrumunda da 1 ppm civarında görülen pikler, metilen (-CH₂-) sinyalleridir. Tetrahidrofurfuril halkalı yapısında görülen 4.34, 1.93, 1.90, 3.80 ppm'deki sinyaller polimer yapısında da aynı değerlerde ya da hafif kaymalarla yerlerini korumuşlardır. 7 ppm civarında görülen sinyal çözücü CDCl₃ pikidir. FTIR ve ¹H-NMR sonuçları birlikte değerlendirildiğinde THFMA'nın polimerleşmesine büyük bir çoğunlukla halka açılmasının katılmadığını, küçük miktarda tetrahidrofurfuril halkasının açıldığını ve/veya sonuçta da dallanmış yapıda polimer olabileceği ve polimerleşmenin vinilik bağın açılmasıyla yürüdüğünü söyleyebiliriz. Polimerler kolayca çözülebildiklerinden polimerleşme sırasında açılan halkalı yapının polimeri çapraz yapıya götürmediğini söyleyebiliriz.

3.6. DSC Çalışması

Sabit çözelti derişiminde 5.0×10^{-3} M başlatıcı, 0.47 M monomer ve 0.3 M H_2SO_4 kullanılarak $25^\circ C$ ' da 4 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin termal davranışı Şekil 3.32' de verilmiştir. PTHFMA örneklerinin DSC termogramları ısınma hızı $10^\circ C/dak$ olacak şekilde ve N_2 atmosferi altında alınmıştır. Ölçümler aynı örnek için aynı koşullarda soğuduktan sonra ikinci kez ısıtılarak tekrarlanmıştır. Ölçümler oda sıcaklığı ile $350^\circ C$ aralığında alınmıştır.



Şekil 3.32. $25^\circ C$ ' da, 4 saat kimyasal polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın DSC termogramı (1. ısıtma)

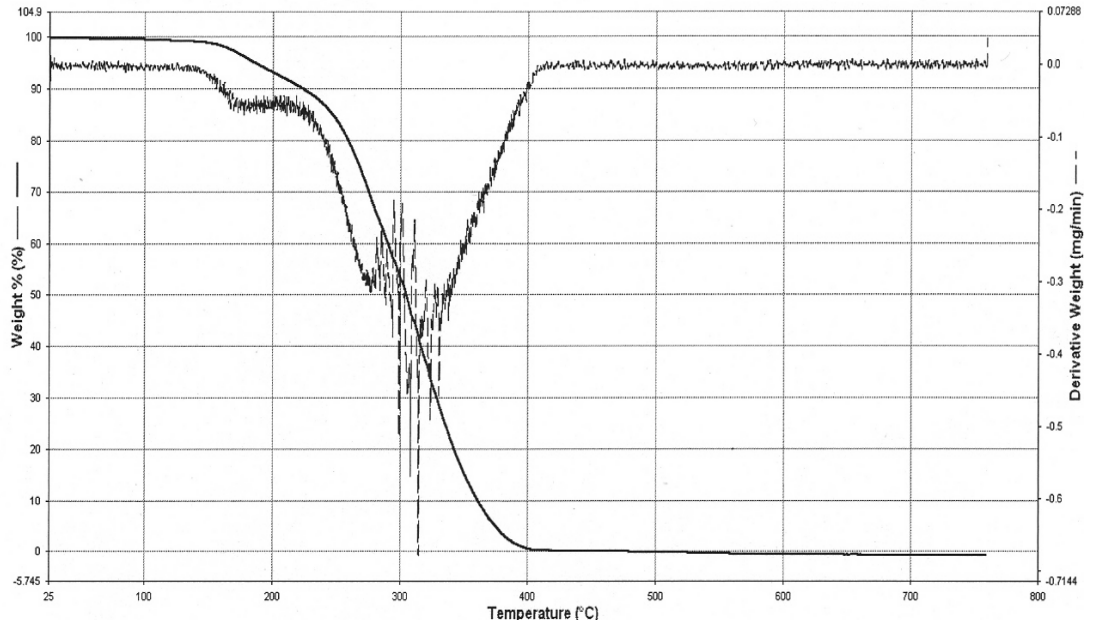


Şekil 3.33. $25^\circ C$ ' da, 4 saat kimyasal polimerleşmeyle elde edilen PTHFMA' nın DSC termogramı (2. ısıtma)

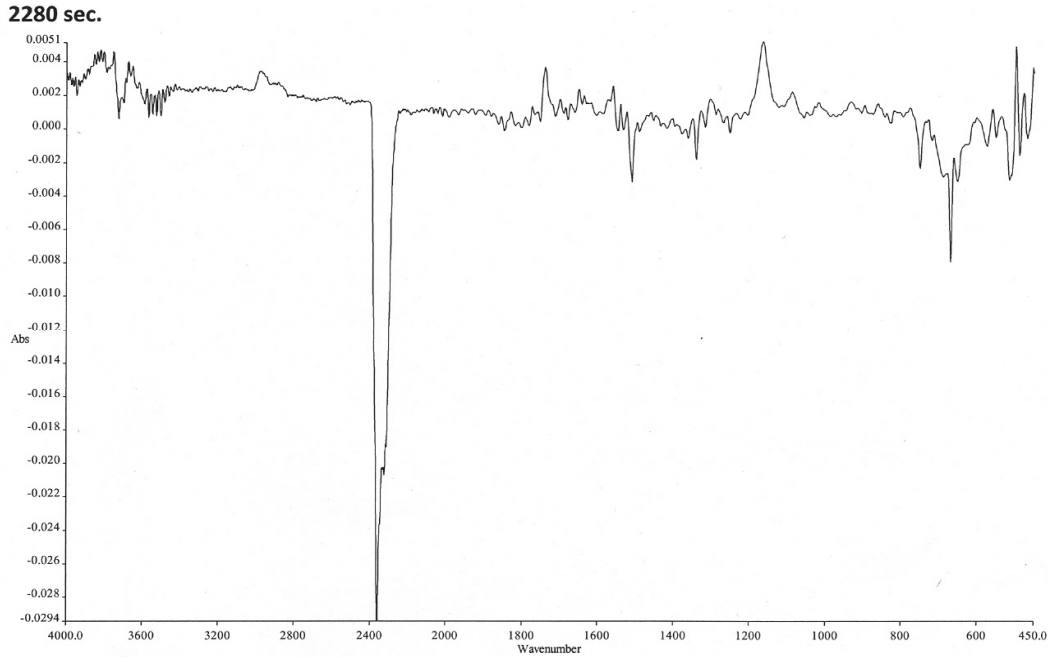
Şekil 3.32' de görüldüğü gibi 70°C civarında endotermik bir pik vardır. Bu endotermik pik PTHFMA örneğinin camsı geçiş sıcaklığı olarak, 220°C civarındaki geniş ekzotermik pik ileri polimerleşme piki olarak yorumlanmıştır. Şekil 3.33 ise aynı örneğin soğutulduktan sonraki aynı DSC deneysel şartlarında alınmış termogramıdır. Termogramda herhangi bir geçiş görülemez. Birinci taramada 300°C' a kadar ısıtılan örnekte polimer pişmiş, tetrahidrofurfuril halkaları muhtemelen açılmış ve yapı çapraz bağlı hale gelmiştir.

3.7. TGA-FTIR Çalışması

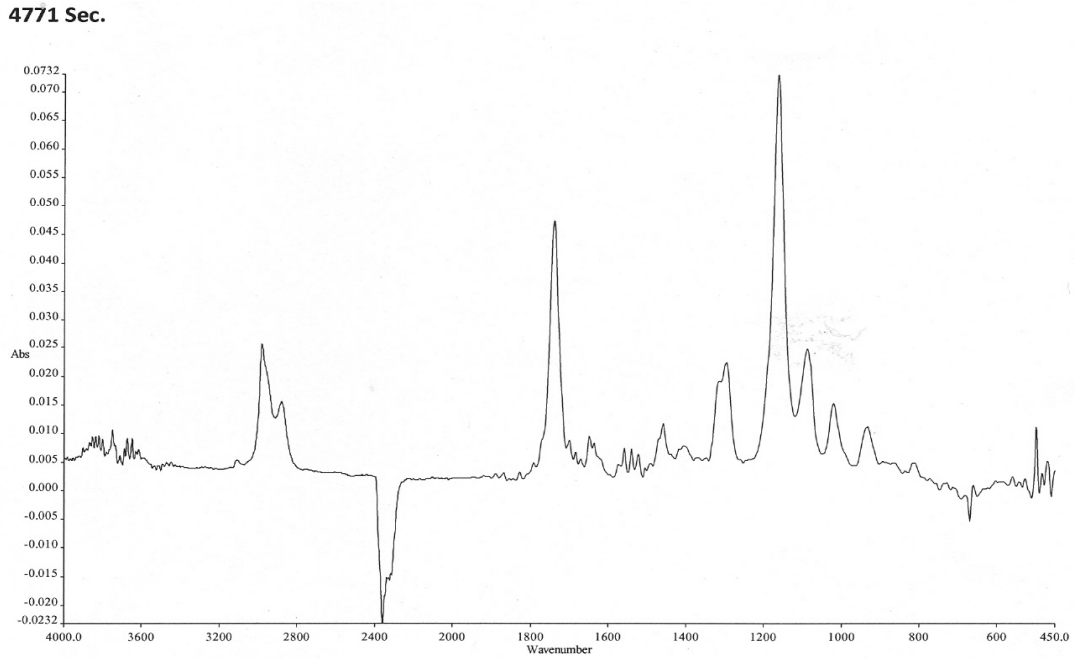
Sabit çözelti derişiminde 5.0×10^{-3} M başlatıcı, 0.47 M monomer ve 0.3 M H_2SO_4 kullanılarak 25°C'da 8 saat kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneklerinin TGA-FTIR spektrumları $N_2(g)$ ortamında, 25-800 °C sıcaklık aralığında, 10°C / dakika ısıtma hızında ölçülerek alınmıştır.



Şekil 3.34. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın TGA termogramı

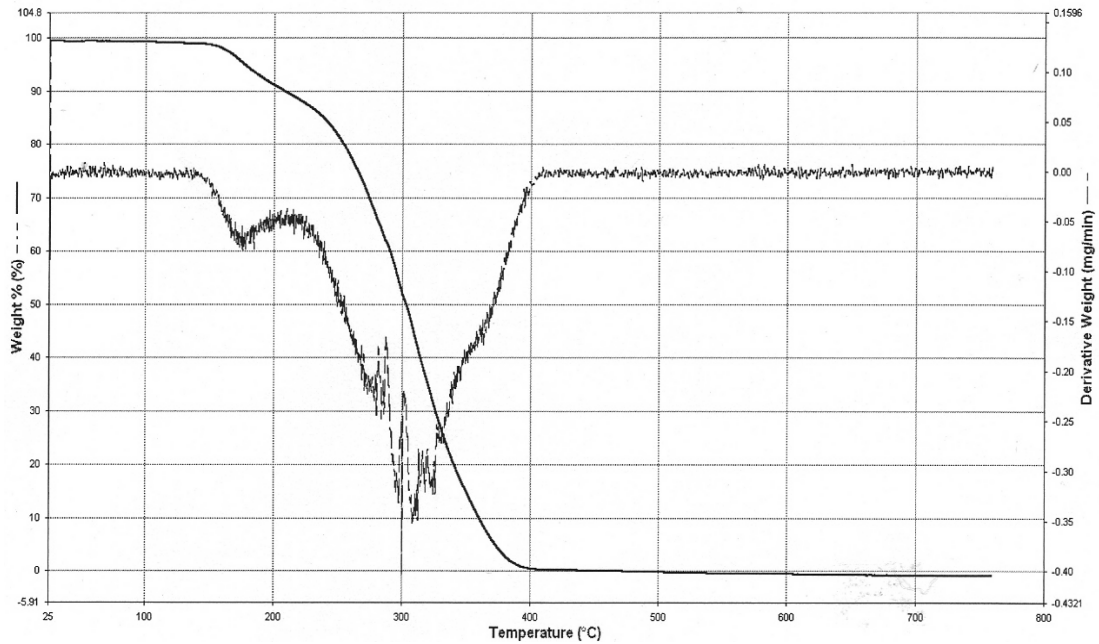


Şekil 3.35. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın 355°C' daki FTIR spektrumu

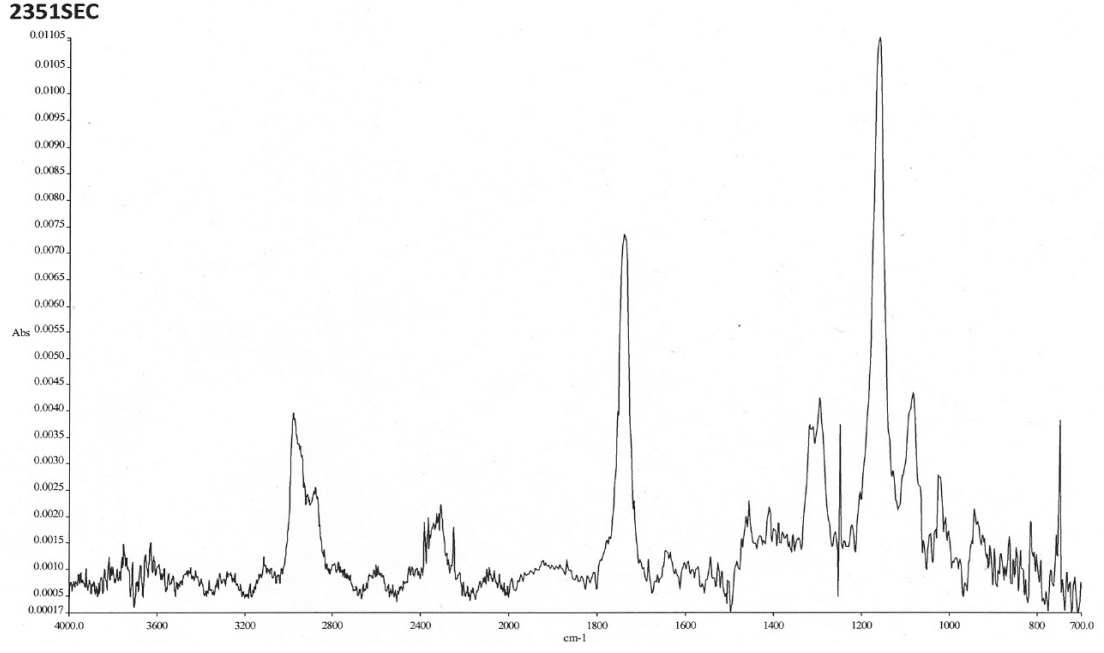


Şekil 3.36. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın 770°C' daki FTIR spektrumu

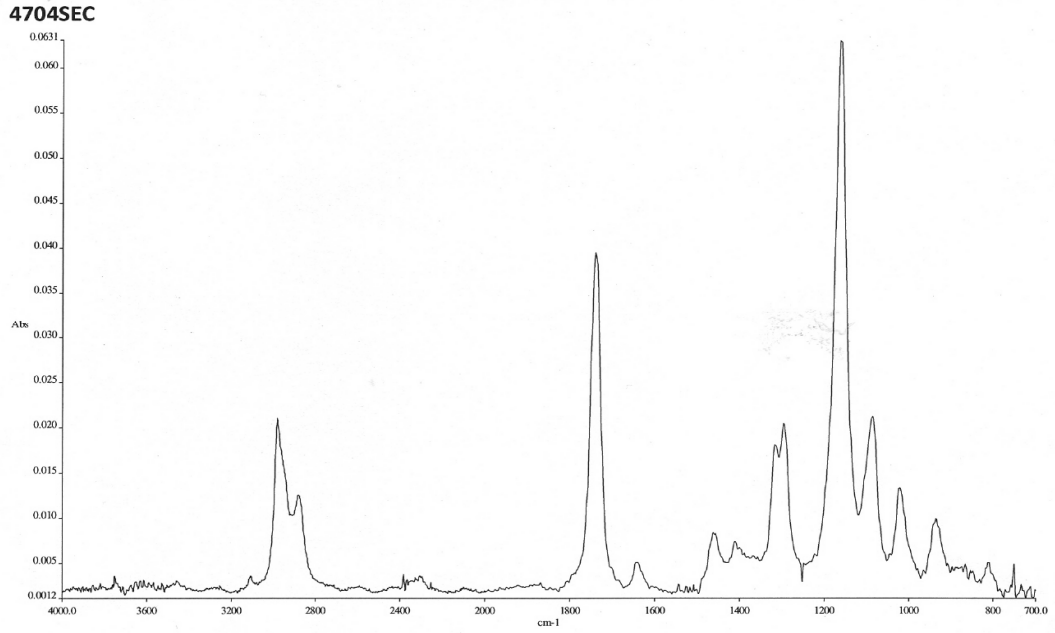
Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi ile elde edilen polimerlerin TGA termogramı incelendiğinde 175 ve 300°C merkezli iki basamaklı kırılma görülmektedir. Polimerde madde kaybı 150°C civarında başlamış ve 220°C civarında hızını kaybetmiştir. İkinci kez madde kaybı 250°C civarında başlamış 300°C en fazla değere ulaşmış ve 400°C’ da sonlanmıştır. Şekil 3.35 ve 3.36 ikinci kez madde kaybının en yüksek hıza ulaştığı, şekil 3.36 ise madde kayıpları tamamlandıktan sonra elde edilen FTIR spektrumlarıdır. FTIR spektrumları incelendiğinde 2360 cm⁻¹ civarında gelen şiddetli CO₂ absorpsiyon bandı görülmektedir. Bu bandın varlığı ve şiddetinin büyük olması polimer üzerindeki ester grubunun koptuğunu daha sonrada kopan gruptan karbon dioksitin ayrıldığını göstergesi olabilir. Şekil 3.36’de verilen yüksek sıcaklıkta alınan FTIR spektrumu incelendiğinde ise monomer spektrumunda görülen karakteristik bandların hemen hemen hepsinin yerlerini koruduğunu görmekteyiz. Bunun sebebi yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda polimerdeki halkalı yapının polimerleşmeye katılmasıyla çapraz bağlı yapının oluşması ve kopmanın depolimerleşme şeklinde olduğu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 3.37. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA’ nın TGA termogramı



Şekil 3.38. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın 367°C' daki FTIR spektrumu



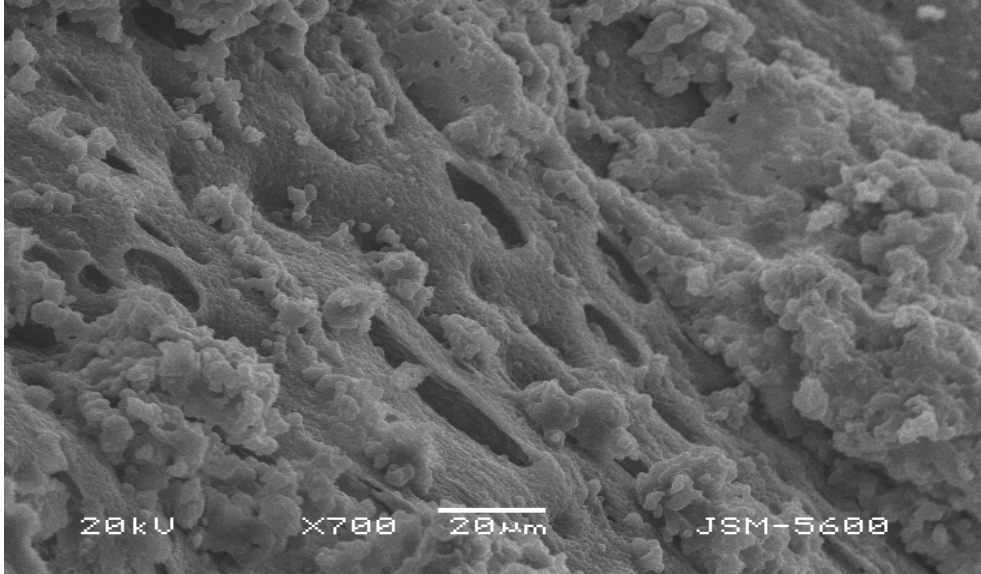
Şekil 3.39. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA' nın 759°C' daki FTIR spektrumu

Kimyasal deney koşulları kullanılarak elde edilen örneklerin TGA termogramı elektrokimyasal koşullar ile elde edilen örneklerle hemen hemen aynı özellikleri

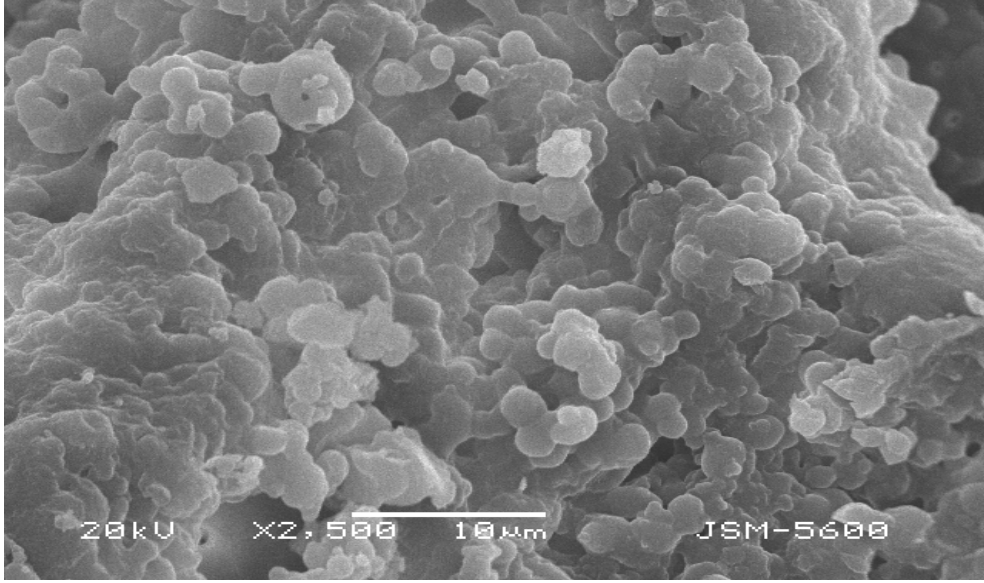
taşımaktadır. Şekil 3.38’ de verilen FTIR spektrumunda 2360 cm^{-1} civarında görülen karbondioksit bandı çalışılan daha yüksek sıcaklıkta daha belirsiz hale gelmiştir. Her iki sıcaklıkta da alınan spektrumlarda monomerdeki karakteristik bandlar hemen hemen yerlerini korumaktadır. Bunun sebebi elektrokimyasal yöntemle yapılan polimerlerde de olduğu gibi yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda polimerden ayrılanın grupların monomer olduğu ve kırılmanın da depolimerleşme şeklinde olduğu sonucuna varabiliriz.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı Spektrometresi (EDS)

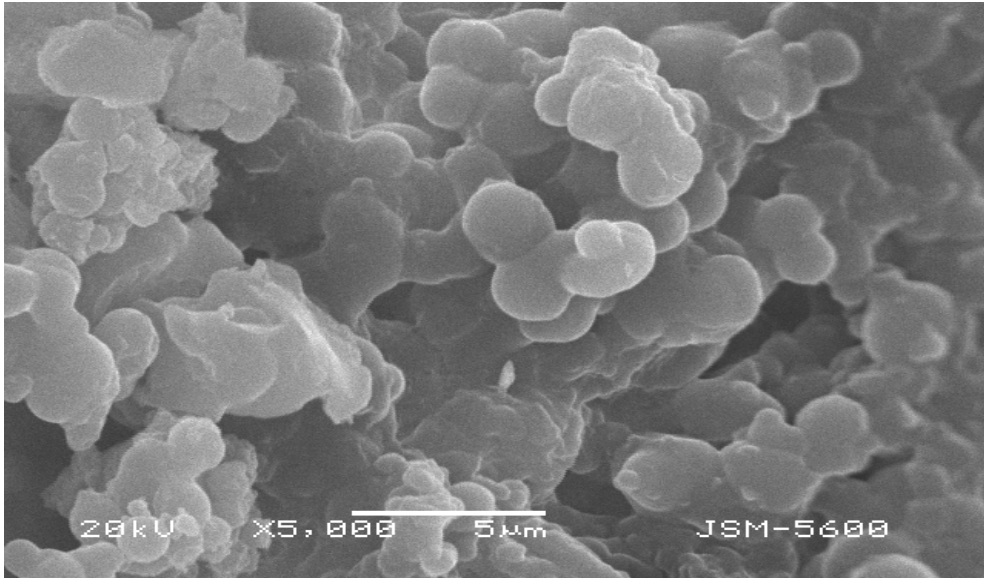
Çözücüdeki DMF oranı %80, su oranı %20, başlatıcı derişimi $5.0 \times 10^{-3}\text{ M}$ ve 0.47 M monomer derişiminde 25°C ’ da 8 saat polimerleşme ile (kimyasal ve elektrokimyasal) elde dilen PTHFMA örneklerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri Şekil 3.40, 3.41, 3.42, 3.43, 3.44 ve 3.45 ’ de verilmiştir.



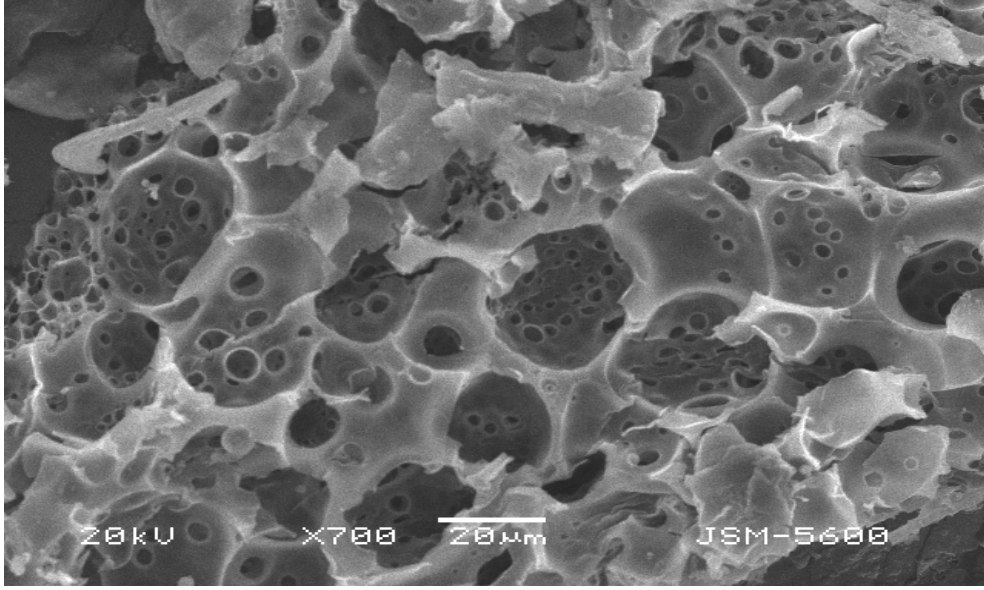
Şekil 3.40. 25°C ’ da 2V gerilim uygulanarak 8 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde dilen PTHFMA örneğinin 700 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü



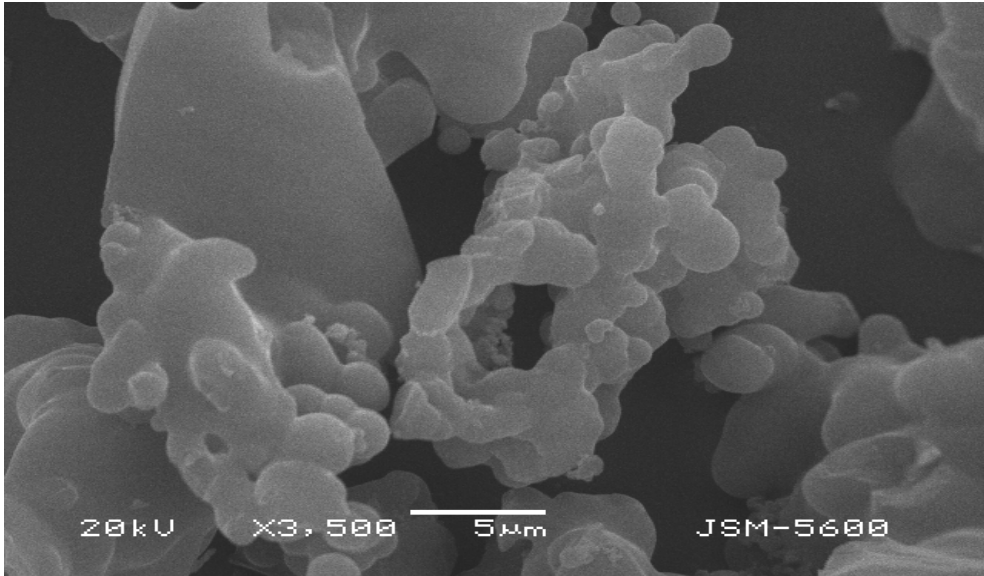
Şekil 3.41. 25°C' da 2V gerilim uygulanarak 8 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 2500 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü



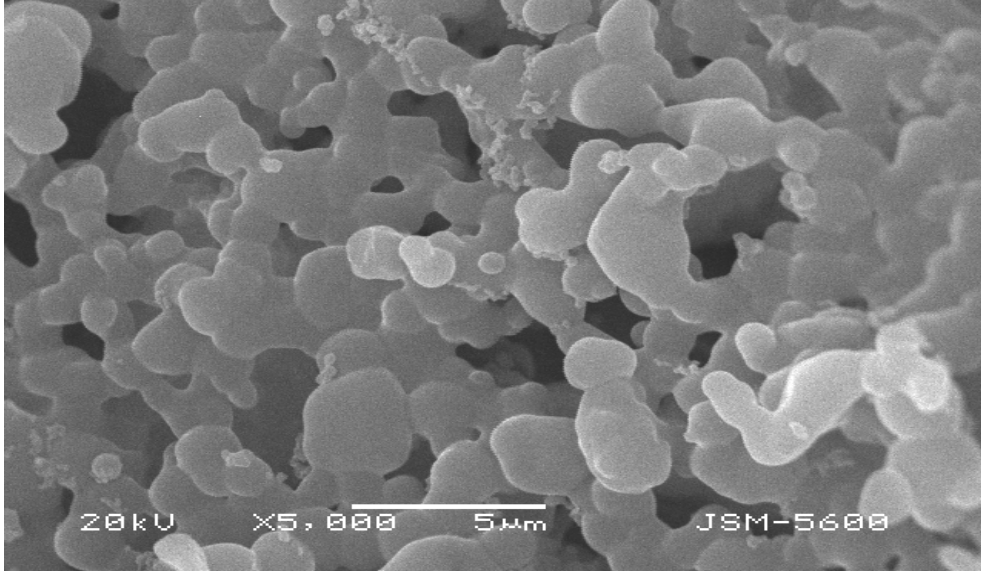
Şekil 3.42. 25°C' da 2V gerilim uygulanarak 8 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 5000 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü



Şekil 3.43. 25°C' da 8 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 700 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü



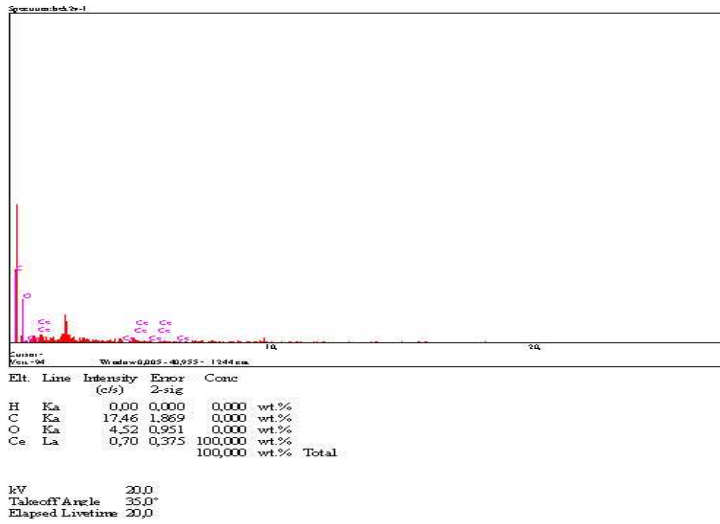
Şekil 3.44. 25°C' da 8 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 3500 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü



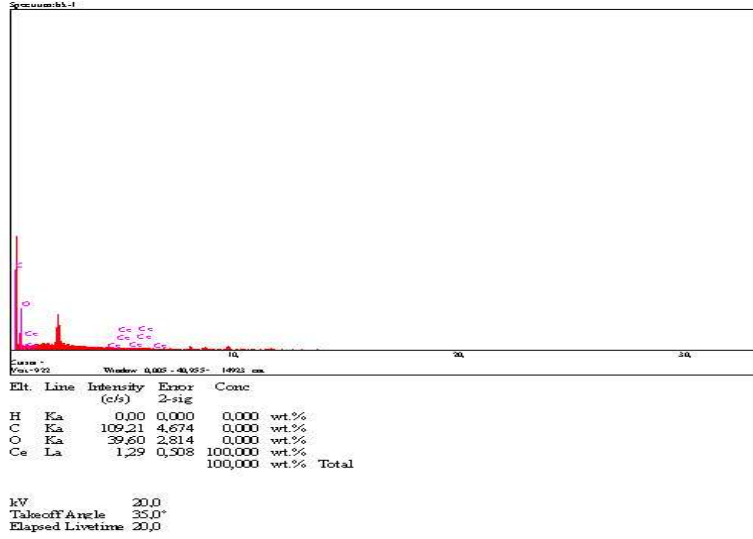
Şekil 3.45. 25°C’ da 8 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin 5000 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü

Taramalı elektron mikroskop görüntülerinden polimerin yapılış yöntemi ne olursa olsun polimer zincirlerinin rastgele kümelenmiş ve birbiri üzerine yığılmış olduklarını söyleyebiliriz.

- EDS spektrumu



3.46. 25°C’ da 2V gerilim uygulanarak 8 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin EDS spektrumu



3.47. 25°C’ da 8 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA örneğinin EDS spektrumu

Şekil 3.46 ve 3.47’ de verildiği üzere elektrokimyasal ve kimyasal koşullar altında elde edilen polimer örneklerinin EDS spektrumlarında Ce görülmektedir. Bu Ce piklerinin sayfa 7’ de verilen eşitlik 1.16 ve 1.17 ve sayfa 54’ de verilen eşitlik 3.12 ile ifade edilen, sonlanmanın monomoleküler sonlanma ile de olabileceğini göstermektedir.

4. SONUÇLAR

1. Tetrahidrofurfuril metakrilat Ce(IV)-DMF redoks sisteminde kimyasal ve elektrokimyasal olarak polimerleşmektedir.
2. Elektrokimyasal yöntem kullanılarak yapılan polimerleşme çalışmalarında elde edilen yüzde dönüşüm değerleri, kimyasal yöntemle elde edilenlere göre başlangıçta hemen hemen aynı iken, süre ilerledikçe bir miktar artmıştır.
3. Elektrokimyasal başlamanın görünen aktifleşme enerjisi 33.09 kJ/mol' dur.
4. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTHFMA genel organik çözücülerde çözünebilmektedir.
5. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerin viskozite ortalama molekül kütlesi aynı deneysel koşullarda kimyasal polimerleşme ile edilen polimerin viskozite ortalama molekül kütesinden daha yüksektir.
6. Polimerin yüzde dönüşümüne polimerleşme süresinin, uygulanan gerilimin, monomer, sülfürik asit ve başlatıcı derişimin, sıcaklığın ve çözücüde bulunan DMF' nin etkisi belli bir değere kadar artan sonra azalan ya da sabit kalan bir değer şeklindedir.
7. Tetrahidrofurfuril metakrilatın polimerleşmesinde post-polimerleşme görülmekte ve hidrokinon polimerleşmeyi durdurmaktadır.
8. Polimerleşme vinilik bağın açılmasıyla yürümektedir, tetrahidrofurfuril grupları büyük oranda polimerleşmeye katılmamaktadır.
9. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı 70°C civarındadır.
10. Elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşme ile elde edilen her iki polimer örneği içinde iki basamaklı kırılma görülmüştür.

11. Polimerler rastgele kümelenmiş ve birbiri üzerine yığılmıştır.

KAYNAKLAR

- (1) Saraç, A., S., Redox polymerization, Prog. Polym. Sci., 24, 1149-1204, 1999.
- (2) Saraç, A., S., Özkara, Ş., Solvent effect on methyl methacrylate polymerization by cerium (IV), Macromol Chem. Phys., 201,2742-2746, 2000.
- (3) Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, ISBN, 975, 8640, 27, 5, Ankara 2004.
- (4) Fried, J., R. , Polymer Science & Technology, second edition, ISBN 0-13-018168-4.
- (5) Zafar, M., M., Mahmud R., Polymerization of tetrahydrofurfuryl methacrylate in solution, Die Macromolekulare Chemie, 175, 2627-2633, 1974.
- (6) Zafar, M., M. , Mahmood, R. , Viscosities of dilute solutions of poly (tetrahydrofurfuryl methacrylate), Die Macromolekulare Chemie, 175, 903-912, 1974.
- (7) Rajendrakumar, K., Dhamodharan, R. , Ambient temperature atom transfer radical copolymerization of tetrahydrofurfuryl methacrylate and methyl methacrylate : Reactivity ratio determination, European Polymer Journal, 45, 2685-2694, 2009.
- (8) Bhusate, M., Braden, M., Low shrinkage monomer polymer compositions useful bin biomedical applications. UK Patent 2107341. B, 1985.
- (9) Patel, M., P., Braden, M. , Davy, K.,W., Polymerisation shrinkage of some methacrylate esters. Biomaterials, 8:53-6, 1987.
- (10) Patel, M., P., Braden, M., Cross – linking and ring opening during polimerization of heterocyclic methacrylates and acrylates. Biomaterials,

10:227-80, 1989.

- (11) Patel, M., P., Braden, M., Heterocyclic methacrylates for clinical applications. I. Mechanical properties. *Biomaterials* 12:645-8, 1991.
- (12) Patel, M., P., Braden, M., Heterocyclic methacrylates for clinical applications. II. Room temperature polymerising systems for potential clinical use. *Biomaterials*, 12:649-52, 1991.
- (13) Patel, M., P., Braden, M., Heterocyclic methacrylates for clinical applications. III. Water absorption characteristics. *Biomaterials*, 12:653-7, 1991.
- (14) Braden, M., Downes, S., Patel, M., P., Davy, KWM. The use of biomaterials, for tissue repair. UK Patent 91244871.1, 1991.
- (15) Downes, S., Archer, R., S., Kayser, M., V., Patel, M., P., Braden, M., The regeneration of articular cartilage using a new polymer system, *J. Mater Sci: Mater Med* 5:88- 95, 1994.
- (16) Reissis, N., Downes, S., Kayser, M., V., Lee, D., Bentley, G., Characterisation of the repair tissue in articular cartilage defects using silver - enhanced colloidal gold immunostaining. *J. Mater Sci: Mater Med* 5:402-6, 1994.
- (17) Reissis, N., Downes, S., Kayser, M., V., Lee, D., Bentley, G., A simple method of cartilage repair using a new polymerising system : ultrastructural characteristics of the repair tissue. *J. Mater Sci : Mater Med* 5:793-7, 1994.
- (18) Pearson, G., J., Picton, D., C., A., Braden, M., Longma, C., The effects of two temporary crown materials on the dental pulp of monkeys (*Macaca Fascicularis*). *J. Int Endodontics* 19:121-4, 1986.
- (19) Di, Silvio, L., Kayser, M., V., Downes, S., Validation and optimisation of a

polymer system for potential use as a controlled drug delivery system. *Clin Mater* 16:91-9, 1994.

- (20) Patel, M., P., Braden, M., Downes, S., Heterocyclic methacrylate - based drug release polymer system. *J. Mater Sci: Mater Med* 5:793-7, 1994.
- (21) Patel, M., P., Pearson, G., J., Braden, M., Mirza, M., A., Fluoride ion release from two methacrylate polymer systems. *Biomaterials* 19:1911-7, 1998.
- (22) Sawtell, R., M., Downes, S., Patel, M., P., Clarke, R., L., Braden, M., Heterocyclic methacrylates for clinical applications further studies of water sorption. *J. Mater Sci: Mater Med* 8:667-4, 1997.
- (23) Riggs, P., D., Braden, M., Tilbrook, D., A., Swai, H., Clarke, R., L., Patel, M., P., The water uptake of poly (tetrahydrofurfuryl methacrylate), *Biomaterials* 20, 435-441, 1999.
- (24) Sanchis, M., J., Diaz-Calleja, R., Garcia-Bernabe A., Alegria, L., Gargallo, L., Radic D., Water sorption by poly(tetrahydrofurfuryl methacrylate)'s, *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, 109-120, 2008.
- (25) Nazhat, S., N., Parker, S., Patel, M., P., Braden, M., Isoprene - styrene copolymer elastomer end tetrahydrofurfuryl methacrylate mixtures for soft prosthetic applications, *Biomaterials*, 22, 2411-2416, 2001.
- (26) Wyre, R., M., Downes, S., An in vitro investigation of the PEMA/THFMA polymer system as a biomaterial for cartilage repair, *Biomaterials*, 21, 335-343, 2000.
- (27) Moustafa, A., B., Kandil, E., E., Hady, B., A., Ghanem, N., A., Some wood polymer composites II, *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*, 65, 121-132, 1977.

- (28) H. Yazar, Tetrahidrofurfuril Metakrilatın Ce(IV) Varlığında Polimerleşmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2009.
- (29) Saraç, A., S. , Özkara, Ş. , Ustamehmetoğlu, B. , Özgür, G. , Electroinduced polymerization of acrylonitrile in the presence of Ce(IV) J. Polym. Sci, Part A:Polym. Chem., 37, 2319-2327, 1999.
- (30) Billmeyer F. W. , Texbook of Polymer Science Second Edition, New York, September, 1970.
- (31) Özeroğlu, C., Güney, A. , Saraç, A., S., Mustafaev, I. M., The polymerization of acrylamide initiated with Ce(IV) and KMnO_4 redox system in the presence of glycine, Journal of Polymer Science, 60, 759-765, 1996.
- (32) Saraç, A., S., Erbil, C. , Soydan, A., B. , Polymerization of acrylamide initiated electrogenerated cerium (IV) in the presence of EDTA, Journal of Polymer Science, 44, 877-881, 1992.
- (33) Fernandez, M., D., Guzman, G., M. , Aqueous Polymerization of methyl methacrylate initiated by Ce(IV)-alcohol redox systems : Effect of acid concentration and additives, Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry 27, 2427-2433, 1989.
- (34) Fernandez, M., D. , Pelayo, A. , Otero, T., F., Guzman, G., M. Polymerization of methyl methacrylate initiated by the redox system Ce(IV)/isobutyl alcohol, Journal of Polymer Science, 23, 79-83, 1985.
- (35) Fernandez, M., D. , Fernandez, T. , Fernandez, M., J. , Guzman, G., M. , Polymerization of methyl methacrylate initiated by a ceric ion-isopropyl alcohol redox system, Journal of Polymer Science, 22, 2729-2732, 1984.
- (36) Reddy, V., G. , Eunice, L., S. , Kalaiarası, R. , Sriram, R. , Aqueous polymerization of methyl methacrylate initiated by ceric ion reducing agent

system in sulfuric acid medium , Journal of Applied Polymer Science, 62, 257-265, 1996.