

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALLİL METAKRİLATIN Ce(IV)-İZOPROPİL ALKOL REDOKS
SİSTEMİNDE POLİMERLEŞMESİ

Eda GÜMÜŞ

HAZİRAN 2010

Kimya Anabilim Dalında Eda GÜMÜŞ tarafından hazırlanan ALLİL METAKRİLATIN Ce(IV)-İZOPROPİL ALKOL REDOKS SİSTEMİNDE POLİMERLEŞMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Anabilim Dalı Başkanı

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

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

ALLİL METAKRİLATIN Ce(IV)-İZOPROPİL ALKOL REDOKS SİSTEMİNDE POLİMERLEŞMESİ

GÜMÜŞ, Eda

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Haziran 2010, 77 sayfa

Allil metakrilat (AMA), izopropil alkol (İPA), varlığında Ce(IV) iyonuyla farklı deneysel koşullar altında elektrokimyasal ve kimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimer PAMA, genel organik çözücülerde çözünmemiştir. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerlerin yüzde dönüşümü, kimyasal polimerleşmeyle elde edilenlerden ya daha fazla ya da eşittir. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerlerin görünen aktifleşme enerjisi 52.88 kJ/mol' dür. Polimerleşmeye ortamdaki oksijenin ve UV' nin etkisinin olduğu görülmüştür. Polimerleşme tepkime hızının İPA derişimine 1/2, monomer derişimine 3/2 dereceden bağlı olduğu ve Ce(IV) derişimine ise bağlı olmadığı yapılan UV-Vis spektrofotometresi çalışmasından anlaşılmıştır. PAMA' nın farklı koşullarda elde edilen örnekleri FTIR, DSC ve TGA-FTIR ile karakterize edilmiş ve polimerlerin görüntüleri SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile alınmıştır. Yapılan analizler, AMA' nın polimerleşmesinin vinilik bağın açılmasıyla ilerlediğini, allilik grupların polimerleşmeye katılmadığını göstermiştir. DSC analizi sonucu camsı geçiş sıcaklığı gözlenememiştir. TGA-FTIR çalışmaları sonucunda iki basamaklı kırılma görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Allil Metakrilat, Poli(allil metakrilat), Redoks Polimerleşme, Ce(IV) ile Başlama, Elektrokimyasal Başlama

ABSTRACT

POLYMERIZATION OF ALLYL METHACRYLATE INITIATED BY Ce(IV)- ISOPROPYL ALCOHOL REDOX SYSTEM

GÜMÜŞ, Eda

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

June 2010, 77 pages

Allyl methacrylate (AMA), was polymerized chemically and electrochemically in the presence of isopropyl alcohol (IPA) and Ce(IV) ion under different experimental conditions. Polymers obtained PAMA, have not been dissolved in common organic solvents. Percent conversions of polymers obtained by electrochemical polymerization are either equal or a higher than the polymers obtained by chemical polymerization. The apparent activation energy of the polymers obtained by chemical method was 52.88 kJ/mol. It was found that, oxygen and UV affect the polymerization. It was observed that, the polymerization rate depends on the concentration of IPA by $1/2$, the monomer concentration $3/2$ and not Ce(IV) concentration under UV-Vis spectroscopy investigation. Polymers PAMA, were characterized by FTIR, DSC and TGA-FTIR and SEM pictures were taken. Depending on the analysis, it was found that the polymerization proceeds by opening of vinylic bond and not allylic bond. Glasstransition temperatures were not observed by DSC analysis. TGA-FTIR analysis showed two stage degradation .

Key words : Allyl Methacrylate, Poly(allyl methacrylate),Redox Polymerization, Initiation by Ce (IV), Electrochemical Initiation

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında benden hiçbir yardımını esirgemeyen ve çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ' ye, çalışmalarım süresince benden hiçbir yardımını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma ve tez çalışmam süresince büyük fedakarlıklarla her zaman yanımda olan arkadaşım Beyza UYGAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tezime olumlu eleştirileri ile tezimin oluşturulmasına katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL' a ve Sayın Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA' ya teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her aşamasında olduğu gibi tez süresince de benden destek ve yardımlarını esirgemeyen anneme, babama ve bilgisayar konusunda yardımlarını gördüğüm Bekir DEMİRTAŐ' a sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
1.GİRİŞ	1
1.1. Allil Metakrilat.....	1
1.2. Radikalik Katılma (Zincir) Polimerleşmesi.....	2
1.2.1. Vinil Radikal Polimerleşmesi.....	2
1.2.2. Allil Monomerlerinin Polimerleşmesi (Özönleme).....	4
1.2.3. Redoks Polimerleşmesi.....	5
1.2.3.1. Ce(IV) ile Başlama.....	7
1.2.3.2. Elektrokimyasal Ce(IV) ile Başlama.....	8
1.3. AMA' nın Polimerleşmesi.....	11
1.4. Çalışmanın Amacı.....	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM	17
2.1. Kimyasallar.....	17
2.1.1. Monomer.....	17
2.1.2. Çözücüler.....	17
2.1.3. Elektrolit (H ₂ SO ₄).....	17
2.1.4. Başlatıcı (Ce (IV)).....	17
2.2. Elektroliz Hücresi.....	18
2.3. UV-Vis Çalışması.....	18
2.4. FTIR Ölçümleri.....	18
2.5. DSC Ölçümleri.....	19
2.6. TGA- FTIR (Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre Sistemi).....	19
2.7. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	19
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	20

3.1. Elektrokimyasal Polimerleşme	20
3.1.1. Elektrokimyasal Polimerleşmede % Dönüşümü Etkileyen Faktörler.....	21
3.1.1.1. Çözücüde Bulunan İPA Derişiminin Etkisi	21
3.1.1.2. Sürenin Etkisi	24
3.1.1.3. Gerilimin Etkisi	25
3.1.1.4. Monomer (AMA) Derişiminin Etkisi.....	26
3.1.1.5. H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi.....	29
3.1.1.6. Başlatıcı Derişiminin (Ce (IV)) Etkisi	31
3.1.1.7. Sıcaklığın Etkisi	34
3.1.1.8. N ₂ (g) Etkisi	37
3.1.1.9. Hücre Yapısının Etkisi	38
3.1.1.10. Post Polimerleşme	39
3.2. Kimyasal Polimerleşme	41
3.2.1. Çözücüde Bulunan İPA Derişiminin Etkisi	42
3.2.2. Sürenin Etkisi	43
3.2.3. N ₂ (g) Etkisi.....	45
3.2.4. Işığın Etkisi	46
3.2.5. Hücre Yapısının Etkisi	47
3.3. Kinetik Çalışma.....	49
3.4. FTIR Analizi	57
3.5. DSC Çalışması	61
3.6. TGA-FTIR Çalışması.....	64
3.7. SEM Fotoğrafları	68
4. SONUÇLAR	72
KAYNAKLAR	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. AMA' nın bazı özellikleri.....	1
3.1. Hazırlanan katot ve anot çözeltileri.....	20
3.2. İPA derişiminin etkisi, anot ve katot çözeltileri.....	22
3.3. Polimerin % dönüşümüne çözücü içerisindeki İPA derişiminin etkisi.....	22
3.4. Sürenin etkisi, katot ve anot çözeltileri.....	24
3.5. Polimerin % dönüşümüne sürenin etkisi.....	24
3.6. Gerilimin % dönüşümüne etkisi	26
3.7. Monomer derişiminin etkisi, katot anot çözeltileri	27
3.8. AMA derişiminin % dönüşümüne etkisi	27
3.9. AMA derişiminin % dönüşümüne etkisi (emülsiyon).....	28
3.10. Sülfürik asit derişiminin etkisi, katot ve anot çözeltileri	29
3.11. H ₂ SO ₄ derişiminin % dönüşümüne etkisi.....	30
3.12. Başlatıcı derişiminin etkisi, katot ve anot çözeltileri	32
3.13. Başlatıcı derişiminin % dönüşümüne etkisi	32
3.14. Sıcaklığın etkisi, anot ve katot çözeltileri	34
3.15. Sıcaklığın % dönüşümüne etkisi.....	35
3.16. Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k, değerleri	36
3.17. N ₂ (g) etkisi, anot ve katot çözeltileri	37
3.18. N ₂ (g) etkisi	37
3.19. Hücre yapısının etkisi, anot ve katot çözeltileri.....	38
3.20. Hücre yapısının % dönüşümüne etkisi	39
3.21. Post polimerleşme	40
3.22. Kimyasal polimerleşme sağ ve sol taraf çözeltileri.....	41
3.23. Sol-sağ taraf çözeltileri.....	42
3.24. Kimyasal polimerleşmede dönüşümüne çözücü içerisindeki İPA'nın etkisi.....	43
3.25. Kimyasal polimerleşmeye sürenin etkisi,sol-sağ taraf çözeltileri.....	44
3.26. Kimyasal polimerleşmeye sürenin etkisi	44
3.27. N ₂ (g) etkisi, sol ve sağ taraf çözeltileri.....	45
3.28. Kimyasal polimerleşmeye N ₂ (g) etkisi.....	46

3.29. Sol- sağ taraf çözeltileri, ışığın etkisi.....	46
3.30. Işığın % dönüşüme etkisi.....	47
3.31. Kimyasal polimerleşmeye hücre yapısının etkisi.....	48
3.32. Kinetik çalışma değerleri.....	51

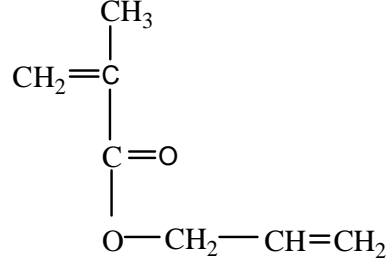
ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Polimerin % dönüşümüne çözücü içerisindeki İPA' nın etkisi	23
3.2. Polimerin % dönüşümüne sürenin etkisi.....	25
3.3. Gerilimin % dönüşüme etkisi.....	26
3.4. AMA derişiminin % dönüşüme etkisi.....	27
3.5. AMA derişiminin % dönüşüme etkisi (emülsiyon).....	28
3.6. H ₂ SO ₄ derişiminin % dönüşüme etkisi.....	30
3.7. Başlatıcı derişiminin % dönüşüme etkisi.....	33
3.8. Sıcaklığın % dönüşüme etkisi.....	35
3.9. Arrhenius denklemi, lnk – 1/T grafiği.....	36
3.10. Kimyasal polimerleşmede dönüşüme çözücü içerisindeki İPA'nın etkisi....	43
3.11. Kimyasal polimerleşmeye sürenin etkisi.....	45
3.12. AMA' nın absorpsiyon grafiği.....	51
3.13. Kinetik çalışma deney no:1.....	52
3.14. Kinetik çalışma deney no:2.....	52
3.15. Kinetik çalışma deney no:3.....	53
3.16. Kinetik çalışma deney no:4.....	53
3.17. Kinetik çalışma deney no:5.....	54
3.18. Kinetik çalışma deney no:6.....	54
3.19. Kinetik çalışma deney no:7.....	55
3.20. İPA derişiminin tepkime hızına etkisi.....	55
3.21. Ce(IV) derişiminin tepkime hızına etkisi.....	56
3.22. AMA derişiminin tepkime hızına etkisi.....	56
3.23. Monomerin (Allil metakrilat) FTIR spektrumu.....	57
3.24. 1.5 V gerilim, 25°C ve 7 saatte elde edilen PAMA' nın FTIR spektrumu...58	
3.25. 1.5 V gerilim, 35°C ve 3 saatte elde edilen PAMA' nın FTIR spektrumu...59	
3.26. 1.5 Vgerilim 25°C ve 4 saatte elde edilen PAMA' nın FTIR spektrumu....59	
3.27. 25°C, 4 saat ve kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın FTIR spektrumu.....	60
3.28. 1.5 V 4 saat 25 °C' da elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA'	

nin termogramı (1. ısıtma).....	62
3.29. 1.5 V 4 saat 25 °C’ da elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nin termogramı (2. ısıtma).....	62
3.30. 4 saat 25 °C’ da kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın termogramı (1. ısıtma).....	63
3.31. 4 saat 25 °C’ da kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın termogramı (2. ısıtma).....	63
3.32. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın TGA sonucu.....	64
3.33. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın 441°C’ daki FTIR spektrumu.....	65
3.34. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın 793°C’ daki FTIR spektrumu.....	65
3.35. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın TGA sonucu.....	66
3.36. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın 416°C’ daki FTIR spektrumu.....	66
3.37. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın 760°C’ daki FTIR spektrumu.....	67
3.38. Elektrokimyasal PAMA’ nın 1500 defa büyütülmüş SEM görüntüsü.....	68
3.39. Elektrokimyasal PAMA’ nın 5000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü.....	69
3.40. Elektrokimyasal PAMA’ nın 5000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü.....	69
3.41. Kimyasal PAMA’ nın 1500 defa büyütülmüş SEM görüntüsü.....	70
3.42. Kimyasal PAMA’ nın 2500 defa büyütülmüş SEM görüntüsü.....	70
3.43. Kimyasal PAMA’ nın 5000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü.....	71

1.GİRİŞ

1.1. Allil Metakrilat



Allil metakrilat, vinilik ve allilik olmak üzere doymamış reaktif grup taşıyan, difonksiyonel, polar, anyonik polimerleşmesi zor olan, reaktif bir ester grubu taşıyan bir monomerdır. Allil metakrilat (AMA) berrak, kendine özgü kokusu olan alev alıcı ve zehirli bir kimyasaldır. Üreticisi tarafından ortamın sıcaklığından ya da güneş ışığından etkilenip termal polimerleşmesini ya da fotokimyasal etkileşimini engellemek amacıyla, şişe içerisine % 0.01 monoetil eter hidrokinon ilavesi yapılmıştır. AMA' nın fiziksel özellikleri:(Çizelge 1.1)

Çizelge 1.1. AMA' nın bazı özellikleri

Özellik	Değer
Yoğunluk (+ 4°C)	0.933 g /mL
Kaynama noktası (1 atm)	140°C
Donma noktası (1 atm)	- 65°C

AMA sert plastiklerin üretiminde fonksiyonel bir ko-monomer olarak kullanıldığı gibi genellikle polimer zincirlerini birbirine bağlayan çapraz bağlayıcı olarak da kullanılmaktadır.

1.2. Radikal Katılma (Zincir) Polimerleşmesi

Vinil polimerleşmesi, pratikte çoğu kez radikal ya da iyonik başlatıcılarla başlatılır. Radikalik polimerleşmede, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, monomerdeki çifte bağın π elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, bir çift bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron, monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir serbest radikal oluşur. Aynı yürütücü kuvvet, polimer zincirinin sürekli olarak büyümesinden de sorumludur.

1.2.1. Vinil Radikal Polimerleşmesi

- Serbest Radikaller

Çoğu organik tepkime serbest radikal denilen ve çiftleşmemiş tek bir elektronu bulunan ara maddeler üzerinden yürür. 2,2'-bisazoizobütironitril gibi azo bileşikleri, benzoil peroksit gibi organik peroksitler, ısı etkisi altında ya da ışınlandırıldıklarında, zayıf bağlarının homolitik ayrışması ile serbest radikalleri verirler.



Burada $R\cdot$, başlatıcının homolitik parçalanması ile oluşan bir serbest radikali göstermektedir.

- Başlama

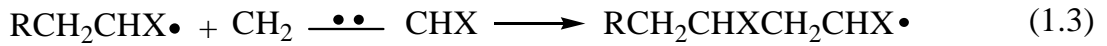
Başlatıcının bozunmasıyla tepkime ortamında ortaya çıkan serbest radikaller, vinil monomerlerinin çifte bağıyla tepkimeye girerek birincil radikal denilen, monomer üzerinde radikal bulunan yapıları meydana getirirler.



(1.2) ile verilen tepkimenin yürütücü kuvveti, spini ters olan iki elektronun çiftleşerek kovalent bir bağ oluşturmasındandır.

- Büyüme

Başlama basamağında oluşan birincil radikali monomer molekülünün katılmasıyla (1.3) tepkimesinde de verildiği gibi büyür.



Büyüme tepkimelerinde yüzlerce monomer zincire katılır. Zincirin büyümesini ve yüksek polimerin oluşmasını sağlayan büyüme tepkimesi, çoğu zaman büyük bir hızla ilerler. Birçok monomerde büyüme tepkimesinin hız sabitinin değeri $10^2 - 10^4$ litre/ mol-saniye civarındadır. (1)

- Sonlanma

Polimer zincirinin büyümesi bir noktada durur. Radikallerin birbiriyle tepkimeye girerek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir tepkime ile radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi sonucunda olur. Sonlanma basamağı iki şekildedir;

- Birleşerek sonlanma: İki radikalın birbirine katılmasıyla olur.
- Orantısız sonlanma: Burada radikal taşıyan gruplardan birinden diğerine hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Bu moleküllerden birinde doymuş ötekinde ise doymamış son gruplar bulunur.

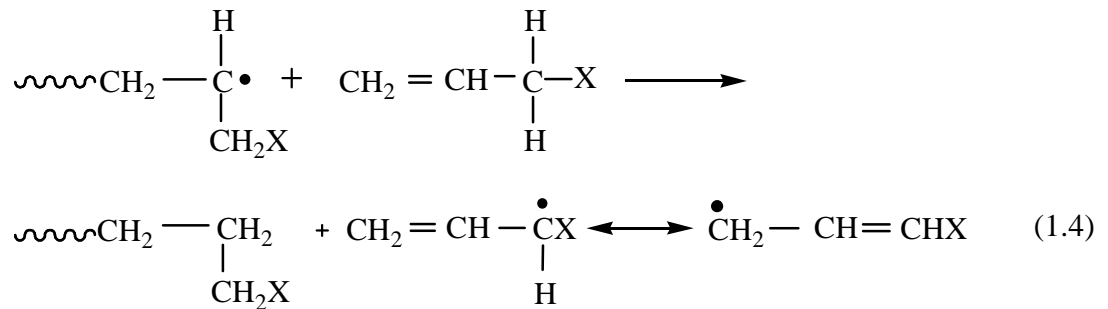
Sonlanma hız sabitlerinin değerleri genellikle $10^6 - 10^8$ litre/mol-saniye' dir. Bu değerler büyüme basamağındakinden çok daha büyük olmasına rağmen, polimer zincirinin büyümesi önlenemez. Çünkü, sistemde bulunan radikal türlerinin derişimi çok düşüktür. Polimerleşme hızı, kuramsal hız yasasında da verildiği üzere sonlanma basamağının hız sabitinin karekökü ile orantılıdır. Allil metakrilatın radikalik

polimerleşmesindeki başlama, büyüme ve sonlanma tepkimeleri ayrıntılı bir şekilde kaynaklar (2)' de verilmiştir. (2)

Büyüyen polimer zincirlerinin sonlanması bazen de transfer tepkimeleri ile gerçekleşir. Monomer katmayı sürdürebilecek aktif bir zincir, kinetik zincir uzunluğuna ulaşmadan önce, zincir transfer tepkimeleriyle aktifliğini kaybederek daha küçük boyda sonlanabilir. Zincir transfer tepkimeleri monomere, başlatıcıya, çözücüye, polimere ya da ortamda bulunan başka bir maddeye de olabilir.

1.2.2. Allil Monomerlerinin Polimerleşmesi (Özönleme)

Allil bileşiklerinin ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$) polimerleşmesi farklı bir şekilde olur. Polimerleşme süresince, büyüme, zincir transferi ve önleme tepkimelerinin hepsi bir arada yürür.



Tepkime ortamında oluşan allil radikalleri, rezonanstan dolayı oldukça kararlı bir radikal yapısı gösterdikleri için monomer katarak polimerleşmeye yol açamazlar. Dimoleküler birleşme ile aktifliklerini yitirirler. Bir anlamda parçalayıcı (degradatif) bir nitelik gösteren bu tür zincir transferi, normal büyüme tepkimesi ile yarışarak polimer zincirlerinin sadece birkaç monomer birimi yakalayıp sonlanmalarına yol açar. Buradaki olay, bilinen zincir transferlerinden farksızdır, ancak meydana gelen radikal yeterince aktif olmadığı için yeni bir zincir oluşumuna yol açmaz.

1.2.3. Redoks Polimerleşmesi

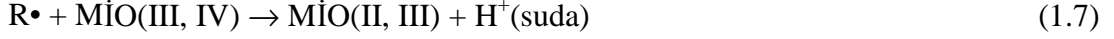
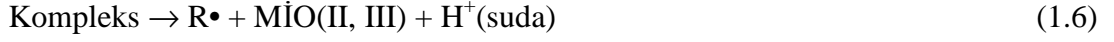
Radikalik başlayan polimerleşme tepkimelerinde radikal iki şekilde üretilebilir. Bunlardan birincisi, enerji absorpsiyonuyla kovalent bağların homolitik ayrışması, diğeri ise tek elektron içeren atomlardan ya da iyonlardan elektron transferidir. Redoks başlatıcılar, genelde suda çözünen ve oda sıcaklığında radikal üreten bileşiklerdir. Yükseltgen ve indirgen olarak görev yapan bu tür maddeler, kimyasal başlatıcıların bozunma hızının ayarlanmasının yanı sıra doğrudan bir zincir polimerleşmesini başlatmak için de kullanılabilir.

Redoks sisteminde, zincir polimerleşme tepkimesinin başlama basamağına ait aktifleşme enerjisi değeri yaklaşık 40–85 kJ/mol arasındadır. Aktifleşme enerjisinin küçük olması nedeniyle polimerleşme oda sıcaklığında ya da 30–40°C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir.

Redoks tepkimeleriyle sulu ortamda başlatılan polimerleşme çalışmaları genelde peroksitler, persülfatlar, peroksomonosülfatlar ve peroksidifosfatlar ile başlama olarak dört gruba ayrılır. Hemen hepsindeki ortak nokta, polimerleşme ortamında redoks tepkimeleriyle oluşan hidroksil radikali ya da sisteme bağlı olarak üretilen anyon radikalidir. Polimerleşme genelde ya hidroksil radikaliyle ya da üretilen anyon radikaliyle ilgili ara ürünlerle başlamaktadır.

Redoks başlamada metal iyon oksitleyiciler ile gerçekleştirilen tepkimelerde ise kimyasal ya da ortamda elektrokimyasal olarak üretilen olmak üzere Mn(III), Mn(IV), Mn(VII), Ce(IV), Fe(II), Fe(III) ve Co(III) iyonları kullanılmaktadır. Bu tip oksitleyici metal iyonları çok sayıda indirgen maddenin varlığında (alkoller, tiyoller, ketonlar, aldehytler, asitler, aminler ve amitler gibi) tek elektron transfer tepkimesi ile serbest radikal oluşumuna sebep olmakta ve polimerleşmeyi başlatmaktadır. İndirgen maddenin varlığında metal iyon oksitleyiciler, (MİO), ile yapılan polimerleşme çalışmalarında genel mekanizma aşağıdaki gibi verilebilir:





M $\ddot{\text{O}}$: Metal iyon oksitleyici, Mn(III), Mn(IV), Mn(VII), Ce(IV), Fe(II), Fe(III) ve Co(III) gibi.

Yukarıda verilen tepkimelerden de görüldüğü gibi metal iyon oksitleyici madde, indirgen madde ile birlikte yaptıkları kompleks ile denge halindedir. Kompleks daha sonra serbest radikal vermek üzere tepkimeye girmekte, oksitleyici metal iyonu indirgenmekte ve ortama hidronyum iyonu verilmektedir. Serbest radikal, polimerleşmeyi başlatabileceği gibi oksitleyici metal iyonuyla tekrar tepkimeye girerek polimer oluşumuna sebep olmadan ölebilmektedir. Yukarıda örnek olarak +3 yüklü M $\ddot{\text{O}}$ seçilmiştir. M $\ddot{\text{O}}$ +4 yüklü de olabilir. İndirgen madde varlığında M $\ddot{\text{O}}$, +3 yüklü hale gelecektir.

Metal iyon oksitleyicileri, değişik indirgen maddelerle farklı polimerleşme çalışmalarında kullanılmış ve indirgen maddeye bağlı olarak çiftlerin (M $\ddot{\text{O}}$ +indirgen) reaktivliklerinin farklı oldukları rapor edilmiştir. Örnek olarak verilirse; akrilonitrili polimerleştirmek için kullanılan Mn(III)- organik asit redoks sisteminde, reaktivlik sırası, sitrik asit > tartarik asit > askorbik asit > okzalik asit > süksinik asit > glutarik asit > adipik asit, şeklindedir. (3) Ya da metil metakrilat için kullanılan Mn(III)- alkol redoks sisteminde alkole bağlı reaktivlik sırası, 1-propanol > gliserin > etilenglikol > izobütil alkol > 1-bütanol > 1,2-propandiol > sikloheptanol > sikloheksanol > siklopentanol, şeklindedir.(4)

M $\ddot{\text{O}}$ olarak Co(III), organik asit ya da alkol varlığında, akrilamid, akrilonitril, metil metakrilat ve metil akrilat gibi birçok monomeri polimerleştirmek amacıyla kullanılmıştır. Ortamda üretilen format ya da metoksi radikalleri polimerleşmeyi başlatmıştır. (5-7)

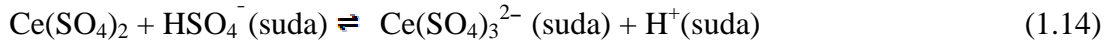
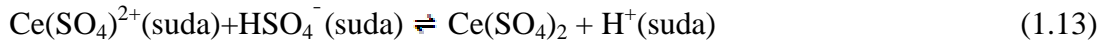
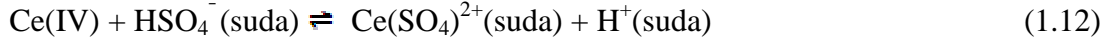


1.2.3.1. Ce(IV) ile Başlama

Seryum tuzları kuvvetli oksitleyicilerdir. Seryum tuzlarının genelde değerlikleri +3 ve +4 tür. Bu yapıların hibritize olmamış en olası elektronik konfigürasyonu (Xe) 4f¹ 5d¹ 6s² şeklindedir. Çözünmüş halde bulunan seryum (IV) iyonunun tek elektron alışverişi ile oksidasyonu gerçekleştirebilen bir yapısı vardır. Seryum tuzları, seryum (IV) amonyum nitrat (CAN), seryum (IV) amonyum sülfat (CAS), seryum (IV) sülfat (CS) ve seryum (IV) perklorat (CP) gibi formlara sahiptir. Vinil monomerleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda oksidasyon gücü olarak serik perklorat > serik nitrat > serik sülfat (sırasıyla 1.7, 1.6, ve 1.4 V) gözlenmiştir. Serik iyonu sulu çözeltilerde sülfat, nitrat ve hidroksil iyonlarıyla ortamın pH' sına, iyon derişimi ve iyonik şiddete bağlı olarak kompleks oluşturabilmektedir. Ortamdaki sülfat, nitrat gibi ligandların derişiminin artması CeX_n oluşumuna sebep olacağından (X=ligand) polimerleşmenin hızını azaltacağı belirlenmiştir. Akrilamit, akrilonitril ve metil metakrilat gibi monomerler için serik iyonunu tek başına (8), indirgen varlığında örneğin alkollerle (9-15), dioller (16-18), polioller (19) aldehyitlerle (20), ketonlarla (21), aminlerle (22) polimerleştirilmiştir. Bütün bu polimerleşme çalışmalarında, başlama basamağında hem serik iyonunun hem de birincil radikallerin rol oynadığı, sonlanma basamağında ise büyüyen zincir radikalının serik iyonuyla ya da bilinen sonlanma tepkimeleriyle sonlandığı kabul edilmiştir.

Yukarıda verilen MİO ile indirgen madde arasında oluşan kompleks yapı ve kompleks yapının bozunmasıyla ortama verilen serbest radikallerle polimerleşmenin başlaması, genel bir radikal üretimi için yazılabilecek başlama basamağı olmasına karşın, akrilonitrilin CAS ve diol (propan 1,2 diol ve butan 1,2 diol) varlığında sülfürik asit çözeltisi içinde ve azot gazı altında herhangi kompleks oluşmadığını

(Ce(IV) iyonu ile dioller arasındaki kompleks oluşum sabitinin küçük olduğu için), rapor etmişlerdir. (16,17- 23,24) Yine aynı sistem için sülfürik asit derişiminin artması ile hızın azalmasının sebebi olarak ortamdaki bisülfat anyonu ile Ce(IV) iyonu arasındaki tepkimelerle kompleks ya da nötral madde oluşumu, sonuçta da radikal vermek üzere Ce(IV) iyonu ile indirgen madde arasındaki kompleks oluşum tepkimesinin azalması şeklinde yorumlamışlardır. (24)



Metil metakrilatın Ce(IV) (CAN) ve indirgen olarak izopropil alkol (İPA) ve nitrik asit kullanıldığı sistemlerde, polimerleşme hızının İPA' ya göre 1/2, monomer derişimine göre ise 3/2 olduğu rapor edilmiştir. (Ce(IV) derişimi $3-5 \times 10^{-3}$ mol/L) Ce(IV) derişiminin 0.001 mol/L olduğu durumlarda, derece Ce(IV) göre 1/2, monomere göre 1 olmuştur. Aynı şartlar altında Ce(IV) iyonunun kaybolma derecesi Ce(IV) iyonuna göre ve İPA' ya göre yine 1. dereceden olmuştur ki, bu sonuçlar sonlanma basamağında oksidatif sonlanmanın ve polimerik radikallerin bimoleküler tepkimesi ile sonlanma olabileceği şeklindedir. Ce(IV) iyon derişimi ve indirgene bağlı olarak tepkimenin derecesi de değişmektedir. (25)

1.2.3.2. Elektrokimyasal Ce(IV) ile Başlama

Elektrokimyasal polimerleşme, elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkimelerde meydana gelen ürünlerin başlattığı bir polimerleşme türüdür. Elektrokimyasal başlamada polimerleşmeyi başlatacak aktif türler (radikal, anyon, katyon) elektrotta gerçekleşen tepkimelerden sağlanır. Elektrokimyasal polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücünden oluşur. Sistemde çalışma ve karşıt elektrot bulunur. Elektrotlar arasına belli gerilim şiddetleri uygulandığında, elektrot tepkimeleri ile polimerleşme başlar.

Elektron transferi katottan monomere (M) olursa,



ve elektron değişimi sonucu oluşan radikal anyon çözeltiye verilirse,



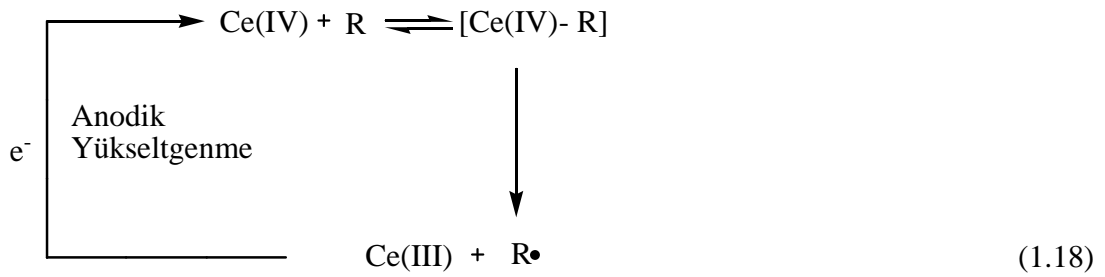
yarı tepkimeleri olur. Bu radikal anyon dimerleşerek (M_2) dianyon meydana getirir ve polimerleşme anyonlar üzerinden büyür. Ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar gibi kimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan bazı monomerler, elektrolit geriliminin ayarlanmasıyla elektrokimyasal yolla polimerleştirilebilirler.

Elektrokimyasal yolla polimerleşme doğrudan ya da dolaylı olarak başlatılır. Dolaylı başlatmada, sabit akım elektrolizinde iki elektrotlu sisteme sabit akım verilir ve gerilimin zamanla değişimine bakılır. Doğrudan başlatmada ise, monomerin ilk olarak indirgenme yükseltgenme gerilimi ölçülür. Dönüşümlü voltametri yönteminde sistemde iki elektrottan başka karşılaştırma elektrodu da bulunur. Çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasındaki gerilim farkı sisteme bağlanan potansiyostatla sabit tutulur. Gerilim zamana karşı taranarak akım gerilime karşı kaydedilir. Akımda meydana gelen maksimum artış noktası, monomerin elektron transfer gerilimini verir. Bu yöntemle, indirgenme ve yükseltgenme gerilimleri ölçülebildiği gibi, oluşan elektrot tepkimelerinin tersinir olup olmadığı, tepkimeyi izleyen herhangi bir kimyasal ya da elektrolitik tepkimenin olup olmadığı da anlaşılabilir. Birçok organik maddenin yükseltgenmesinde kullanılan Ce(IV) metal iyonunun oksitlenme potansiyeli, yükseltgenler içerisinde en kuvvetli olanıdır. Yükseltgen özelliklerinden faydalanılarak redoks polimerleşmesinde serbest radikal üretimde başlatıcı olarak kullanılmıştır. İndirgenme tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Ce(IV) iyon derişiminin küçük olduğu durumlarda, elektrolitik yöntemin kimyasal yöntemle göre üstünlüğüne olduğu görülmüştür. Aşağıdaki eşitlik 1.18' den de

görülebileceği üzere katot tarafında Ce(III) iyonuna indirgenmiş, anot tarafına göç ederek tekrar Ce(IV) iyonuna yükseltgenmiştir. Böylece tepkime ortamında sürekli olarak Ce(IV) iyonlarının belli bir derişim değerinin üzerinde kalması sağlanmıştır. Aynı zamanda Ce(IV) iyonlarının Ce(III) iyonuna indirgenerek anot tarafına göçü ve tekrar katot tarafına geri gelmeleri sonucunda polimerleşmenin olduğu katot elektrot yüzeyi temiz kalmıştır. Polimerleşme katot tarafında, elektrot yüzeyinde ya da çözelti içinde devam etmiş, sonlanma basamağı ise radikallerin tepkimesi ya da anodik sonlanma şeklinde gerçekleşmiştir.



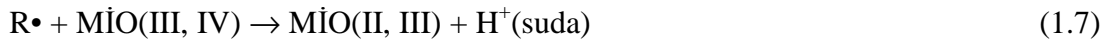
Çalışılan elektrokimyasal sistemlerde kullanılan elektrotların önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin akrilamitin polimerleşmesinde (indirgen madde EDTA, 2.5 volt, 55°C, süre 30 dak.) çalışma elektrotu grafit elektrot en fazla verimi verirken (% 66.1), kurşun elektrotla en yüksek molekül ağırlığı olan (5.26×10^4) polimer elde edilmiştir.(26)

Ce(IV) iyonu ile başlatılan farklı polimerleşme sistemlerinde deneysel koşullara bağlı olarak elektrokimyasal polimerleşmenin, elektrokimyasal olmayan başlamaya göre (kimyasal başlama) deneysel yüzde dönüşüm değerlerinde bir miktar daha fazla ürün elde edildiği rapor edilmiştir. Örneğin, metil metakrilatın (MMA) Ce(IV) iyonu ile polimerleşmesinde, platin elektrotlu sistemde elektrotlar arasına 2.5 V gerilim uygulandığında, 24 saat sonunda MMA derişimine bağlı olarak elektrokimyasal polimerleşme veriminde kimyasala göre %15' lik bir fark görülmüştür. Aynı polimerleşme çalışmasında sülfürik asit derişimi değiştirildiğinde ise kimyasal polimerleşme veriminin diğerine göre daha fazla olduğu rapor edilmiştir. (27)

Başka bir çalışmada ise akrilamit Ce(IV) (indirgen okzalik asit) ile sıcaklığın fonksiyonu olarak polimerleştirilmiş 22°C, 35°C, 50°C sıcaklıklarda elektrokimyasal

polimerleşmenin verim değerleri daha büyük gelirken, 70°C’ da kimyasal polimerleşmenin verim değerlerinin daha fazla olduğu görülmüştür. (28)

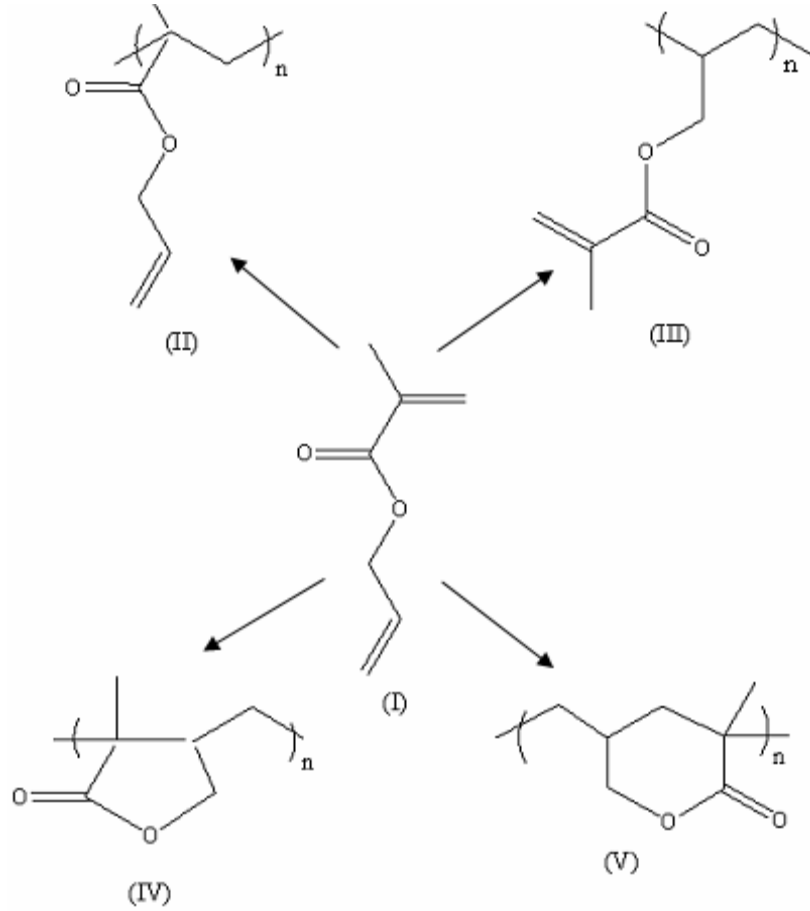
Akrilamit ile yapılan başka bir çalışmada ise (indirgen EDTA) elektroliz yapılmadan gerçekleştirilen polimerleşme çalışmalarında yüzde dönüşüm değerinin elektroliz yapılanlara göre daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında anot tarafında üretilen Ce(IV) iyonunun aynı zamanda sonlanma tepkimelerinde de rol oynadığı düşünülmüş, redoks tepkimeleri tepkime no 1.7’ de verildiği gibi;



bazı polimerleşme sistemlerinde elektrokimyasal üretilen Ce(IV) iyonunun sonlanma basamağında rol oynadığı ve düşük dönüşüm değerleri elde edildiği rapor edilmiştir. (26)

1.3. AMA’ nın Polimerleşmesi

Allil Metakrilat (AMA), farklı reaktivitedeki vinil ve allil grupları bulunan, difonksiyonel monomerdır. Polimerleşme, vinil ya da allil gruplarının, ayrı ayrı ya da aynı anda tepkimeye girmesiyle doğrusal ya da beş altı üyeli lakton halkası oluşmasıyla sonuçlanır.



(1.19)

Khalil ve arkadaşları AMA' yı benzoil peroksit başlatıcısı kullanarak naylon 6 ile birlikte polimerleştirmişlerdir (uzantı (add-on) polimerleşmesi). Polimerleşmenin AMA ve naylon 6 derişimine, başlatıcı derişimine (önce artan sonra azalan), süreye, sıcaklığa (optimum sıcaklık 85°C), polimerleşme ortamına eklenen metalik tuzlara ve organik çözücülere bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Polimerleşme ortamında Cu^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ iyonları kullanıldığında verimin artığı görülmüştür. (29)

1993 yılında bir grup araştırmacı AMA' nın da bulunduğu monomerleri, kopolimer ve terpolimer yapmak amacıyla serbest radikal polimerleşmesi yöntemi ile polimerleştirmiştir. Özellikle AMA ile MMA' nın stiren ile kopolimerleşme tepkimelerinde, allilik bağın ancak tepkime sona ulaştığında polimerleşebileceğini, PAMA' da ister kütle ister seyreltik çözelti polimerleşmesi yöntemiyle elde edilsin, hiçbir şekilde zincir içinde halkalaşma (lakton) olmadığını detaylı bir NMR çalışması ile ileri sürmüşlerdir. (30)

Matsumoto ve arkadaşları emülsiyon polimerleşmesi ile AMA'yı polimerleştirmişler, çok miktarda allil grubunun polimerleşmeye katılmadan yapıda kaldığı, az miktarının ise katılarak çapraz bağlı (çapraz bağlanmanın her zaman az olmadığı) mikroküre şeklinde polimer elde etmişlerdir. (31) Aynı yazar başka bir grupta ise AMA'yı homojen olarak kütle ve 1,4-dioksan çözeltisi içinde azo başlatıcı ve zincir transfer maddesi olarak lauril merkaptan kullanarak polimerleştirmiş, moleküller arası çapraz bağlanmanın baskın olduğu jel yapısında polimer elde etmişlerdir. Jelleşmenin kullanılan lauril merkaptan derişimi ile doğru orantılı olduğunu, Trommsdorff etkisinin görülmediğini anlamışlar, çözünebilir polimerlerin ise jirasyon yarıçapını hesaplayabilmişlerdir. (32) Başka bir çalışmada ise Matsumoto mikrojel yapmak için sodyum dodesil sülfat ve potasyum peroksodisülfat kullanmış, ortamın koşullarına bağlı olarak farklı yüzde dönüşüm değerlerinde, molekül kütlesi $2.7-7.7 \times 10^7$ aralığında elde ettiği polimerlerin jirasyon yarıçapını, ikinci virial katsayılarını, intrinsik viskozite değerlerini ölçebilmiştir. (33)

Paris ve arkadaşları AMA'yı atom transfer radikal polimerleşmesi yöntemi ile farklı koşullarda polimerleştirmişlerdir. Polimerleşme jelleşmenin görüldüğü yere kadar birinci dereceden kinetik izlemiş, devamında ise dönüşümün azalması ve geçiş elementi metal katalizör ile polimer üç boyutlu yapısı arasında difüzyondan dolayı, hızda hafif bir artma görülmüştür. Başlatıcı derişimi arttırıldığında ise hız ve jel noktası dönüşümü artmıştır. Sıcaklığın düşürülmesi jelleşmeyi arttırmıştır. (34)

Usanmaz ve öğrencileri AMA'yı çözelti içinde vakum altında, ATRP yöntemi ve kütle polimerleşmesi ile atmosfere açık koşullarda iyonlaştırıcı radyasyon ile ışınlayarak polimerleştirmişlerdir. Kinetik eğri genellikle S şeklindedir ve otoivmelenme gözlenmiştir. Literatürde elde edilen polimerlerin çözünmeyen jel tipinde olduğu bununda süre ilerledikçe polimerleşmeye allil grupların katılmasıyla olabileceği ileri sürülürken, Usanmaz ve öğrencileri elde ettikleri polimerlerin molekül ağırlıklarının yüksek olmasından dolayı çözünmediklerini öne sürmüşlerdir. FTIR ve NMR çalışmalarında yüksek dönüşüm değerlerinde, allil gruplarının yerlerini koruduklarını ancak %1-2 gibi küçük bir kısmının çapraz bağlanmada ya da döngüsel yapıda ürün olarak polimerin üzerinde kaldığını rapor etmişlerdir.

Usanmaz ve öğrencileri başka bir çalışmalarında ise AMA' yı azo bileşiği ile çözelti içinde 50°C sıcaklıkta polimerleştirmişlerdir. Çalışılan sürenin sonunda polimer metanol içinde çöktürülmüş, çözünebilir kısım ise toluen içine alınmıştır. PAMA' nın termal pirolizi çalışmasında kütle spektroskopisi (MS), termo gravimetrik analizör (TGA) in-situ FT-IR kullanılmıştır. Çok detaylı bir çalışmanın sonucunda, kırılmanın depolimerizasyon tipinde olduğu fikrine varılmıştır. Depolimerizasyondan sonra ise kopan parça bileşenlerine ayrılmıştır. Kütle spektroskopisi analizlerinde ise kopan parçaların allil grupları parçaları olduğu görülmüştür. Döngüsel polimerleşmenin olmadığı, uygun koşullarda ise allil gruplarının yeniden düzenlenmesi ile anhidrit ve uç grup döngüselleşmesi ile lakton oluşumuna yol açtığını rapor etmişlerdir. Anhidrit oluşumunun 300°C sıcaklık civarlarında baskın olduğu fikrine varmışlardır.

Aynı grup AMA ile başka bir çalışmalarında ise, farklı sıcaklıklarda karbon tetraklorür çözeltisi içinde azo bileşiği ile polimerleştirmiş aktivasyon enerjisini 77.5 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Çözünebilir polimerlerin ışık saçılması yöntemi ile molekül ağırlığının 1.1×10^6 olduğunu o güne kadar bulamadıkları camsı geçiş sıcaklığını (Tg) 94°C ve polimerin 150-200°C' da pişirilmesinden sonra Tg' nın 211°C' a kaydığını rapor etmişlerdir. (35-37)

Son olarak laboratuvarımızda Eda Işır, Yüksek Lisans Tezi olarak AMA monomerini Ce(IV) başlatıcısı kullanarak indirgen madde varlığında (DMF) polimerleştirmiştir. Sonuçları kısaca aşağıda verilmiştir. (38)

- Elektrokimyasal başlama ile elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüm değerleri kimyasal başlamaya göre daha fazladır.
- Elektrokimyasal olarak başlatılan polimerleşmenin aktifleşme enerjisi 31.6 kJ/mol' dur.
- Polimerleşmenin yüzde dönüşümüne; uygulanan gerilimin, Ce(IV) iyonunun, monomer, DMF, sülfürik asit derişiminin etkisi, belli bir değere kadar artan sonra ya azalan yada sabit kalan değer şeklindedir.
- Her ne şekilde yapılırsa yapılsın polimerleşme sırasında allil grupları polimerleşmeye katılmamaktadır. Polimerleşme vinilik bağın açılmasıyla olmaktadır.

- Polimerleşmeyi hidrokinon durdurmaktadır.
- Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı olası pişme sıcaklığı ile çakıştığı için görülememiştir.
- Polimerlerin yüksek sıcaklıklarda kırılması iki basamakta olmaktadır. Birinci basamakta allil gruplarının kopması, ikinci basamakta ise önce anhidrit oluşması ve onu takip eden andihritin bozulması şeklindedir.
- Polimer plakalar şeklinde kümelenmiş ve birbirleri üzerine yığılmışlardır.

1.4. Çalışmanın Amacı

Literatürde AMA farklı başlatıcılar kullanılarak polimerleştirilmiştir. Bir çalışmada canlı anyonik polimerleşme yapılmıştır. Çalışmaların çok büyük bir kısmı ATRP de dahil olmak üzere azo bileşiği (AIBN) gibi yüksek sıcaklıklarda bozulan başlatıcılarla başlatılan polimerleşme çalışmaları ya da γ -ışınlarının kullanıldığı çalışmalardır. Bu çalışmanın amacı AMA' yı Ce(IV) iyonunu başlatıcı, izopropil alkolü indirgen madde olarak kullanarak, yüksek sıcaklıklara çıkmadan, oda sıcaklığında kolay polimerleştirmek, ürünlerin yapı ve termal analizlerini yapmaktır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

2.1.1. Monomer

Allil metakrilat (AMA), Fluka firmasından sağlanmıştır. Monomer vakum distilasyonu ile 72°C’ da distillenmiş ve + 4°C’ da buzdolabında alüminyum folyo ile sarılı bir şekilde korunmuştur.

2.1.2. Çözücüler

İzopropil alkol (İPA), Fluka firmasından alınmış ve distile edilerek kullanılmıştır. H₂SO₄ (sülfürik asit), Merck firmasından alınmıştır. H₂O distile edilerek kullanılmıştır.

2.1.3. Elektrolit (H₂SO₄)

Polimerleşme çalışmalarında elektrolit olarak H₂SO₄ (sülfürik asit) kullanılmıştır.

2.1.4. Başlatıcı (Ce (IV))

Ce(SO₄)₂.4H₂O (Seryumsülfat tetrahidrat) Merck firmasından alındığı şekilde kullanılmıştır.

2.2. Elektroliz Hücresi

Polimerleşme çalışmalarında iki adet H tipi hücre kullanılmıştır. Hacmi, yaklaşık olarak 25 mL olan cam hücrenin birincisinin bölmeleri, bir cam filtre (gözenek no: 2) ile ayrılmış, diğerinin ise ayrılmamıştır. Elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında katot ve anot olarak 1 cm² yüzeyli platin elektrotlar kullanılmıştır.

Yapılan tüm uygulamalarda sabit sıcaklık su banyosu kullanılmış, su banyosu deneyin başlarında çalışılacak sıcaklık değerine getirilmiş ve elektroliz hücresi su banyosuna yerleştirilerek termal dengeye ($\pm 0.01^\circ\text{C}$) gelmesi sağlanmıştır. Sabit gerilimde termal dengeye gelen elektroliz hücresinin anot ve katot bölümlerine daha önceden hazırlanan anot ve katot çözeltileri bir taraftan diğerine geçişi engellemek için aynı anda boşaltılmış ve aksi belirtilmedikçe atmosfere açık ortamda polimerleşme başlatılmıştır.

2.3. UV-Vis Çalışması

UV çalışması SHIMADZU UV-1800 model UV-Vis spektrofotometresi ile yapılmıştır. İPA, H₂O, AMA, H₂SO₄ ve Ce(IV) kullanılarak hazırlanan çözeltilerin farklı derişimlerinde çalışılarak, 319 nm' de çözeltilerin absorbens değerleri ölçülmüştür.

2.4. FTIR Ölçümleri

PAMA' nın farklı koşullarda elde edilen örnekleri, KBr ile disk şeklinde pelet olarak hazırlanmıştır. Jasco, FT-IR-480 Plus modeli FT-IR spektrometresiyle FTIR spektrumları alınmıştır.

2.5. DSC Ölçümleri

Poliallil metakrilatın (PAMA) farklı koşullarda elde edilen örneklerinin DSC ölçümleri, Perkin Elmer Sapphire DSC marka cihazla yapılmıştır. 25°C–350°C arasında ısıtma hızı 10°C/dak. olacak şekilde termogram alınmıştır.

2.6. TGA- FTIR (Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre Sistemi)

Perkin Elmer STA 6000 TGA- FTIR marka cihazla N₂(g) ortamında, 25°C - 800°C sıcaklık aralığında, 10°C/dak. ısıtma hızında, farklı koşullarda elde edilen ve toz halinde bulunan PAMA' nın analizi yapılmıştır.

2.7. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Farklı koşullarda elde edilen polimer örnekleri altınla kaplanarak, JSM 5600 Field Emission SEM model taramalı elektron mikroskobuyla görüntülenmiştir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Elektrokimyasal Polimerleşme

Katot çözeltisi su, İPA, sülfürik asit, seryum (IV) çözeltisi ve monomerden oluşmaktadır. Anot çözeltisi ise, su, İPA, sülfürik asitten oluşmaktadır. Katot ve anot kısmındaki çözeltiler aşağıdaki Çizelge 3.1' de de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan katot ve anot çözeltileri

Katot çözeltisi	Anot çözeltisi
H ₂ O	H ₂ O
İPA	İPA
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	-
AMA	-

Katot ve anot çözeltileri dereceli silindirler içinde hazırlanmış ve hücreye çözeltilerin bir taraftan diğer tarafa geçişini engellemek için aynı anda konulmuştur. Hücre daha sonra su banyosuna yerleştirilerek, çalışılan sıcaklıkta hücrenin termal dengeye gelmesi sağlanmıştır. Yaklaşık olarak 1 cm² yüzeyli platin elektrotlar çözeltiler içerisine daldırılmış ve sisteme gerilim uygulanmıştır. Çalışma süresince istenilen gerilim değeri dışarıdan voltmetre yardımıyla sürekli kontrol edilmiştir. Polimerleşme başlatıldıktan ortalama 15 dakika sonra katot çözeltisi tarafındaki sarı şeffaf çözeltinin bulanıklaşmaya başladığı, ilerleyen sürelerde katot çözeltisindeki sarı şeffaf çözeltinin renginin tamamen renksiz dönuştüğü ve beyaz renkli, pamuksu, çözünmeyen polimer oluştuğu gözlenmiştir.

Uygulama sonunda güç kaynağının sistemle ilişkisi kesilmiş, elektrotlar hücreden çıkarılmıştır. Bazen katot tarafındaki elektrot yüzeyinde beyaz polimerlere

rastlanmıştır. Bu polimerik maddeler distile su yardımı ile elektrot yüzeyinden alınmış, anot ve katot çözeltileri ile birleştirilerek elde edilen polimerik madde distile su ile kolayca çöktürülüp ağırlığı bilinen Goach krozeden (gözenek no: 2) süzülmüştür. Daha sonra desikatörde sabit tartıma gelmesi için kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen polimerik maddenin % dönüşüm değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

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

3.1.1. Elektrokimyasal Polimerleşmede % Dönüşümü Etkileyen Faktörler

Polimerleşmenin yukarıda verilen şartlarda yürüdüğü görüldükten sonra, polimerleşmeye aşağıdaki koşullar değiştirilerek devam edilmiş ve bu koşulların polimerleşmeye etkileri araştırılmıştır.

- Çözücüde bulunan İPA derişiminin etkisi
- Sürenin etkisi
- Gerilimin etkisi
- Monomer (AMA) derişiminin etkisi
- H₂SO₄ derişiminin etkisi
- Başlatıcı (Ce(IV)) derişiminin etkisi
- Sıcaklığın etkisi
- N₂ (g) etkisi
- Hücre yapısının (gözenekli ya da gözeneksiz oluşu) etkisi
- Post polimerleşme

3.1.1.1. Çözücüde Bulunan İPA Derişiminin Etkisi

Katod çözeltisi su, İPA, sülfürik asit, seryum (IV) çözeltisi ve monomerden oluşmaktadır. Anot çözeltisi ise, su, İPA ve sülfürik asitten oluşmaktadır. Katod ve anot kısmındaki çözeltiler ve miktarları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

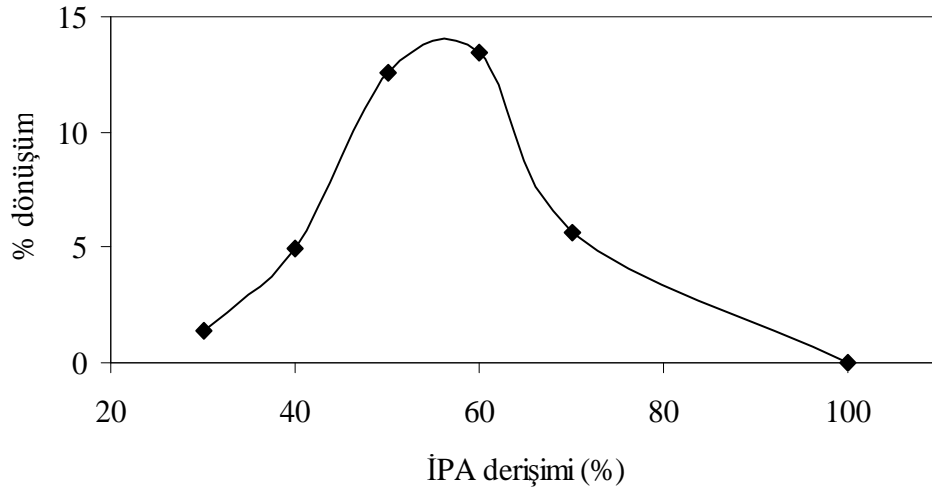
Çizelge 3.2. İPA derişiminin etkisi, anot ve katot çözeltileri

Katot çözeltisi	Anot çözeltisi
% Değişken H ₂ O	% Değişken H ₂ O
% Değişken İPA	% Değişken İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (7.5 x10 ⁻³ M)	-
AMA (0.59 M)	-

Çözücüdeki İPA' nın polimerleşmenin yüzde dönüşümüne etkisini gözlemlemek amacıyla farklı miktarlarda İPA-su karışımları hazırlanmıştır. Yukarıda verilen parametreler sabit tutulmuş ve 25°C' da 1.5 V sabit geriliminde 2' şer saat elektroliz yapılmıştır. % 30, % 40, % 50, % 60, % 70, % 100 oranlarında İPA-su çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler içinde yapılan elektroliz çalışmalarının yüzde dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.(Çizelge 3.3)

Çizelge 3.3. Polimerin % dönüşümüne çözücü içerisindeki İPA derişiminin etkisi

İPA derişimi (%)	30	40	50	60	70	100
% Dönüşüm	1.36	4.90	12.60	13.40	5.60	0.00



Şekil 3.1. Polimerin % dönüşümüne çözücü içerisindeki İPA derişiminin etkisi

Şekil 3.1' den de görüldüğü gibi dönüşüm, % 60 İPA içeren çözeltide maksimumdur. Fakat % 60 İPA - % 40 su içeren çözeltinin fiziksel görüntüsü berrak olmayıp, bulutsu ve emülsiyon görüntüsü veren bir çözelti olduğu için bu değer, çalışmalarda kullanılmamıştır. Onun yerine yine maksimuma yakın değer olan % 50 İPA - % 50 su çözeltisi herhangi bir emülsiyon görüntüsü vermediği, tam çözünme olduğu için tercih edilmiş ve bundan sonraki tüm çalışmalarda bu değer kullanılmıştır.

Şekil 3.1' den görüldüğü üzere çözücüdeki İPA yüzdesi arttıkça yüzde dönüşüm artmış, % 60' da maksimum olduktan sonra İPA miktarı arttıkça azalmıştır. Çözücü olarak tamamen İPA kullanıldığında ise polimerleşme gerçekleşmemiştir. Düşük İPA derişimlerinde polimerleşmenin gerçekleşmesi, belli bir değer üzerinde ise azalması, Ce(IV) iyonu ile İPA arasındaki dengede olan kompleksin bozunmasıyla oluşan serbest radikallerin polimerleşmeyi başlattığını düşündürmektedir. % 60 İPA kullanıldığı çözücülerde ise İPA, su ile emülsiyon ortamı oluşturmakta ve radikallerin oluşması için Ce(IV) iyonu ile İPA arasındaki kompleks oluşum tepkimesini engellemektedir. Sonuçta da belli bir İPA-su karışım değerinin üzerinde oluşan emülsiyon ortamı polimerleşme yüzde dönüşümünü azaltmaktadır.

3.1.1.2. Sürenin Etkisi

Elektrokimyasal polimerleşmeye sürenin etkisini anlamak için anot ve katot çözeltileri Çizelge 3.4' te verildiği gibi hazırlanmıştır.

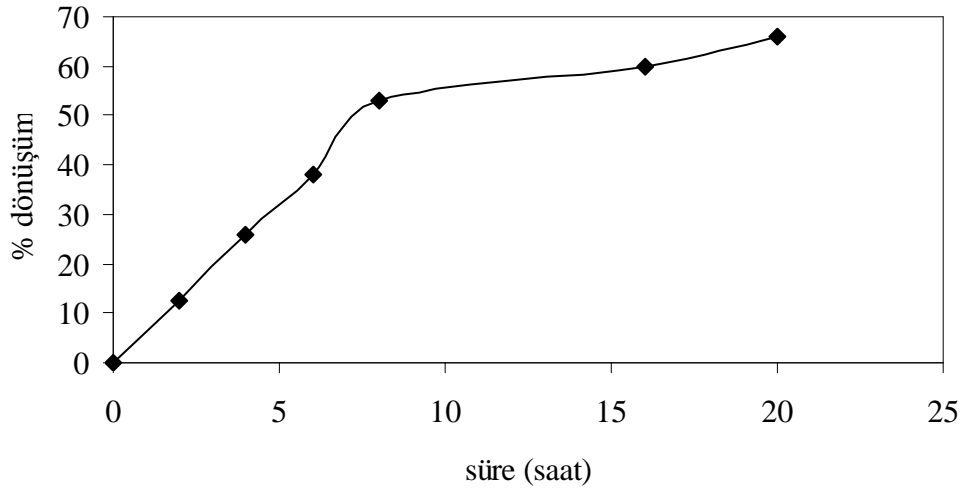
Çizelge 3.4. Sürenin etkisi, katot ve anot çözeltileri

Katot çözeltisi	Anot çözeltisi
% 50 H ₂ O	%50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (5.0 x 10 ⁻³ M)	-
AMA (0.59 M)	-

Çizelge 3.4' te belirtildiği şekilde hazırlanan katot ve anot çözeltileri H tipi, gözenekli hücreye konulmuş ve 25°C' da elektrotlar arasına 2 V gerilim uygulanmıştır. Çözücü, monomer, başlatıcı derişimleri çizelgede gösterilen miktarlarda sabit tutulmuş, polimerleşmeye sürenin etkisi incelenmiştir. Uygulama 2 saat, 4 saat, 6 saat, 8 saat, 16 saat, 20 saat için yapılmıştır.

Çizelge 3.5. Polimerin % dönüşümüne sürenin etkisi

Süre (saat)	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	16.0	20.0
% Dönüşüm	0.0	12.5	25.7	38.1	53.0	60.0	66.0



Şekil 3.2. Polimerin % dönüşümüne sürenin etkisi

Polimerleşme yüzde dönüşümüne sürenin etkisi incelendiğinde (Şekil 3.2), 8 saate kadar dönüşümün hızla arttığı, bu saatten sonraki çalışmalarda ise artış hızının yavaşladığı gözlenmiştir. Bu dönüşüm hızındaki azalmanın sebebi, ortamın viskozitesinin artması, polimerleşmenin gerçekleştiği katot kısmında başlangıçta olmayan fakat süre ilerledikçe hücrenin içini tamamen kaplayan beyaz pamuk görünümlü polimerik yapının oluşmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

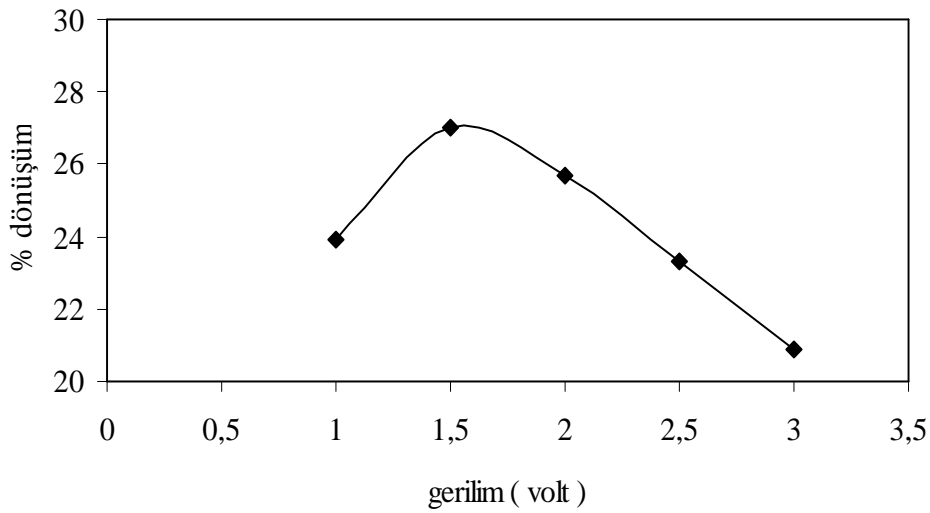
3.1.1.3. Gerilimin Etkisi

Polimerleşmeye sürenin etkisini incelemek için hazırlanan ve Çizelge 3.4' te verilen katot ve anot çözeltileri, polimerleşme yüzde dönüşümüne gerilimin etkisini incelemek için de kullanılmıştır. H tipi hücrenin bir bölümüne anot çözeltisi, diğer bölümüne katot çözeltisi eklenmiştir. Polimerleşme 25°C' da 4 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Platin elektrotlar arasına sırasıyla 1 V, 1.5 V, 2 V, 2.5 V, 3 V gerilim uygulanmıştır. Uygulamalarda diğer bütün parametreler sabit tutulmuş ve polimer yüzde dönüşümüne gerilimin etkisi incelenmiştir. Dönüşüm 1.5 V değerine kadar artmış, 1.5 V üzeri diğer değerlerde azalmıştır.

Çizelge 3.6. Gerilimin % dönüşüme etkisi

Gerilim (volt)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
% Dönüşüm	23.90	27.00	25.70	23.30	20.90

Çizelge 3.6' dan da görüldüğü gibi 1.5 V değerinde en yüksek verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu gerilim değeri kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Gerilimin % dönüşüme etkisi

Şekil 3.3' te de görüldüğü gibi dönüşümün 1.5 V üzerindeki gerilimlerde düşmesi ve gerilim değerinin artmasıyla daha da düşmesi ortamda oluşan yan tepkimelerden kaynaklandığını düşündürmektedir. (38)

3.1.1.4. Monomer (AMA) Derişiminin Etkisi

Çizelge 3.7' de verilen değerler kullanılarak hazırlanan anot ve katot çözeltileri H tipi hücreye boşaltılmıştır. Başlatıcı derişimi, çözücü derişimi, gerilim (1.5 V), sıcaklık (25 °C), süre (4 saat) sabit tutularak monomer derişimi değiştirilerek sabit gerilim altında polimerleşme çalışılmıştır.

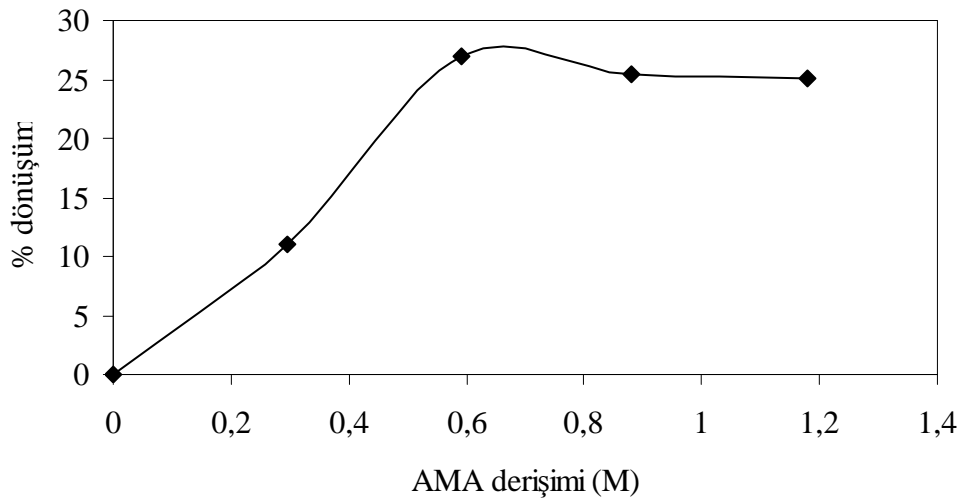
Çizelge 3.7. Monomer derişiminin etkisi, katot anot çözeltileri

Katod çözeltilisi	Anod çözeltilisi
% 50 H ₂ O	%50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (5.0 x 10 ⁻³ M)	-
AMA, değişken	-

Monomer derişimleri çözelti içinde 0.30 M, 0.59 M, 0.88 M, 1.18 M olacak şekilde stok monomer şişesinden, hesaplanan miktarlarda alınmış ve çizelgeden de görülebileceği üzere sadece polimerleşmenin olduğu katod kısmına yavaş yavaş karıştırılarak eklenmiştir.

Çizelge 3.8. AMA derişiminin % dönüşüme etkisi

AMA Derişim (M)	0.30	0.59	0.88	1.18
% Dönüşüm	11.06	27.00	25.50	25.06



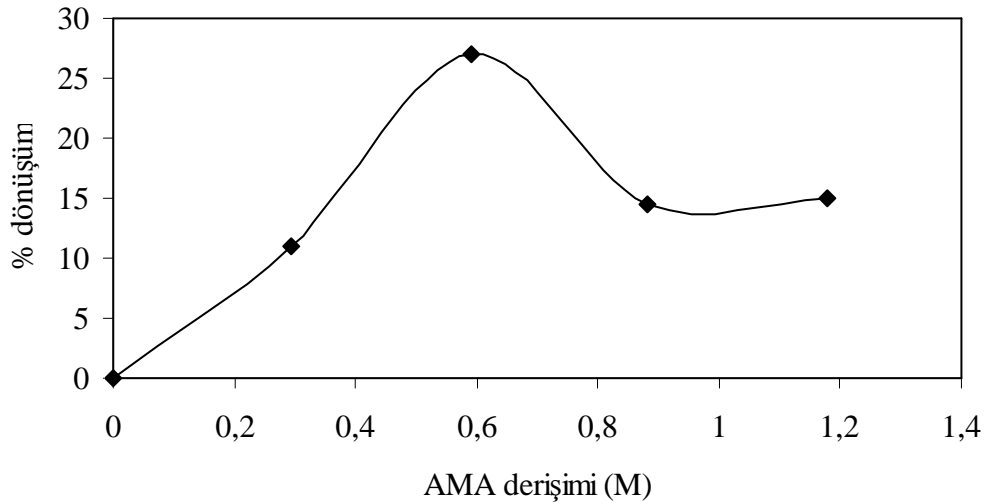
Şekil 3.4. AMA derişiminin % dönüşüme etkisi

Şekil 3.4' te görüldüğü gibi 0.59 M AMA derişiminde maksimum dönüşüm sağlanmıştır. Maksimum noktadan sonra dönüşüm bir miktar azalmış ve değerleri birbirine yaklaşmıştır. Dönüşümün belli bir noktaya kadar artıp, monomer miktarı arttırıldıkça azalması, ortamda olan radikallerin elektrot yüzeyinde tutunması ve oluşan radikallerin birleşerek polimer oluşturma hızlarının azalmasıyla açıklanmıştır. (38)

Diğer bir çalışma da ise, bütün parametreler aynı tutularak 0.59 M üzeri AMA derişimlerinde monomerin eklenme şeklinin katot çözeltisinin karakterini etkilediği görülmüştür. 0.88 M ve 1.18 M AMA katot çözeltisine birden hızlı bir şekilde eklendiğinde katot çözeltisi tarafında emülsiyon bir çözelti elde edilmiştir. Bu şekilde polimerleşmeye devam edilmiş ve elde edilen veriler Çizelge 3.9' da gösterilmiştir.

Çizelge 3.9. AMA derişiminin % dönüşüme etkisi (emülsiyon)

AMA Derişim(M)	0.30	0.59	0.88	1.18
% Dönüşüm	11.06	27.00	14.90	15.05



Şekil 3.5. AMA derişiminin % dönüşüme etkisi (emülsiyon)

Şekil 3.5’ te görüldüğü gibi monomerin eklenme şekli, maksimum noktayı değiştirmemiş, değişen sadece yüksek monomer derişimlerinin kullanıldığı çözeltilerde yüzde dönüşüm miktarı olmuştur. Emülsiyon olarak elde edilen çözeltideki yüzde dönüşüm değerleri yüksek monomer derişimlerinde çözeltidekinden daha azdır.

3.1.1.5. H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

Anot çözeltisi, su, İPA, sülfürik asitten; katot çözeltisi ise su, İPA, sülfürik asit, Ce(IV) çözeltisi ve monomerden oluşmaktadır.(Çizelge 3.10)

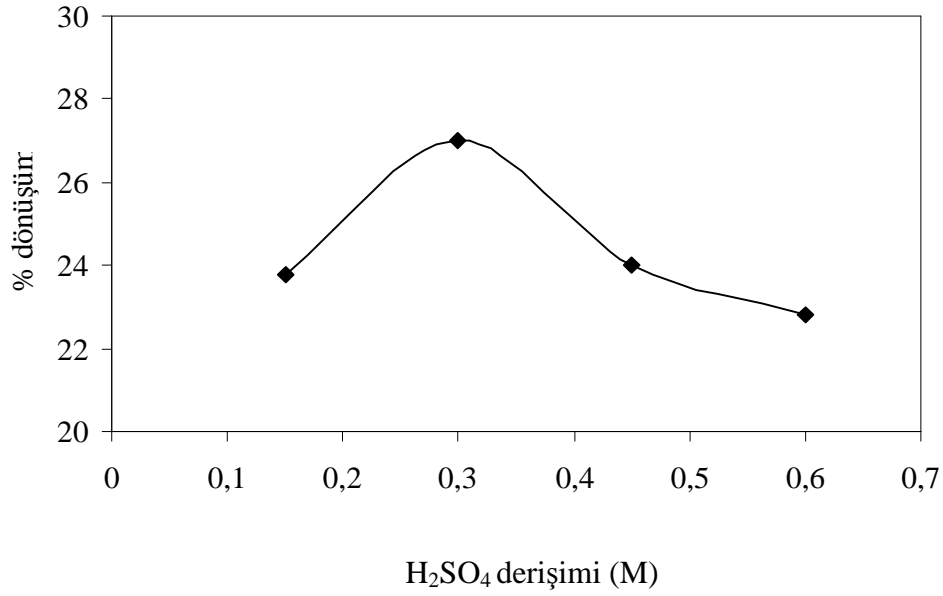
Çizelge 3.10. Sülfürik asit derişiminin etkisi, katot ve anot çözeltileri

Katot çözeltisi	Anot çözeltisi
% 50 H ₂ O	%50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ , değişken	H ₂ SO ₄ , değişken
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (5.0 x 10 ⁻³ M)	-
AMA (0.59 M)	-

H₂SO₄ derişiminin yüzde dönüşüme etkisini incelemek için diğer tüm parametreler sabit tutulmuş ve dört farklı (0.15 M, 0.30 M, 0.45 M, 0.60 M) H₂SO₄ derişiminde çalışılmıştır. Uygulamalar 25°C’ da, 1.5 V gerilim ve 4 saat süre için yapılmıştır. Dönüşümün 0.30 M H₂SO₄ derişiminde en yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.11. H₂SO₄ derişiminin % dönüşüme etkisi

H ₂ SO ₄ derişimi (M)	0.15	0.30	0.45	0.60
% Dönüşüm	23.80	27.00	24.00	22.80



Şekil 3.6. H₂SO₄ derişiminin % dönüşüme etkisi

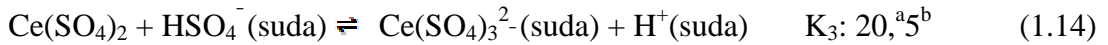
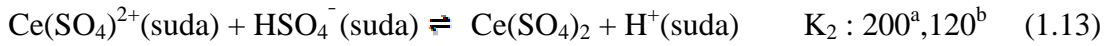
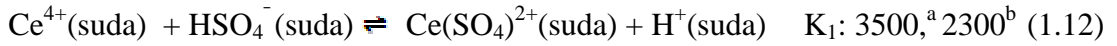
Şekil 3.6' dan da görüldüğü gibi 0.3 M H₂SO₄ derişimine kadar dönüşüm artmış, 0.45 M ve 0.60 M derişim değerlerinde derişim arttıkça dönüşüm azalmıştır. Maksimum dönüşüm 0.30 M H₂SO₄ derişiminde elde edilmiş ve çalışmalar bu derişimde yürütülmüştür.

Sülfürik asit çözeltisinin kullanılmasının sebebi kuvvetli elektrolit olmasındandır. Literatürde, aynı elektrolit benzer sistemler içinde kullanılmış ve düşük derişimlerde sülfürik asitin tam çözünmüş kuvvetli elektrolit gibi davranmakta olduğu, yüksek derişimlerde ise ortamdaki sülfat, disülfat ve trisülfat kompleks iyonunun artması sonucu bu iyonların Ce(IV) iyonu ile kompleks oluşturması ve Ce(IV) iyonunun kompleks oluşturarak ortamda artık çözünmüş iyon şeklinde bulunmadığı ve sonuçta

da elektron transferinin azalması ile de polimerleşme yüzde dönüşümünün azaldığı şeklinde yorumlar yapılmıştır. (39)

Laboratuvarımızda aynı monomerle fakat farklı indirgen madde (DMF) ile yapılan başka bir yüksek lisans tez çalışmasında benzer sonuçlar elde edilmiş, o çalışmada kullanılan sülfürik asit miktarı bu çalışmada kullanılan miktarın 2- 4 katı olduğu halde, elde edilen dönüşüm miktarının genelde 2 kat az olduğu görülmüştür.

Bu sonuçlardan, ortamdaki indirgeyici maddenin polimerleşme mekanizmasında çok önemli rolü olduğunu, Ce(IV) iyonunun sülfürik asitle yaptığı ve derişim arttıkça çözünmeyen kompleks oluşumuna sebep olduğunu söyleyebiliriz. (38)



^a İyonik şiddet: 2 T: 25°C

^b İyonik şiddet: 1

3.1.1.6. Başlatıcı Derişiminin (Ce (IV)) Etkisi

Çizelge 3.12' de verilen çözelti yüzdesi, sülfürik asit, monomer derişimleri sabit tutularak sadece Ce (IV) derişiminin değerleri değiştirilerek, başlatıcı derişiminin etkisi incelenmiştir.

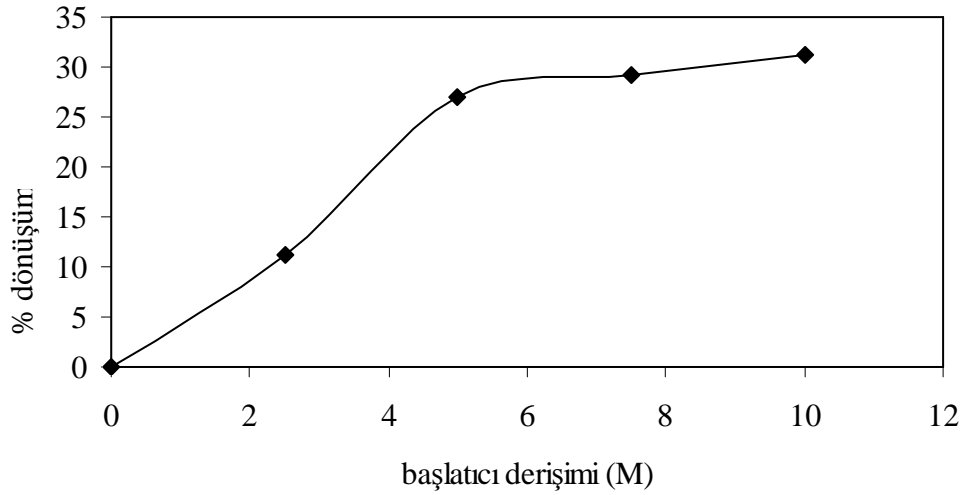
Çizelge 3.12. Başlatıcı derişiminin etkisi, katot ve anot çözeltileri

Katot çözeltisi	Anot çözeltisi
% 50 H ₂ O	% 50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O, değişken	-
AMA (0.59 M)	-

Hücrenin anot ve katot bölümlerine hazırlanan anot ve katot çözeltileri eklenmiş ve polimerleşme 25°C’ da 1.5 V sabit gerilim altında ve 4 saat süreyle yapılmıştır. Katot bölümündeki Ce (IV) derişimi dört farklı değer (2.5x10⁻³ M, 5.0x10⁻³ M, 7.5x10⁻³ M, 1.0x10⁻² M) için denenmiştir.Elde edilen dönüşümler Çizelge 3.13’ te verilmiştir.

Çizelge 3.13. Başlatıcı derişiminin % dönüşüme etkisi

Başlatıcı derişimi (M)	2.5 x 10 ⁻³	5.0 x 10 ⁻³	7.5 x 10 ⁻³	1.0 x 10 ⁻²
% Dönüşüm	11.3	27.0	29.3	31.3



Şekil 3.7. Başlatıcı derişiminin % dönüşüme etkisi

Şekil 3.7' de görüldüğü gibi Ce (IV) iyonlarının derişimi artıkça belli bir noktaya kadar yüzde dönüşüm belli bir değerde artmıştır. 5.0×10^{-3} M derişimine kadar hızlı bir artış gösteren yüzde dönüşüm, bu değerden sonraki derişimlerde azalmıştır. 7.5×10^{-3} M ve 1.0×10^{-2} M derişimlerindeki dönüşüm birbirine yakın bulunmuştur. Başlatıcı derişimi arttığı halde dönüşümdeki azalmanın sebebi ise polimerleşen serbest radikallerin Ce(IV) iyonuyla olan tepkimesiyle ortamdaki başlatıcı derişiminin aslında hesaplanan kadar olmadığıdır. Ucunda radikal taşıyan ve monomer katarak büyümeye çalışan polimer molekülleri, etraflarında bol miktarda bulunan başlatıcı iyonu ile tepkimeye aşağıdaki gibi girmekte, Ce(IV) iyonu Ce(III) iyonuna indirgenirken ucunda radikal taşıyan polimerden H çekerek büyüyen polimeri öldürmektedir. (39)



Başlangıçta çözeltinin renginin sarı olmasına sebep olan Ce(IV) iyonlarının, zamanla Ce(III) iyonuna dönüşmesi ise çözeltinin rengini açmakta ve sonlara doğru renksiz hale getirmektedir.



Bu tepkime aynı zamanda, katot yüzeyinin polimer film tabakası ile kaplanmasını engellediğini, yüzeyin temiz kalmasını sağladığını ve yüzde dönüşüm değerinin artmasına sebep olduğunu açıklamaya yardımcı olmuştur.

3.1.1.7. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın polimerleşmeye etkisini gözlemleyebilmek için Çizelge 3.14' te verilen koşullarda hazırlanan çözeltiler kullanılmış ve değişik sıcaklık değerlerinde polimerleşme çalışılmıştır.

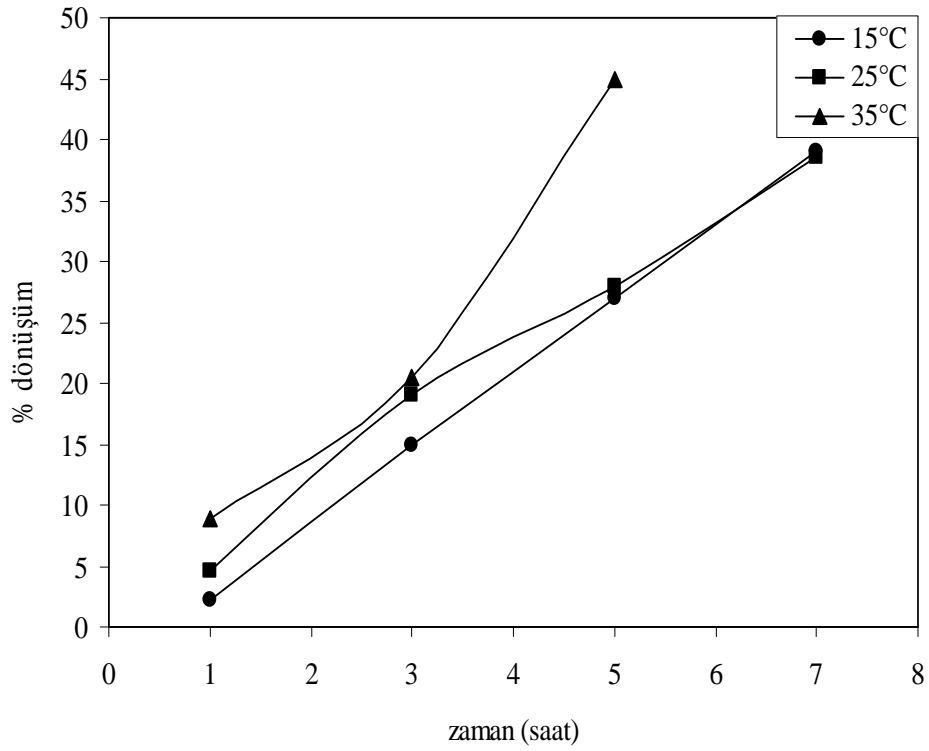
Çizelge 3.14. Sıcaklığın etkisi, anot ve katot çözeltileri

Katot çözeltisi	Anot çözeltisi
% 50 H ₂ O	%50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (7.5 x 10 ⁻³ M)	-
AMA (0.59 M)	-

Hazırlanan çözeltiler H tipi hücreye boşaltılmıştır. 1.5 V gerilim uygulanarak polimerleşme yapılmış, polimerleşmeye sıcaklığın etkisini anlamak için farklı sıcaklık değerlerinde (15°C, 25°C, 35°C) çalışılmıştır. Her sıcaklık için farklı sürelerde (1, 3, 5, 7 saat) ayrı ayrı polimerleşme yapılmıştır. Elde edilen dönüşümler Çizelge 3.15' te ve grafikleri Şekil 3.8' de verilmiştir.

Çizelge 3.15. Sıcaklığın % dönüşüme etkisi

Süre (saat)	1.00	3.00	5.00	7.00
% Dönüşüm (15°C)	2.20	15.00	27.00	39.00
% Dönüşüm (25°C)	4.68	19.10	28.00	38.50
% Dönüşüm (35°C)	8.93	20.44	45.00	-

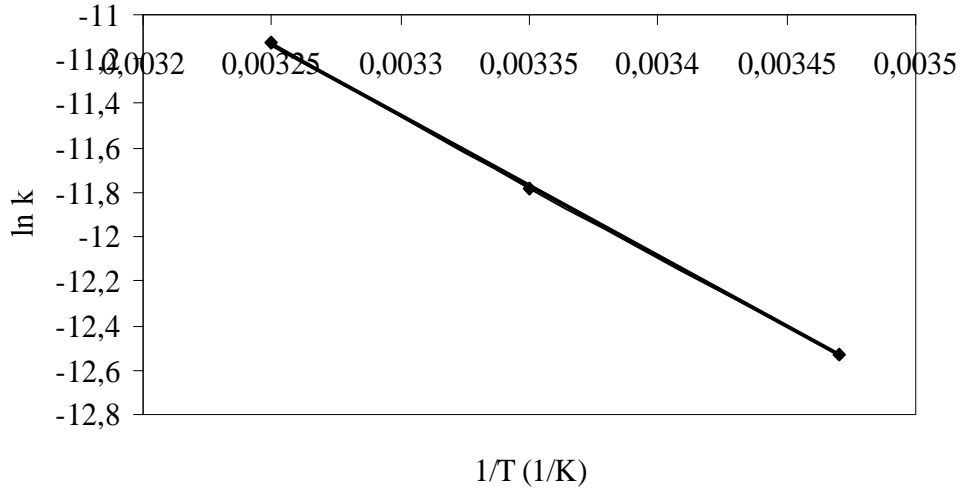


Şekil 3.8. Sıcaklığın % dönüşüme etkisi

Çizelge 3.16. Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k, değerleri

Sıcaklık (°C)	15	25	35
k (s ⁻¹)	3.6 x 10 ⁻⁶	7.67 x 10 ⁻⁶	1.46 x 10 ⁻⁵

Sıcaklığın fonksiyonu olarak zamana karşı çizilen yüzde dönüşüm grafiğinden, her bir sıcaklıktaki başlangıç eğrisinin eğim sabitini, görünen hız sabiti kabul ederek, (Çizelge 3.16) Arrhenius eşitliğine göre $k=Ae^{-E_a/RT}$, $\ln k$ ya karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilmiştir.(Şekil 3.9) Elde edilen eğrinin eğiminden polimerleşmenin aktivasyon enerjisi 52.88 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. Arrhenius denklemini, $\ln k - 1/T$ grafiği

Bulunan aktivasyon enerjisi Ce(IV) başlatıcısı kullanılarak, % su ve % İPA bulunan ortamda allil metakrilatın polimerleşmesinin görünen aktivasyon enerjisidir. Polimerleşme mekanizmasının, eşleşmemiş elektronları bulunan iyon ya da atomlardan alıcı moleküle elektron transferi ve bağ açılması ile redoks başlama türünde olduğu söylenebilir.

3.1.1.8. N₂(g) Etkisi

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmaları havaya açık ortamda yapıldığından, çözünmüş gazların polimerleşmeyi etkileyebileceği düşüncesiyle, anot ve katot çözeltilerinden N₂(g) geçirilerek önce doyurulmuş daha sonra N₂(g) atmosferi altında polimerleşme çalışması yapılmıştır. Katot ve anot çözeltilerinin içeriği Çizelge 3.17' de verilmiştir.

Çizelge 3.17. N₂(g) etkisi, anot ve katot çözeltileri

Katod çözeltisi	Anot çözeltisi
%50 H ₂ O	% 50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (7.5 x 10 ⁻³ M)	-
AMA(0.59 M)	-

Katod çözeltisi, içerisine monomer eklenmeden hazırlanmıştır. Su banyosu 25°C sıcaklığa ayarlanmış ve H tipi hücrenin banyoya termal dengeye gelmesi sağlanmıştır. Hazırlanan anot ve katod çözeltileri hücreye boşaltılmıştır. H tipi hücrenin anot ve katod tarafından 10 dakika N₂(g) geçirilmiştir. Daha sonra katod tarafına derişimi 0.59 M olacak şekilde monomer eklenmiş, 1.5 V gerilim uygulanmış ve N₂(g) atmosferinde 2 saat süre ile elektroliz yapılmıştır.

Çizelge 3.18. N₂(g) etkisi

Uygulama	% Dönüşüm
Elek. polimerleşme + hava	12.6
Elek. polimerleşme + N ₂ (g)	8.1

Ortamdan geçirilen azot, yüzde dönüşümü azaltmıştır.(Çizelge 3.18) Bu azalmadan, havanın içinde bulunan ve çözünmüş olarak çözeltilerin içinde bulunabilecek gazlardan ortamın etkilenebileceğini çıkartabiliriz.

3.1.1.9. Hücre Yapısının Etkisi

Çalışmalarımızı yaptığımız hücre, katot ve anot çözeltilerinin birbirine karışmasını önleyen 2 numaralı gözenekli camla (sinter) ayrılmış H tipi hücredir. Katot ve anot tarafındaki çözeltilerin birbirine karıştığı durumlarda yani ortadaki sinterin olmadığı hücre içinde polimerleşme çalışması yapılmıştır. Katot ve anot çözeltilerinin içeriği Çizelge 3.19' daki gibidir.

Çizelge 3.19. Hücre yapısının etkisi, anot ve katot çözeltileri

Katot çözeltisi	Anot çözeltisi
% 50 H ₂ O	%50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (7.5 x 10 ⁻³ M)	-
AMA (0.59 M)	-

Çizelge 3.19' da gösterilen derişimlerde hazırlanan çözeltiler, arasında gözenekli cam filtre bulunmayan H tipi hücreye boşaltılmışlardır. Güç kaynağından verilen 1.5 V gerilimle 25°C' da farklı sürelerde (1 saat, 3 saat, 5 saat) elektroliz yapılmıştır.

Çizelge 3.20. Hücre yapısının % dönüşüme etkisi

Süre (saat)	1.00	3.00	5.00
Gözenekli hücre dönüşüm (%)	4.68	19.10	28.00
Gözeneksiz hücre dönüşüm (%)	10.30	18.00	29.27

Çizelge 3.20' den de görülebileceği üzere, bir saatte elde edilen ürünlerin yüzde dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında, gözenekli camla ayrılmamış hücredeki yüzde dönüşüm değerinin gözenekli camla ayrılmış olandan daha fazla olduğu, 3 saat, 5 saat sonunda elde edilen değerlerin ise hata sınırları içinde benzer değerler olduğu söylenebilir. İlk saatteki dönüşüm değerinin yüksek olmasının, ortamın viskozitesi ile ilgili olabileceği, deneysel koşulların daha polimerleşmenin başlarında Ce(IV) iyonlarının difüzlenerak katot tarafından anot tarafına kolay geçebileceğini, anot tarafında yükseltgenen Ce(III) iyonunun katot tarafına yine kolayca dönebileceğini göstermektedir. Hücrede bölmeleri ayıran gözenekli cam olmadığından ve başlarda herhangi bir tıkanma problemi ile karşılaşmadığından polimerleşme beklenildiği gibi devam etmektedir. Süre ilerlediğinde ise ortam tamamen beyaz renkli pamuk görünümü, çözünmeyen polimer ile kaplandığından, Ce(IV) iyonunun elektrokimyasal olarak yeniden üretilmesinin zorlaşacağı yani anot tarafından kolayca geri dönemeyebileceği, yerine katot tarafında tepkime (3.1) ile verilen tepkime ile sonlanmaya gidebileceği sonuçta da dönüşüm değerlerinin birbirine benzeyebileceğini düşündürmüştür.

3.1.1.10. Post Polimerleşme

Çizelge 3.19' da hazırlanan anot ve katot çözeltileri H tipi hücreye boşaltılmıştır. 25°C' da 1.5 V gerilim güç kaynağından uygulanarak 2 saat süre için polimerleşme başlatılmıştır. Deney süresi boyunca sistem gerilimi voltmetre yardımıyla takip edilip, çalışılan değerde sabit kalması sağlanmıştır. 2 saatin sonunda, güç kaynağının

sistemle ilişkisi kesilmiş ve deney düzeneği 25°C’ da 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda H tipi hücrenin anot ve katot tarafındaki elektrotlar alınmış ve burada bulunan çözeltiler ayrı ayrı beherlere boşaltılmıştır. Elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşmede olduğu gibi elde edilen polimerik madde, ağırlığı bilinen Goach krozeden (gözenek:2) süzülerek sabit tartıma gelmesi için bekletilmiştir. Böylece post polimerleşme olup olmadığı araştırılmıştır.

Diğer bir çalışma da ise yine Çizelge 3.19’ da hazırlanan çözeltiler, aynı koşullar sağlanarak polimerleşme için kullanılmış, polimerleşme 2 saat devam ettirilmiştir. 2 saatin sonunda güç kaynağının sistemle ilişkisi kesilmiş ve katot tarafındaki çözeltiliye 0.01 M hidrokinon eklenmiş ve 24 saat beklenilmiştir. 24 saat sonunda yukarıda anlatılan işlemler tekrar edilmiş, yüzde dönüşüm değeri hesaplanmış ve eklenen hidrokinonun polimerleşmeyi durdurup durdurmadığı incelenmiştir.

Çizelge 3.21. Post polimerleşme

Uygulama (Polimerleşme), 25°C	% Dönüşüm
2 saat 1.5 V	12.60
2 saat 1.5 V + 24 saat bekleme	54.54
2 saat 1.5 V + 0.01 M hidrokinon + 24 saat bekleme	15.64

Çizelge 3.21’ den de görüldüğü gibi 2 saat elektroliz sonunda elde edilen % 12.6’ lık dönüşüm değeri, sistemle güç kaynağının ilişkisi kesilmesine rağmen % 54.54’ e çıkmıştır. Bu da post polimerleşme varlığından bahsedilebileceğini göstermiştir. Ortama geciktirici ve önleyici olarak eklenen hidrokinon ise, polimerleşmeyi önleyerek % 54.54 olması beklenen dönüşümün % 15.64 olmasına neden olmuştur. Ortamdaki polimerleşmeyi başlatan ve devam etmesini sağlayan aktif maddenin radikal önleyicisi olarak bilinen hidrokinon ilavesi ile aktifliğini yitirmesi, başka bir deyişle polimerleşmenin durması, polimerleşme mekanizmasının radikalik olduğunun kanıtıdır.

3.2. Kimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında kullanılan başlatıcı, çözücü, monomer ve diğer bütün koşullar (gerilim hariç), kimyasal polimerleşme çalışmalarında da kullanılmıştır. H tipi hücrenin gözenekli camla birbirinden ayrılmış sol ve sağ bölmelerine gerektiği kadar çözeltiler aynı anda konulmuş, çözeltilerin içine elektrot daldırılmadan atmosfere açık ortamda polimerleşme yapılmıştır. Hücrenin sağ ve sol tarafındaki çözeltiler Çizelge 3.22’ de verilmiştir.

Çizelge 3.22. Kimyasal polimerleşme sağ ve sol taraf çözeltileri

Sol taraf çözeltisi	Sağ taraf çözeltisi
H ₂ O	H ₂ O
İPA	İPA
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	-
AMA	-

Polimerleşme sırasında sol tarafındaki Ce (IV) den kaynaklanan sarı şeffaf çözelti, zamanla yerini beyaz polimerik maddeye bırakmıştır. Oluşan polimerik madde tıpkı elektrokimyasal polimerleşmede olduğu gibi distile su ile kolayca hücreden alınıp çöktürülmüştür. Daha sonra önceden kütlesi bilinen Goach krozeden (gözenek no: 2) süzölmüştür. Süzölen polimerik maddenin sabit tartıma gelmesi için, kroze desikatörde bekletilmiştir. Daha sonra sabit tartıma gelen kroze tartılarak elde edilen polimerin % dönüşümü hesaplanmıştır.

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

Elde edilen polimerik maddenin yüzde dönüşümüne,

- Çözücüde bulunan İPA derişiminin etkisi
- Sürenin etkisi
- N₂ (g) etkisi
- Işık etkisi
- Hücre yapısının (gözenekli ya da gözeneksiz oluşu) etkisi incelenmiştir.

3.2.1. Çözücüde Bulunan İPA Derişiminin Etkisi

Hücresinin bir tarafının çözeltisi su, İPA, sülfürik asit, seryum (IV) çözeltisi ve monomerden, diğer tarafının çözeltisi ise, su, İPA, sülfürik asitten oluşmaktadır. Sol ve sağ kısmındaki çözeltiler ve miktarları Çizelge 3.23' te görülmektedir.

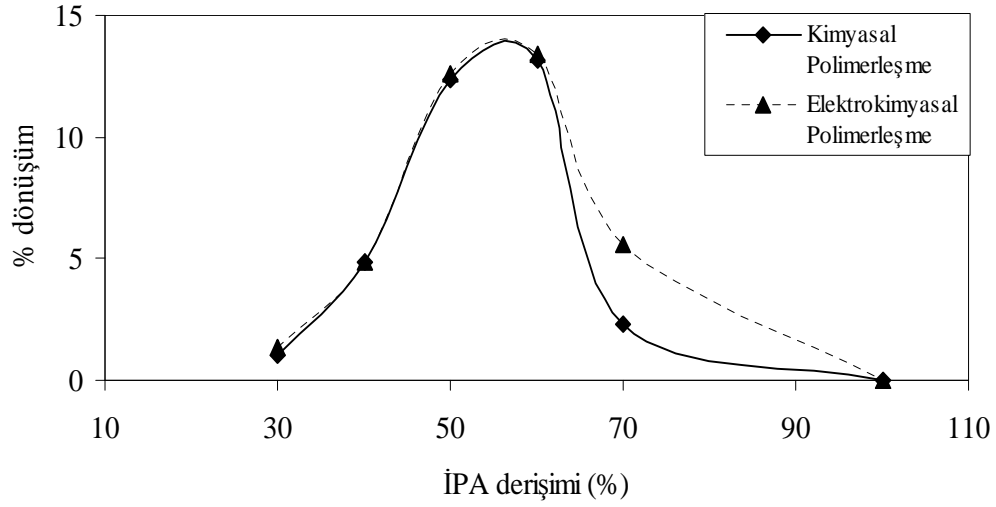
Çizelge 3.23. Sol-sağ taraf çözeltileri

Sol taraf çözeltisi	Sağ taraf çözeltisi
% Değişken H ₂ O	% Değişken H ₂ O
% Değişken İPA	% Değişken İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (7.5 x 10 ⁻³ M)	-
AMA (0.59 M)	-

Çözücüdeki İPA' nın kimyasal polimerleşmede yüzde dönüşüme etkisini gözlemleyebilmek için farklı miktarlardaki İPA-su karışımları hazırlanmıştır. Yukarıda verilen parametreler sabit tutulmuş ve 25°C' da 2 saat boyunca kimyasal polimerleşme % 30, % 40, % 50, % 60, % 70, % 100 oranlarında İPA miktarları için yapılmıştır. Elde edilen yüzde dönüşüm değerleri Çizelge 3.24' te gösterilmiştir.

Çizelge 3.24. Kimyasal polimerleşmede dönüşüme çözücü içerisindeki İPA'nın etkisi

İPA derişimi (%)	30	40	50	60	70	100
% Dönüşüm	1.00	4.88	12.40	13.20	2.30	0.00



Şekil 3.10. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşmede % dönüşüme çözücü içerisindeki İPA derişiminin etkisi

Şekil 3.10' da görüldüğü gibi elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşmede elde edilen maksimum nokta aynıdır. Sadece kimyasal polimerleşmedeki yüzde dönüşüm, elektrokimyasalda elde edilenden bir derişimde (% 70 İPA) daha azdır. Bu da ortamda elektrokimyasal olarak üretilen Ce(IV) iyonunun etkinliğini göstermektedir.

3.2.2. Sürenin Etkisi

Polimerleşme süresinin, kimyasal polimerleşmeye etkisini gözlemleyebilmek için Çizelge 3.25' te verilen çözeltiler hazırlanmıştır.

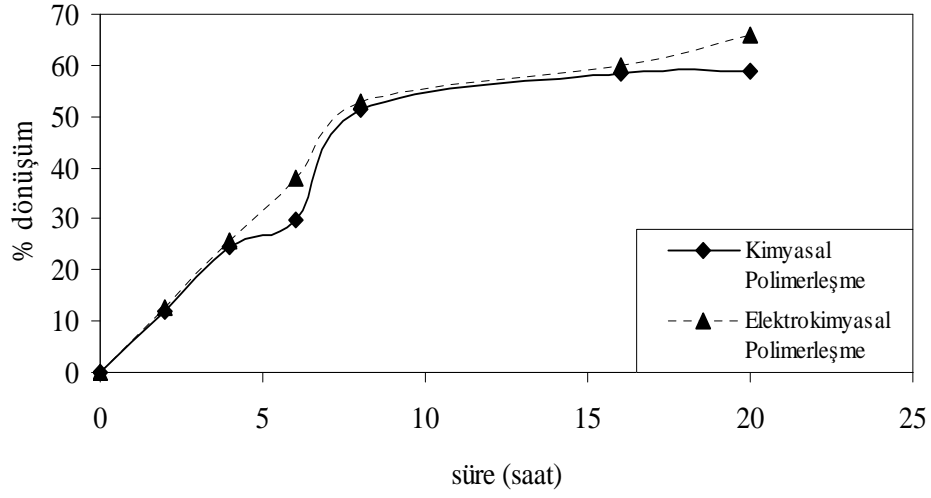
Çizelge 3.25. Kimyasal polimerleşmeye sürenin etkisi, sol-sağ taraf çözeltileri

Sol taraf çözeltisi	Sağ taraf çözeltisi
% 50 H ₂ O	%50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (5.0 x 10 ⁻³ M)	-
AMA (0.59 M)	-

Bu çözeltiler daha önceden de verildiği gibi hazırlanmış, polimerleşme sürenin bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Kimyasal polimerleşme için seçilen süreler 2 saat, 4 saat, 6 saat, 8 saat, 16 saat ve 20 saattir. Geçen sürenin yüzde dönüşüme etkisi incelenmiştir.(Çizelge 3.26)

Çizelge 3.26. Kimyasal polimerleşmeye sürenin etkisi

Süre (saat)	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	16.00	20.00
% Dönüşüm	0.00	11.90	24.69	29.68	51.30	58.33	59.00



Şekil 3.11. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşmede % dönüşüme sürenin etkisi

Şekil 3.11' den kimyasal polimerleşmenin dönüşümünün belli bir noktaya kadar arttığı (16. saat), o noktadan sonra limit değere ulaştığı gözlemlenmiştir.

3.2.3. N₂ (g) Etkisi

Kimyasal polimerleşmeye ortamdaki N₂ (g)' nin etkisini anlamak için yapılan çalışmada, Çizelge 3.27' de gösterilen sağ ve sol taraf çözeltileri, verilen değerlerde hazırlanmıştır.

Çizelge 3.27. N₂ (g) etkisi, sol ve sağ taraf çözeltileri

Sol taraf çözeltisi	Sağ taraf çözeltisi
% 50 H ₂ O	%50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (7.5 x 10 ⁻³ M)	-
AMA (0.59 M)	-

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında uygulanan basamaklar aynen uygulanmıştır. Monomer eklenmeden çözeltilerden 10 dakika süreyle N₂ (g) geçirilmiştir. Daha sonra bir tarafa monomer eklenmiş ve N₂ (g) atmosferinde, 25°C da 2 saat için polimerleşme yapılmıştır.

Çizelge 3.28. Kimyasal polimerleşmeye N₂ (g) etkisi

Uygulama	% Dönüşüm
Kimyasal polimerleşme + hava	11.90
Kimyasal polimerleşme + N ₂ (g)	4.88

Çizelge 3.28' den de görüldüğü gibi, N₂ (g) dönüşümü azaltmıştır. Ortamdan geçirilen N₂ (g), polimerleşmeye katkıda bulunduğunu düşündüğümüz çözünmüş gazları azaltarak yüzde dönüşüm değerini azaltmıştır.

3.2.4. Işığın Etkisi

Polimerleşme çalışmalarına mor ötesi ışığının ve havadaki gazların etkisini görebilmek için Çizelge 3.29' da derişimleri verilen çözeltiler hazırlanmış ve 254 nm' de mor ötesi ışığına maruz bırakılmıştır.

Çizelge 3.29. Sol- sağ taraf çözeltileri, ışığın etkisi

Sol taraf çözeltisi	Sağ taraf çözeltisi
% 50 H ₂ O	%50 H ₂ O
% 50 İPA	% 50 İPA
H ₂ SO ₄ (0.3 M)	H ₂ SO ₄ (0.3 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O (7.5 x 10 ⁻³ M)	-
AMA (0.59 M)	-

Hazırlanan sağ ve sol taraf çözeltileri (sol taraf çözeltisine önce monomer eklenmemiştir) 25°C’ da termal dengeye gelince hücreye boşaltılmıştır. H tipi hücrenin sağ ve sol tarafından 10 dakika N₂ (g) geçirilmiştir. Hücrenin sol tarafına derişimi 0.59 M olacak şekilde monomer eklenmiş, N₂(g) atmosferi altında 2 saat süre ile polimerleşme yapılmıştır. Uygulamanın aynısı aynı derişimler ve sıcaklık değerinde karanlık oda için de yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Bir başka çalışmada ise yine Çizelge 3.29’ da hazırlanan çözeltiler kullanılarak 25°C’ da karanlık odada polimerleşme çalışması yapılmıştır. H tipi hücrenin sol ve sağ tarafındaki çözeltilerden 10 dakika N₂(g) geçirilmiş ve sol tarafına, derişimi 0.59 M olacak şekilde monomer eklenmiştir. Karanlık odada hazırlanan bu düzeneğe, yaklaşık 10 cm uzaklıktan mor ötesi (UV) lambası ile (254 nm) ışın yollanmıştır. N₂(g) atmosferinde 2 saat süre için polimerleşme yapılmış ve mor ötesi ışınının polimerleşmeye etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.30. Işığın % dönüşüme etkisi

Uygulama	% Dönüşüm
N ₂ (g) + aydınlık	4.88
N ₂ (g) + karanlık oda	2.71
N ₂ (g) + karanlık oda+ UV	3.75

Çizelge 3.30’ dan da görüldüğü gibi aydınlık ortamda (gün ışığı) azot gazı ile doyurulmuş çözeltilerde elde edilen dönüşüm değeri, çalışılan diğer sistemlerden en fazladır. Karanlık odada yapılan ve sadece azot gazı ile doyurulan çözeltilerdeki dönüşüm değeri ise en azdır. Bu çizelgeden çıkan sonuç, polimer dönüşümüne görünür bölge ve mor ötesi ışınlarının etkili olduğu şeklindedir.

3.2.5. Hücre Yapısının Etkisi

Çizelge 3.29’ da hazırlanan çözeltiler hücre yapısının etkisini gözlemlemek için de kullanılmıştır. Daha önce arasında gözenekli cam bulunan H tipi hücre yerine,

arasında gözenekli cam bölme bulunmayan H tipi hücre kullanılarak hücre yapısının polimerleşmeye etkisi incelenmiştir. 25°C’ da farklı sürelerde (1 saat, 3 saat, 5 saat) için kimyasal polimerleşme yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.31’ de gösterilmiştir.

Çizelge 3.31. Kimyasal polimerleşmeye hücre yapısının etkisi

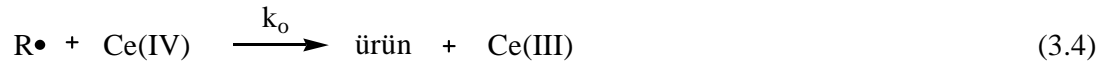
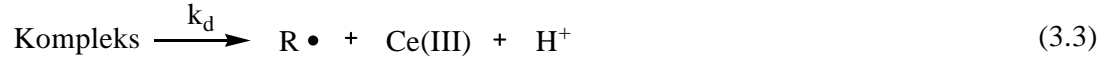
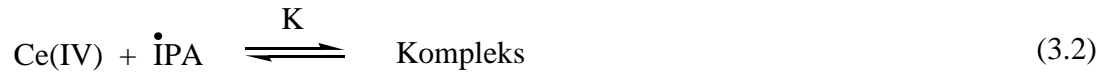
Süre (saat)	1.00	3.00	5.00
Gözenekli hücre dönüşüm (%)	3.08	13.23	28.80
Gözeneksiz hücre dönüşüm (%)	6.85	12.97	29.00

Çizelge 3.31 incelendiğinde, 1 saatte elde edilen ürünlerin yüzde dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında, gözenekli camla ayrılmamış hücredeki yüzde dönüşüm değerinin gözenekli camla ayrılmış olandan 2 kat daha fazla olduğu, 3 saat, 5 saat sonunda elde edilen değerlerin ise hata sınırları içinde benzer değerler olduğu söylenebilir. İlk saatteki dönüşüm değerinin yüksek olmasının, ortamın viskozitesi ile ilgili olabileceği, polimerleşmenin başlarında Ce(IV) iyonlarının kolayca monomerle tepkimeye girerek dönüşüm değerini arttırdığı şeklindedir. Yapılan kimyasal polimerleşme tepkimesinde ortamda üretilen Ce(IV) iyonu olmadığı için bu değerler, elektrokimyasal polimerleşme sonuçlarından (3.1.1.9) daha düşüktür. 3 saatin sonunda elde edilen değerler elektrokimyasal sistemde elde edilen değerlere göre daha düşük olmakla birlikte, deneysel hata sınırları içinde hemen hemen aynı değerlerdir. 3 saat deney süresinin sonunda beklenildiği gibi dönüşüm değerleri artmıştır. 5 saat süreli deneyin sonunda ise elektrokimyasal ya da kimyasal olarak yapılan polimerleşme çalışmalarında hemen hemen aynı sonuçlar bulunmuştur. Sistemin bu sürenin sonunda da fiziksel görüntüsü de aynıdır. H tipi hücrenin içi tamamen beyaz, pamuk görümlü ve çözünmeyen polimerik madde ile kaplanmıştır. Ortamda büyük bir polimer kütlesi vardır. Bu polimer kütlesinin aktif uçları polimerleşmenin devam etmesini sağlamak yerine, muhtemelen radikallerin

birleşmesiyle (bimoleküler) ya da ortamda bulunan Ce(IV) iyonu ile (monomoleküler) sonlanmaya gitmektedir.

3.3. Kinetik Çalışma

Ce(IV) iyonu ile başlayan ve indirgen maddenin izopropil alkol (İPA) olduğu redoks polimerleşmesi sisteminin genel başlama, ilerleme ve sonlanma tepkimesi için ve kuramsal hız denklemini için aşağıdaki çıkarım yapılabilir.



.

.

.



(R: indirgen madde)

Bu eşitliklerde;

k_d : Kompleksin bozunma hız sabiti,

k_o : İndirgenmiş maddenin yükseltgenme hız sabiti,

k_i : Başlama hız sabiti,

k_p : Büyüme hız sabiti,

k_t : Sonlanma hız sabiti'dir.

Kararlı hal oluşumu ve radikallerin aktifliklerinin zincir uzunluğundan bağımsız davranması gibi varsayımlar yapılarak aşağıdaki genel (kuramsal) hız denklemi yazılabilir.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M]^{3/2} [Ce(IV)]^{1/2} \left\{ \frac{k_d K [\dot{I}PA]}{[M] + (k_o/k_i)[Ce(IV)]} \right\}^{1/2} \quad (3.8)$$

$$R_{Ce} = -\frac{d[Ce(IV)]}{dt} = 2k_d K [Ce(IV)]_{denge} [\dot{I}PA] \quad (3.9)$$

$$[Ce(IV)]_{toplam} = [Ce(IV)]_{denge} (1 + K[\dot{I}PA]) \quad (3.10)$$

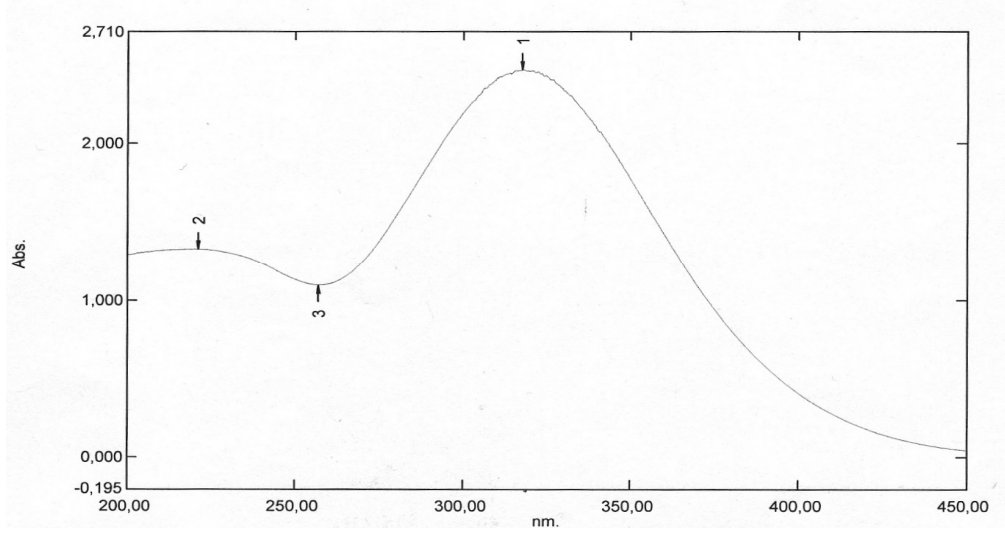
$$R_{Ce} = -\frac{d[Ce(IV)]}{dt} = \frac{2k_d K [Ce(IV)]_{toplam} [\dot{I}PA]}{1 + K[\dot{I}PA]} \quad (3.11)$$

$(k_o/k_i) \times [Ce(IV)] \gg [M]$ eşitliğinden gerekli ihmal yapılarak;

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{1/2} (Kk_d)^{1/2} [\dot{I}PA]^{1/2} [M]^{3/2} \quad (3.12)$$

Kuramsal hız denkleminde, hızın indirgen madde olarak kullanılan İPA'nın derişiminin karekökü, monomer derişiminin 3/2 katı ile orantılı olabileceği görülmektedir. Tepkime hızının başlatıcı olarak kullanılan Ce(IV) iyon derişimi ile bir bağlantısı yoktur.

Kuramsal hız denkleminin sistemimize uyduğunu gözlemleyebilmek için Çizelge 3.32' de verilen çözeltiler hazırlanmış ve UV-Vis spektrofotometrik ölçümler yapılmıştır. Kör olarak hazırlanan çözelti ile taban çizgisi düzeltilmesi yapıldıktan sonra hesaplanan miktarlarda monomer, küvet içine konulmuş ve zamana karşı absorpsiyon eğrisinin değişimi 319 nm' deki monomerin absorpsiyon pikinin değişimi ile izlenmiştir. Monomer AMA'nın absorpsiyon grafiği Şekil 3.12' de ve deney koşulları da Çizelge 3.32' de verilmiştir.

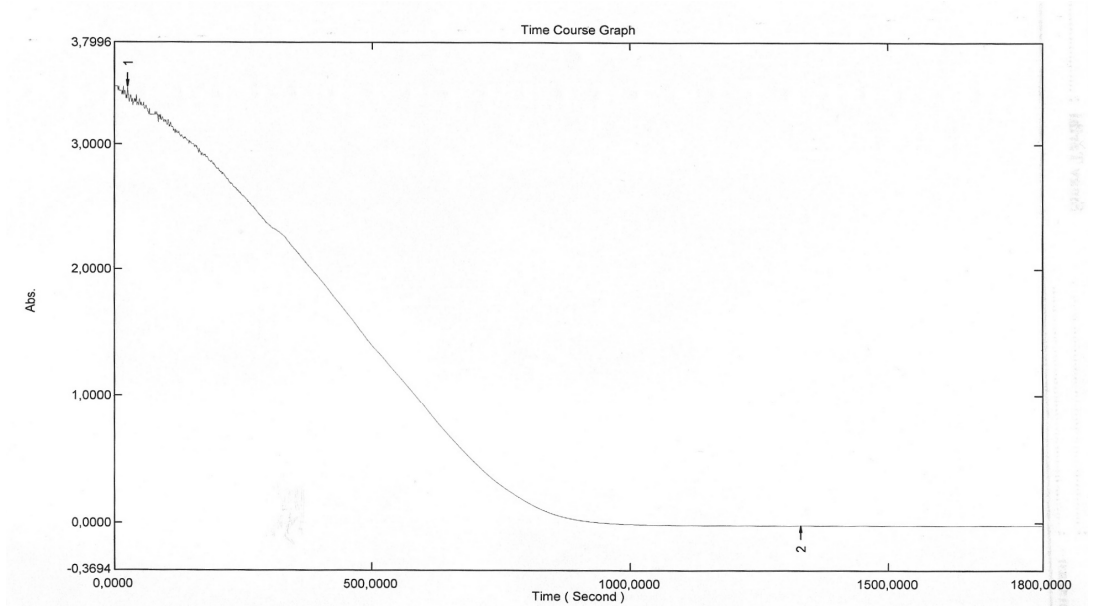


Şekil 3.12. AMA' nın absorpsiyon grafiği

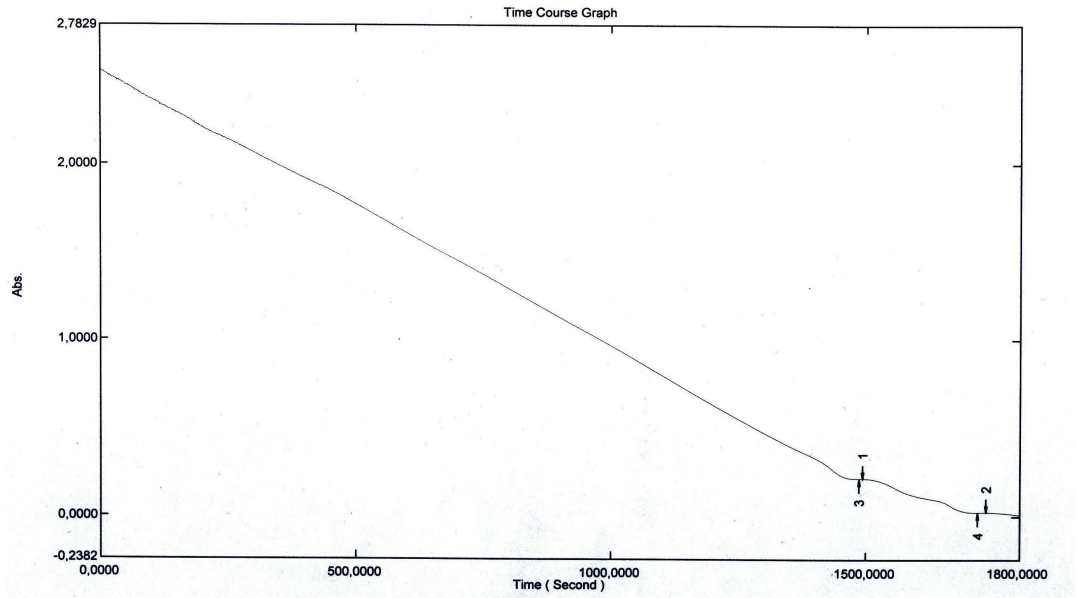
Çizelge 3.32. Kinetik çalışma değerleri

Deney no	İPA (M)	Ce(IV) (M)	AMA (M)	Hız (mol/L.s)
1	7.64	1.0×10^{-3}	0.111	4.70×10^{-3}
2	6.37	1.0×10^{-3}	0.111	3.90×10^{-3}
3	5.10	1.0×10^{-3}	0.111	1.88×10^{-3}
4	6.37	1.0×10^{-3}	0.222	3.50×10^{-3}
5	6.37	1.0×10^{-3}	0.333	3.65×10^{-3}
6	6.37	1.5×10^{-3}	0.111	3.90×10^{-3}
7	6.37	2.0×10^{-3}	0.111	3.35×10^{-3}

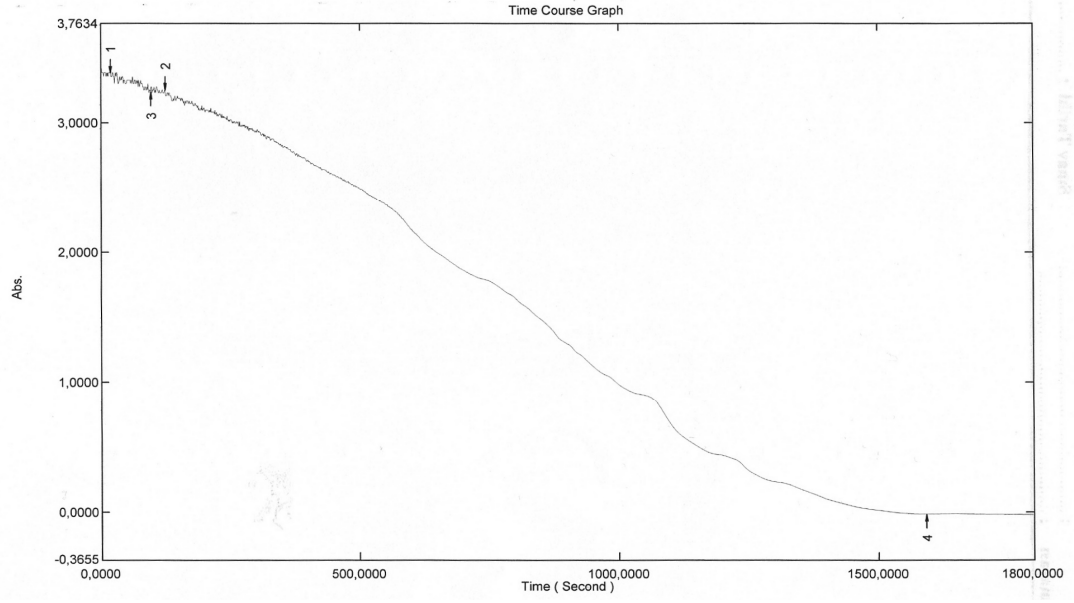
Yukarıda deney numaraları ve deneysel koşulları verilen çözeltilerin 319 nm' de UV-Vis spektrofotometre ile çizilen absorpsiyon değerlerinin zamana karşı grafikleri ise Şekil 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 ve 3.19' da verilmiştir.



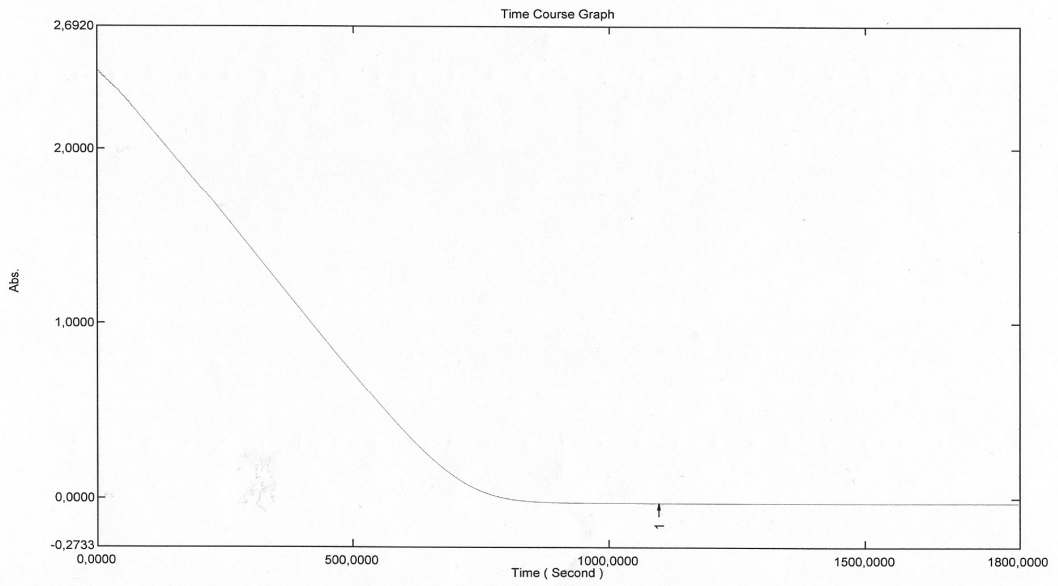
Şekil 3.13. Kinetik çalışma deney no:1



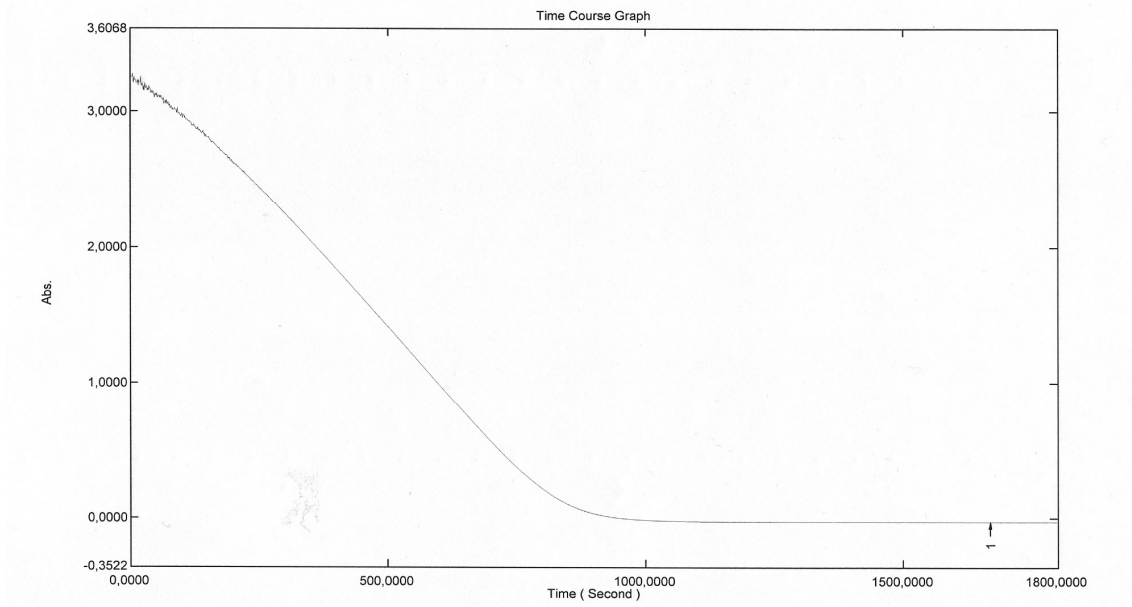
Şekil 3.14. Kinetik çalışma deney no:2



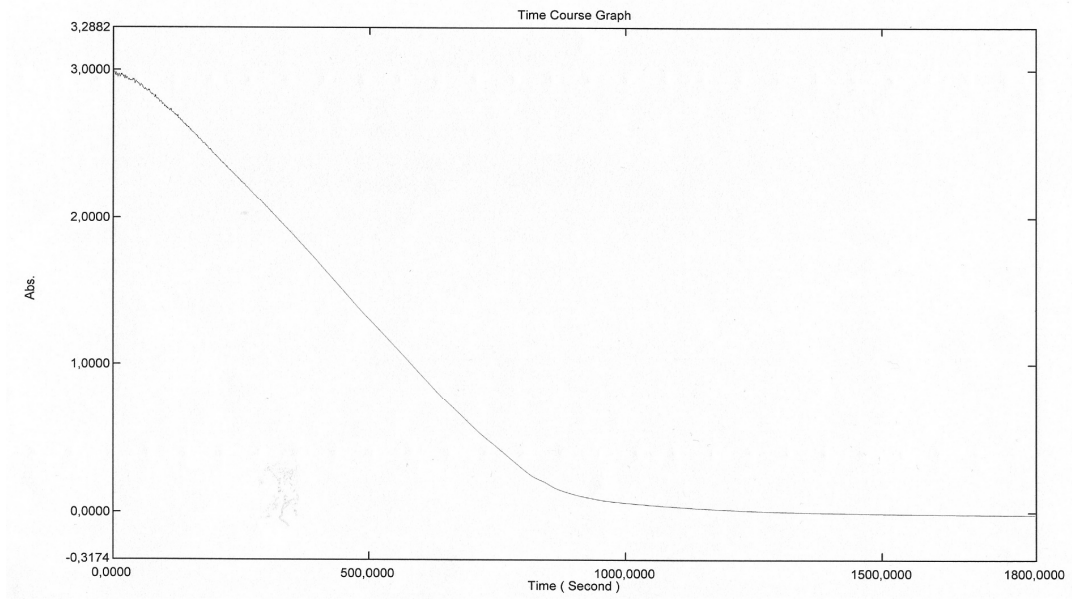
Şekil 3.15. Kinetik çalışma deney no:3



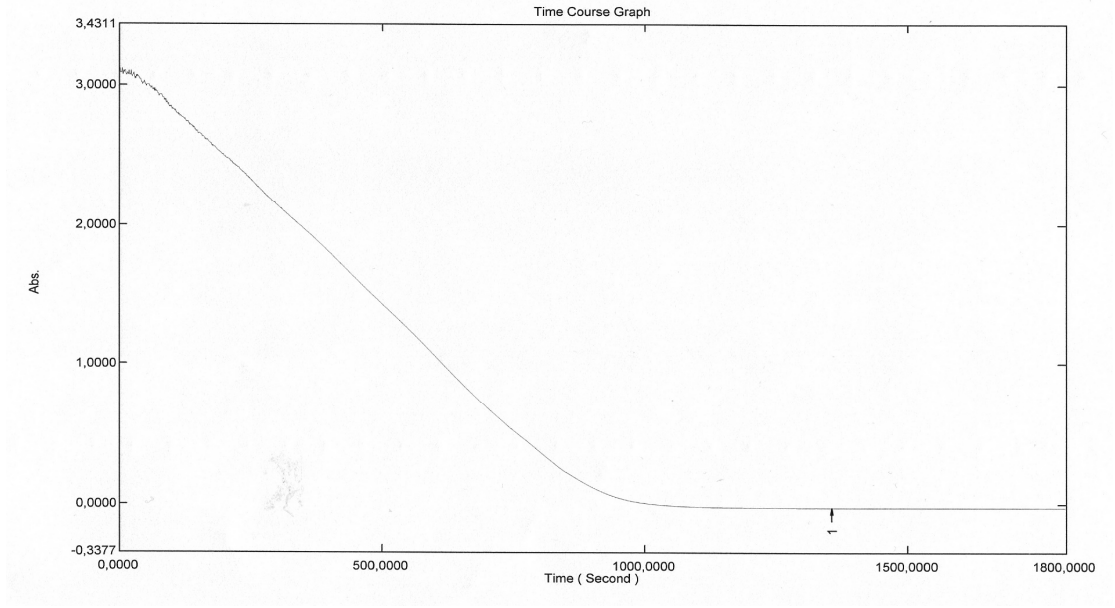
Şekil 3.16. Kinetik çalışma deney no:4



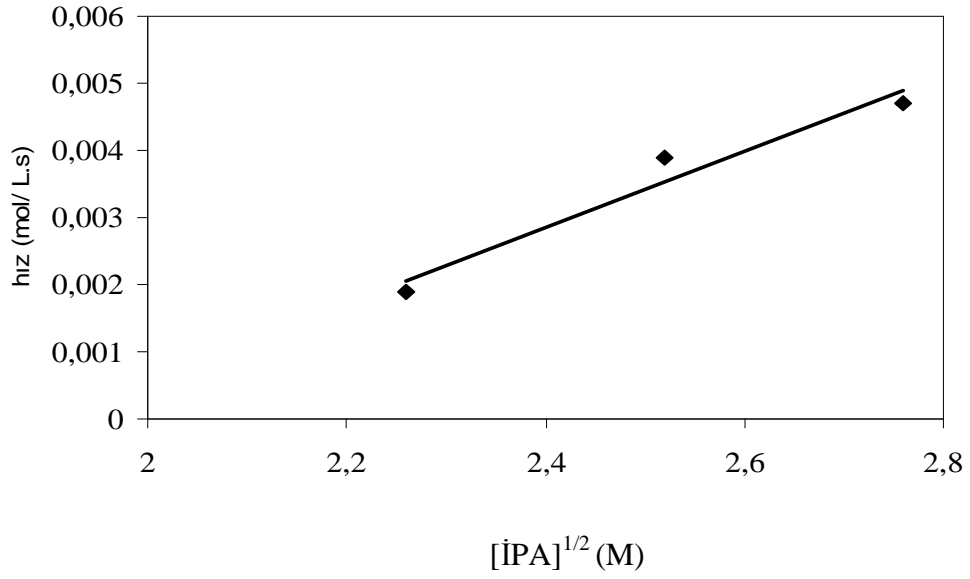
Şekil 3.17. Kinetik çalışma deney no:5



Şekil 3.18. Kinetik çalışma deney no:6

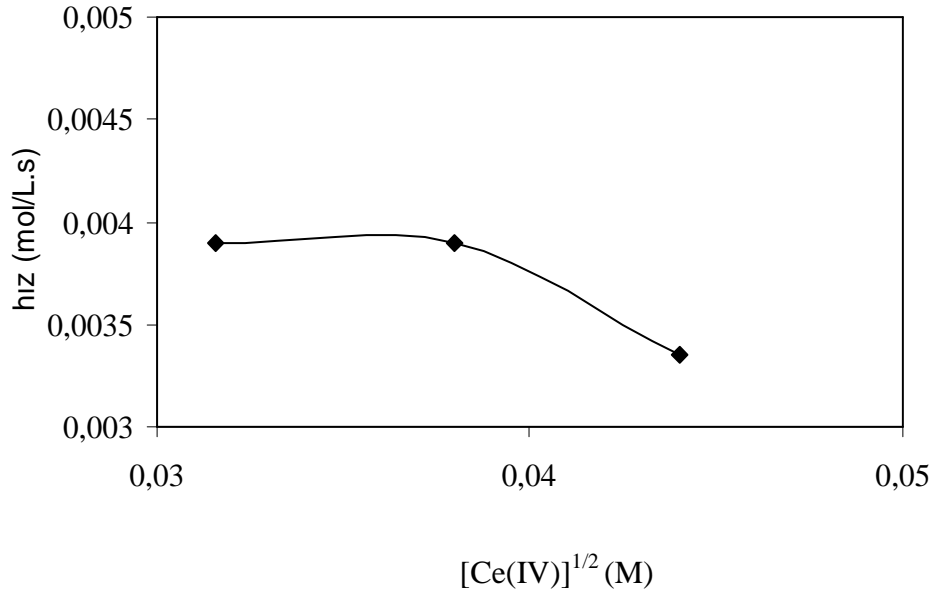


Şekil 3.19. Kinetik çalışma deney no:7



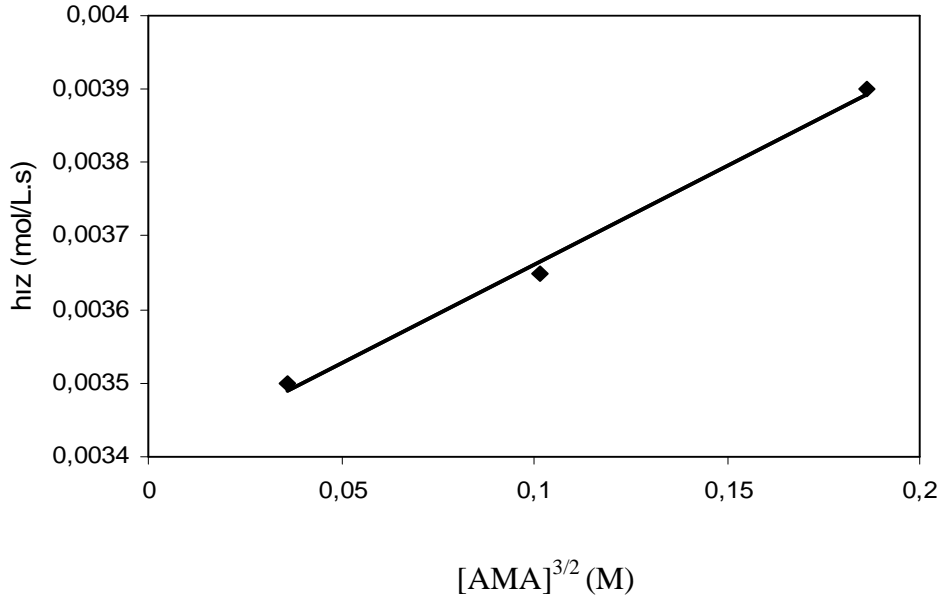
Şekil 3.20. İPA derişiminin tepkime hızına etkisi

Şekil 3.20' den de görüldüğü gibi İPA derişimin karekökü ile tepkime hızı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Beklenildiği üzere, doğru 0 noktasına çok yakın bir noktadan başlamış ve doğrusal olarak çalışılan derişim değerlerinde devam etmiştir. Doğrunun korelasyon sabiti (r) 0.977' dir.



Şekil 3.21. Ce(IV) derişiminin tepkime hızına etkisi

Ce(IV) iyon derişiminin karekökünün hızla ilgisi ise, çalışılan değerler arasında önce sabit kalan sonra bir miktar azalan değer şeklindedir. 0' dan başlayan, doğrusal artan bir grafik elde edilememiştir.(Şekil 3.21)

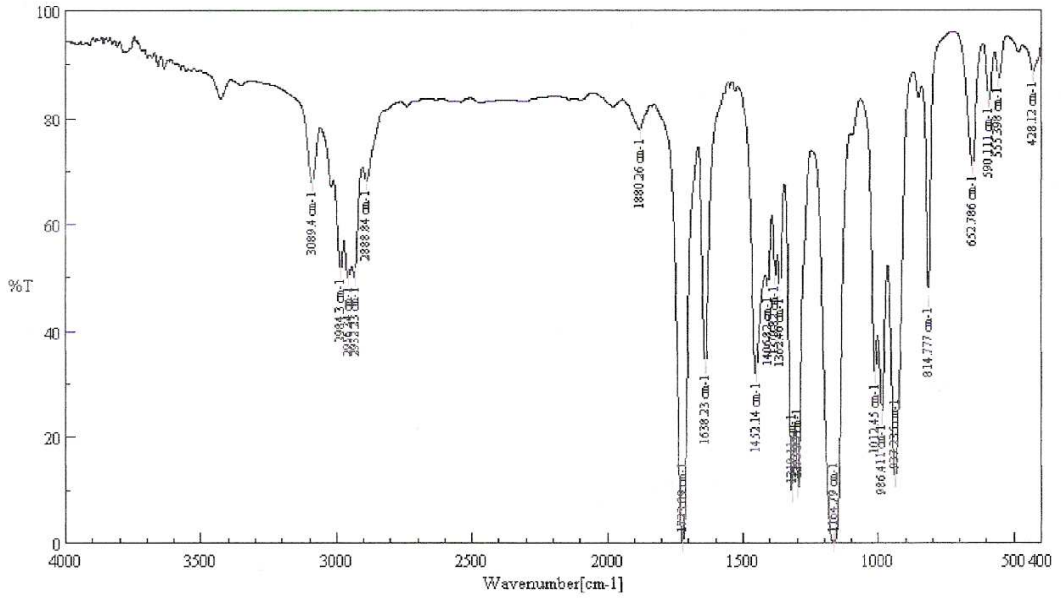


Şekil 3.22. AMA derişiminin tepkime hızına etkisi

İPA, Ce(IV) ve AMA derişiminin tepkime hızına etkisi benzer bir sistemde, monomerin metil metakrilat olarak kullanıldığı durumda da aynı kuramsal hız denkleminde ulaşılmıştır. (11)

3.4. FTIR Analizi

Elde edilen ürünlerin yapısal analizleri FTIR spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu amaçla, ürünlerin spektrumları ile karşılaştırmak üzere önce monomerin spektrumu alınmıştır. Şekil 3.23' te görülen allil metakrilatın FTIR spektrumudur.

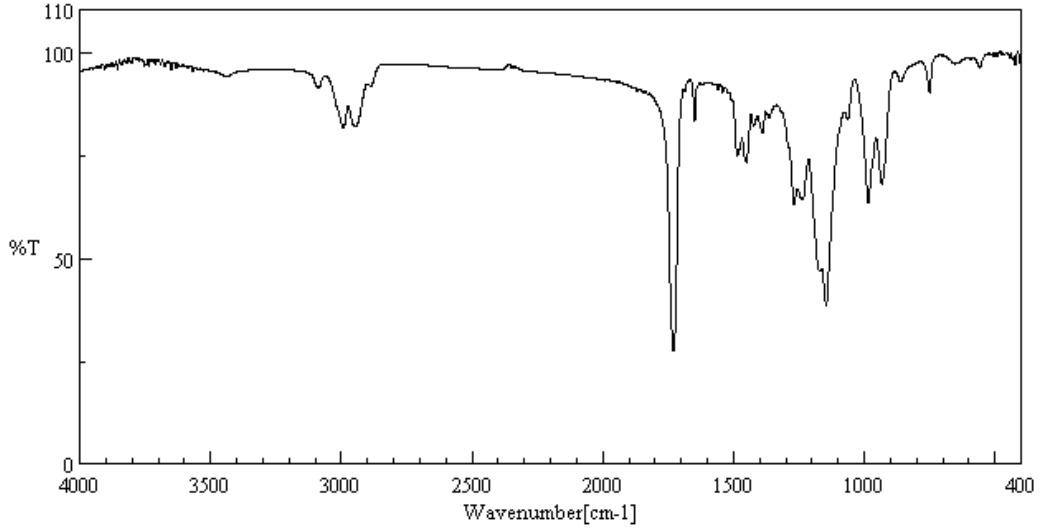


Şekil 3.23. Monomerin (Allil metakrilat) FTIR spektrumu

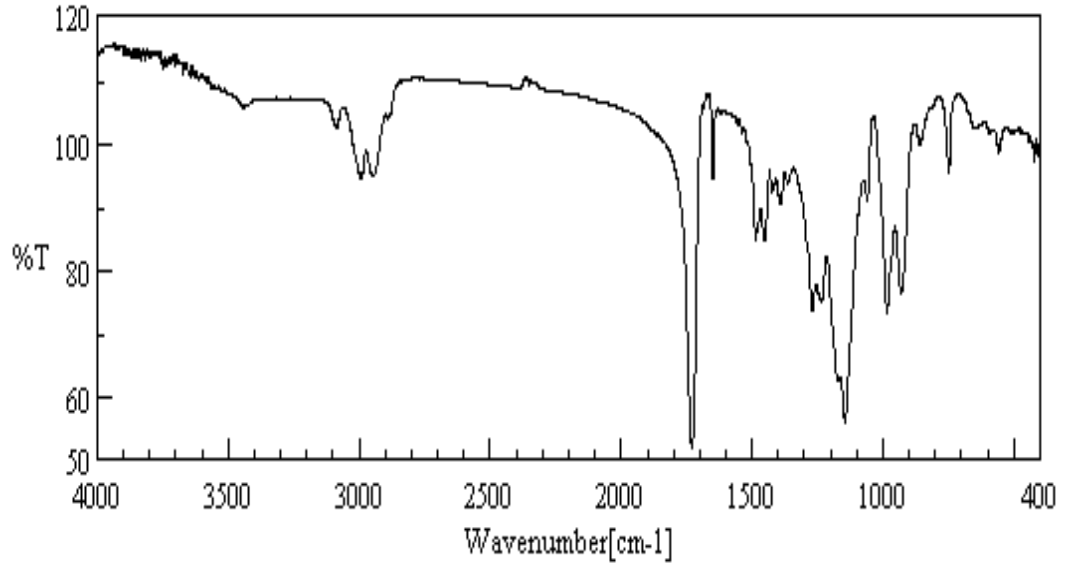
Allil metakrilatın FTIR spektrumunda 3089 cm^{-1} , de görülen pik, ($=\text{CH}-$) grubuna ait gerilme frekansdır. $2984\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$, de görülen iki ayrı pik metil grubundaki $-\text{C}-\text{H}$ pikleri, 2932 cm^{-1} , deki pik, metilen $-\text{C}-\text{H}$ piki, 2888 cm^{-1} , deki pik ($-\text{OCH}_2-$) deki $\text{C}-\text{H}$ pikidir. 1723 cm^{-1} , de görülen pik ise karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) pikidir. 1638 cm^{-1} , deki pik vinilik ve allilik ($-\text{C}=\text{C}-$) pikidir. 1452 cm^{-1} , deki pik ($-\text{CH}_2-$) piki. $1379\text{-}1362\text{-}1310\text{-}1297\text{ cm}^{-1}$, de görülen dört pik metil grubuna ait piklerdir. 1164 cm^{-1} , de ise ($-\text{C}-\text{C}-$) pikidir.

C-O-C-) bağına ait pikler görülmektedir. 986 cm^{-1} ' de allilik gruba ait (-CH=C-) piki, 814 cm^{-1} ' de ise vinilik gruba ait (-CH=C-) piki görülmektedir. Çözücü, monomer, başlatıcı ve elektrolit derişimleri sabit tutularak farklı sıcaklık ve sürelerde deneyler yapılmıştır. Belirlenen polimerleşme sürelerinin sonunda daha önce belirtildiği gibi polimer bulunduğu ortamdan distile su ile alınmıştır. Hücrenin içinde ve elektrot yüzeyinde yapışmış olarak bulunan polimer yine distile su ile defalarca yıkanarak behere alınmış, krozeden süzölmüş ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatöründe kurutulmuştur. Polimerlerin (PAMA) spektrumları KBr kullanarak pelet olarak hazırlanmış ve katı halde spektrumları alınmıştır.

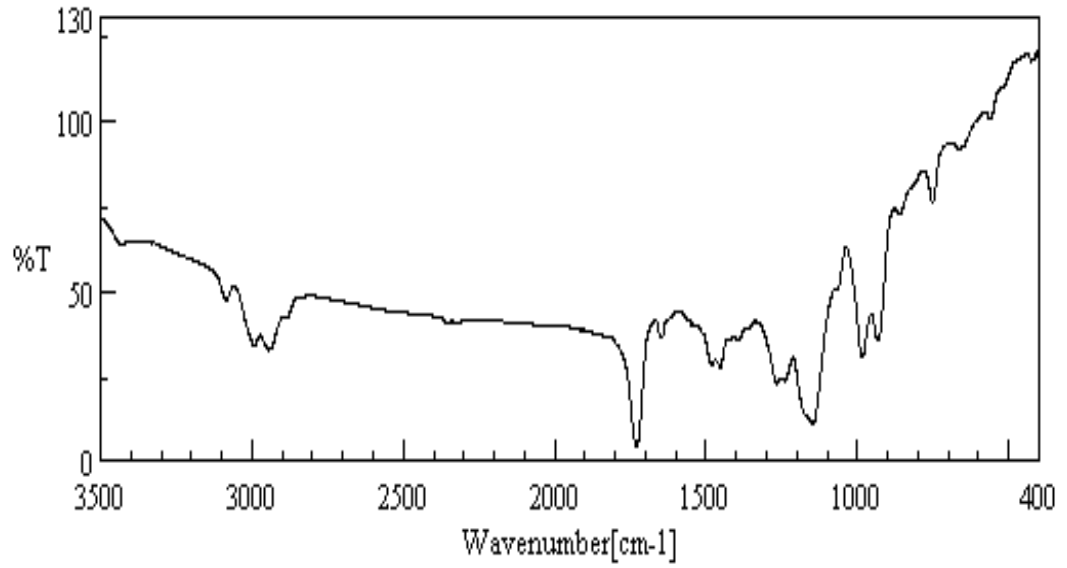
Sıcaklık, süre ve polimer elde etme yöntemleri değiştirilerek elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları Şekil 3.24, 3.25, 3.26, 3.27' de verilmiştir.



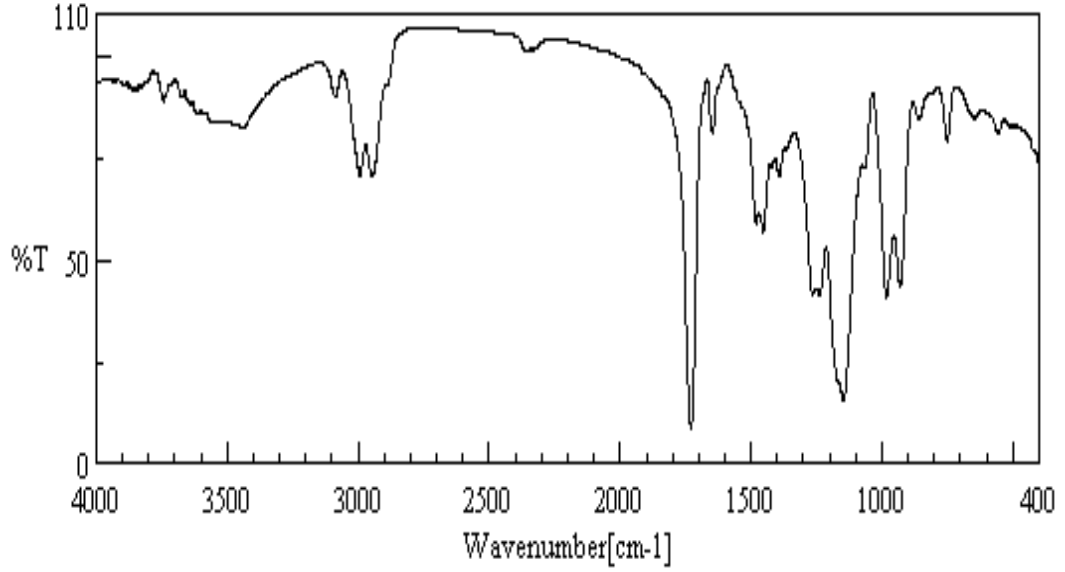
Şekil 3.24. 1.5 V gerilim, 25°C ve 7 saatte elde edilen PAMA' nın FTIR spektrumu



Şekil 3.25. 1.5 V gerilim, 35°C ve 3 saatte elde edilen PAMA' nın FTIR spektrumu



Şekil 3.26. 1.5 V gerilim 25°C ve 4 saatte elde edilen PAMA' nın FTIR spektrumu



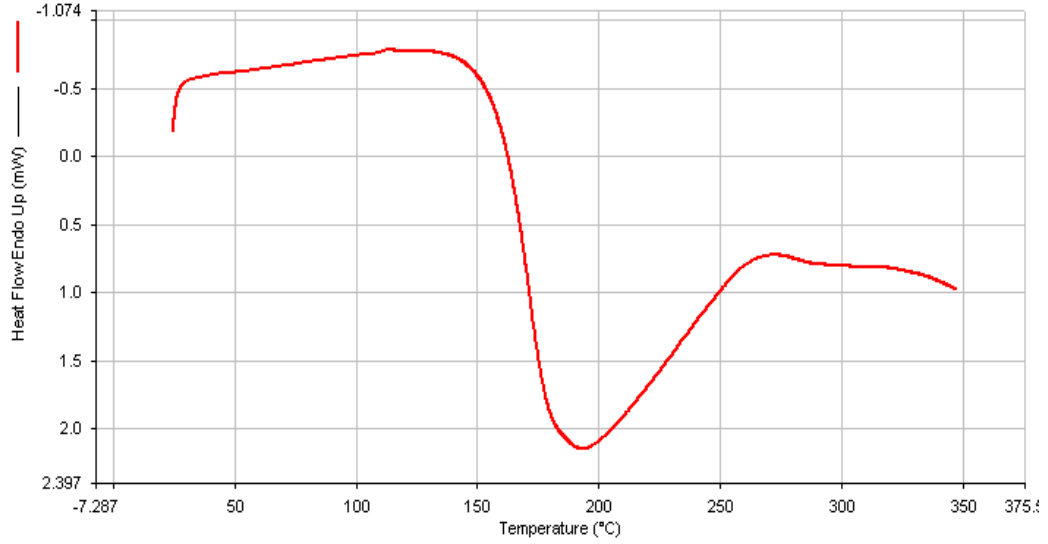
Şekil 3.27. 25°C, 4 saat ve kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın FTIR spektrumu

Farklı deneysel koşullarda yapılan polimerleşme çalışmalarından elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde monomer spektrumunda 3089 cm^{-1} , de görülen pikin, $2984\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$, de görülen metil grubuna ait -C-H piklerinin, 2932 cm^{-1} , deki metilen -C-H pikinin, 2888 cm^{-1} , deki $(\text{-OCH}_2\text{-})$ ' deki C-H pikinin ve monomer spektrumunda 1723 cm^{-1} , de görülen karbonil (-C=O) pikinin, polimer spektrumlarında aynen kaldığı görülmektedir. 1638 cm^{-1} , de absorpsiyon yapan allil-vinil pikinin yerini korumakla birlikte bir miktar kaydığı ve şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Monomer spektrumunda 814 cm^{-1} , de görülen vinil pikinin şiddetinin çok çok azaldığı görülmüştür. $986\text{-}937\text{ cm}^{-1}$, de gözlenen allil pikleri ise yerlerinde bir miktar kayma olmakla birlikte spektrada görülmektedir. Monomerde görülen diğer pikler ise polimer spektrumlarında küçük kaymalarla birlikte yerlerini korumuşlardır. Monomer spektrumu ve farklı koşullar altında yapılan polimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, deneysel koşulların polimerleşme mekanizmasını etkilemediği ve vinil bağının açılmasıyla ilerleyen allil gruplarının polimerleşmeye katılmadığı ürünlerin elde edildiği gözlemlenmiştir.

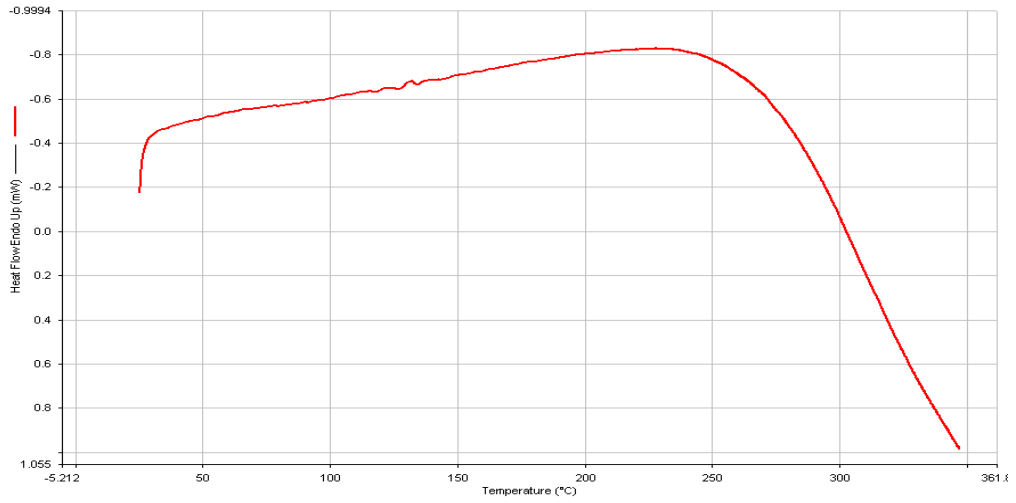
3.5. DSC Çalışması

Çözücü, başlatıcı ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) ve monomer (0.59 M) derişimleri sabit tutularak 25°C 'da 1.5 V gerilim altında 4 saat için elektrokimyasal polimerleşme yapılmıştır. Elde edilen ürünün termogramı Şekil 3.28 ve 3.29' da verilmiştir. Başka bir çalışmada ise, çözücü, monomer (0.59 M), başlatıcı ($5 \times 10^{-3} \text{M}$) derişimleri sabit tutularak 25°C , 4 saat kimyasal polimerleşme çalışması yapılmış elde edilen ürünün termal davranışı Şekil 3.30 ve 3.31' de verilmiştir. Elde edilen polimerlerin (PAMA) termogramları ısınma hızı $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ olacak şekilde ve N_2 atmosferi altında yapılmıştır. Her iki deneysel koşullar altında elde edilen polimerlerin DSC ölçümleri, örnek soğutulduktan sonra aynı koşullar altında tekrarlanmıştır.

Şekil 3.28, yukarıda deneysel koşulları verilen elektrokimyasal polimerleşme yöntemiyle elde edilen polimer örneğinin $25\text{-}350^\circ\text{C}$ arasındaki termogramı, Şekil 3.29 ise aynı örnek soğuduktan sonra aynı koşullar altında alınmış termogramıdır. Şekil 3.28' de verilen termogramda 190°C civarında geniş bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu geniş pikin bu sıcaklık dolaylarında ileri polimerizasyon ve çapraz bağlanmadan kaynaklanan pik olduğu düşünülmektedir. Çapraz bağlanma muhtemelen bazı allil grupları arasında olmaktadır. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ile bu geniş pik çakıştığından net olarak T_g görülmemektedir. Aynı örneğin ikinci ısıtmadaki termogramında ise (Şekil 3.29) birinci ısıtmada polimer termal olarak polimerleşmeye uğradığından ve çapraz bağlandığından, termogramda kayda değer bir şey görülmemektedir.



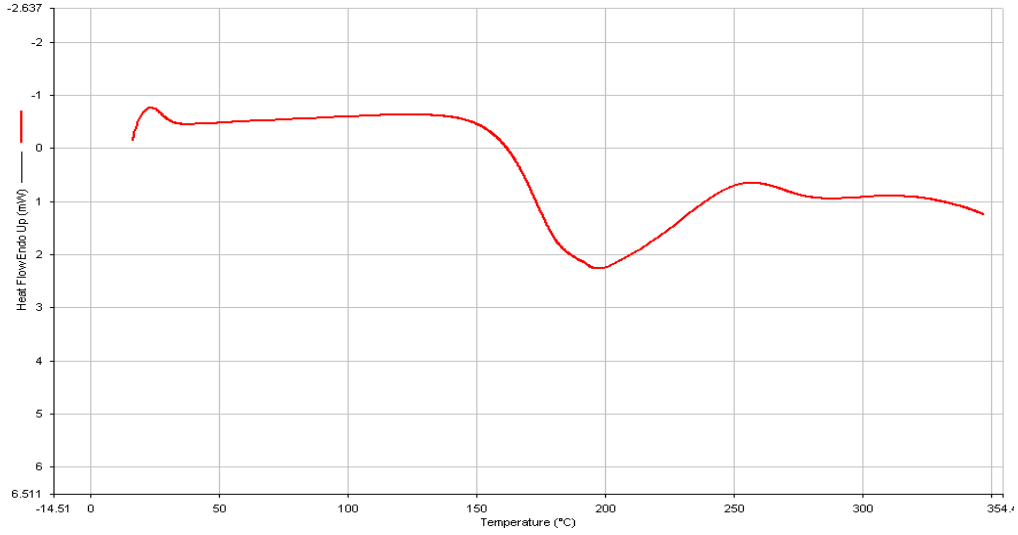
Şekil 3.28. 1.5 V 4 saat 25 °C' da elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın termogramı (1. ısıtma)



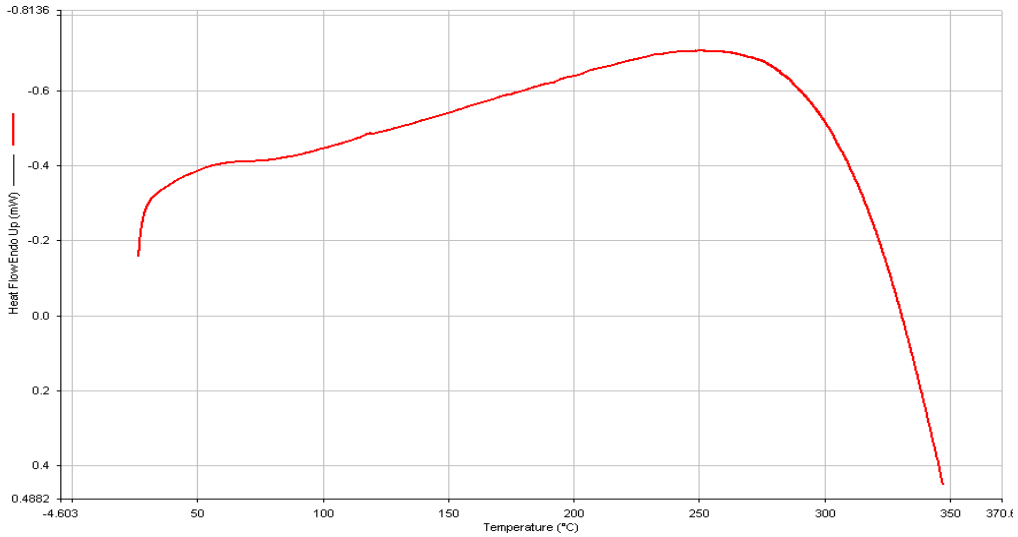
Şekil 3.29. 1.5 V 4 saat 25 °C' da elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın termogramı (2. ısıtma)

Aynı termogram görüntüsü kimyasal polimerleşme sonucunda elde edilen ürünler için de geçerlidir. Şekil 3.30' da verilen termogram yukarıda deneysel koşulları verilen örneğin termogramıdır. Şekil 3.30' dan da görülebileceği gibi 195°C civarında geniş bir ekzotermik pik vardır. Tg görülememektedir. Aynı örneğin soğutulup aynı koşullarda alınan termogramında ise (2. ısıtma), kayda değer herhangi

bir geçiş gözlenmemiştir. PAMA' nın Tg piki vermemesi poliakrilat tipi polimerlerin ortak özelliğidir ve bu gözlem daha evvel PMMA ve PAMA için detaylı olarak incelenmiş ve literatüre girmiştir. (35)



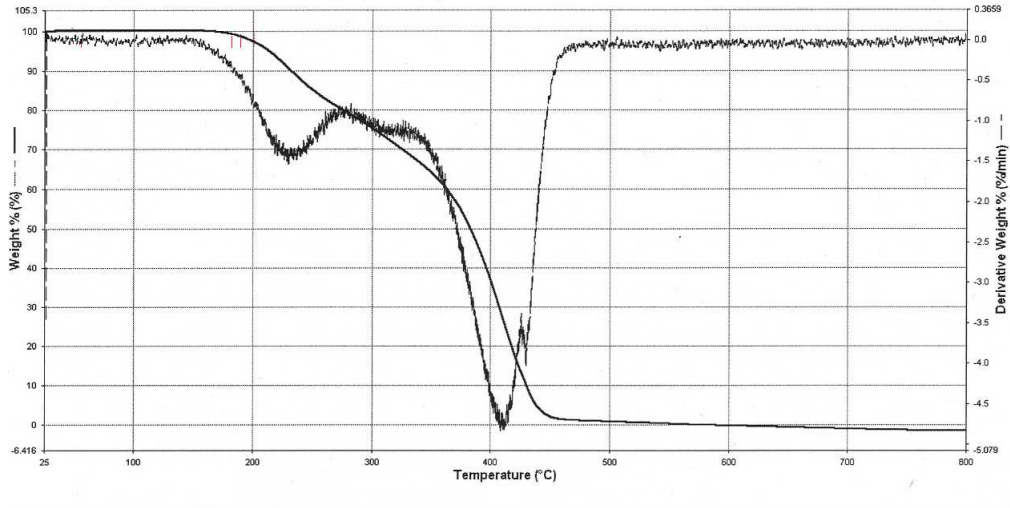
Şekil 3.30. 4 saat 25 °C' da kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın termogramı (1. ısıtma)



Şekil 3.31. 4 saat 25 °C' da kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın termogramı (2. ısıtma)

3.6. TGA-FTIR Çalışması

Sabit çözücü derişiminde (% 50 su, % 50 İPA), 5×10^{-3} M Ce(IV) derişiminde, 0.59 M AMA kullanılarak 25°C’ da elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın TGA-FTIR analizi, 25°C- 800°C aralığında, 10°C/ dakika ısıtma hızıyla yapılmıştır.



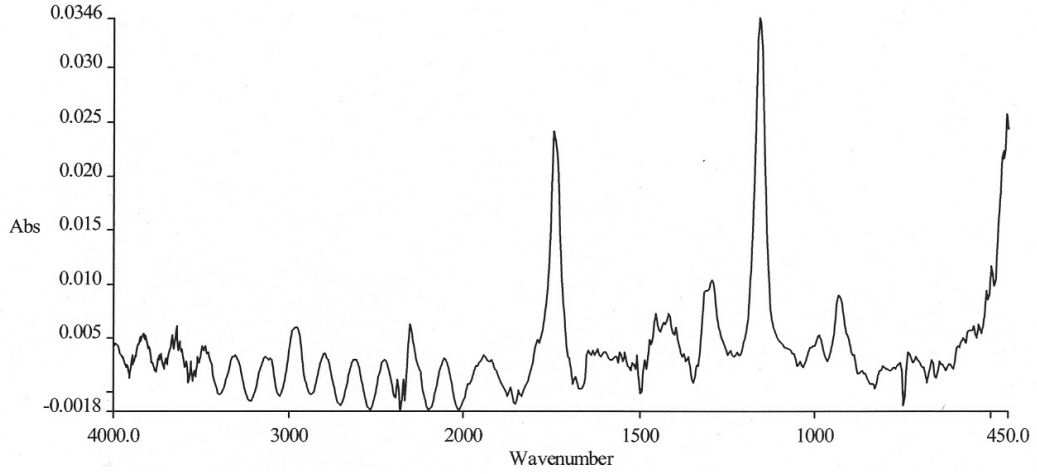
Şekil 3.32. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın TGA sonucu

Şekil 3.32’ de elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA’ nın TGA termogramı incelendiğinde, yaklaşık olarak 185°C’ a kadar örneğin kütlelerinde azalma görülmemiştir. Kırılma 185°C civarında başlamış ve 220°C’ da ilk maksimum görülmüştür. Daha sonra, bu sıcaklıktan ikinci maksimumun görüldüğü 410°C’ a kadar kırılma devam etmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kırılma iki basamaklıdır.

Şekil 3.33’ de 441°C’ da ve Şekil 3.34’ te 793°C’ da kırılma bittikten sonra PAMA’ nın FTIR spektrumu verilmiştir. Şekillerde 4000-2000 cm^{-1} aralığında gürültü fazla olmakla birlikte, 3000 ve 2250 cm^{-1} civarlarındaki pikler diğerlerine göre daha belirgindir. Bu pikler $-\text{CH}_2$ (2900-3000 cm^{-1}), CO ve CO_2 (2200-2300 cm^{-1}) pikleridir. 1700 cm^{-1} deki pik C=O (ester anhidritin içindeki karbonil), eter ve ester pikleri 1100-1300 cm^{-1} ’ de görülebilmektedir. Her iki spektrumda da allil grubunun

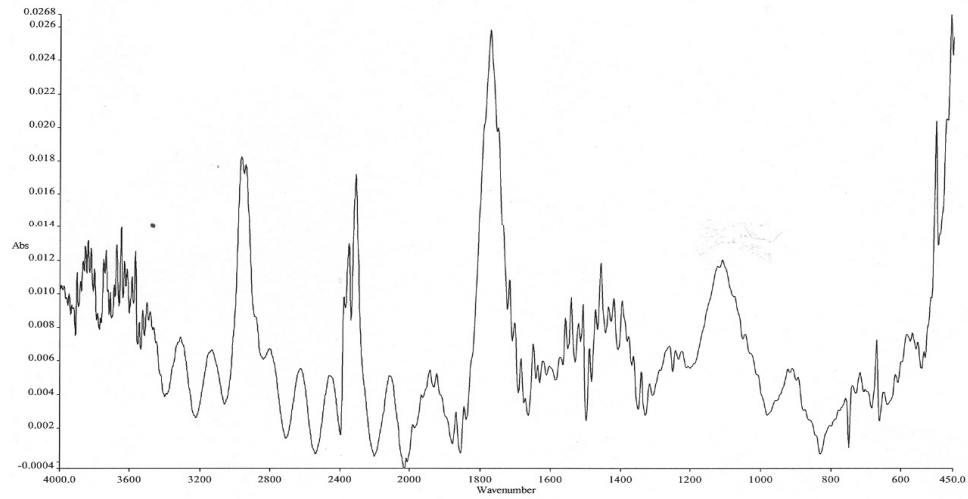
karakteristik pikleri 3084, 1650, 930 cm^{-1} de net olarak görülmemektedir. Bu sonuçlar, alil gruplarının daha düşük sıcaklıklarda koptuğu ve yapıda anhidrit oluştuğunu, anhidritin bozunmasıyla da karbon monoksit ve karbon dioksit çıktığını, oluşan alifatik zincirin de parçalandığını göstermektedir.

2796 sec.

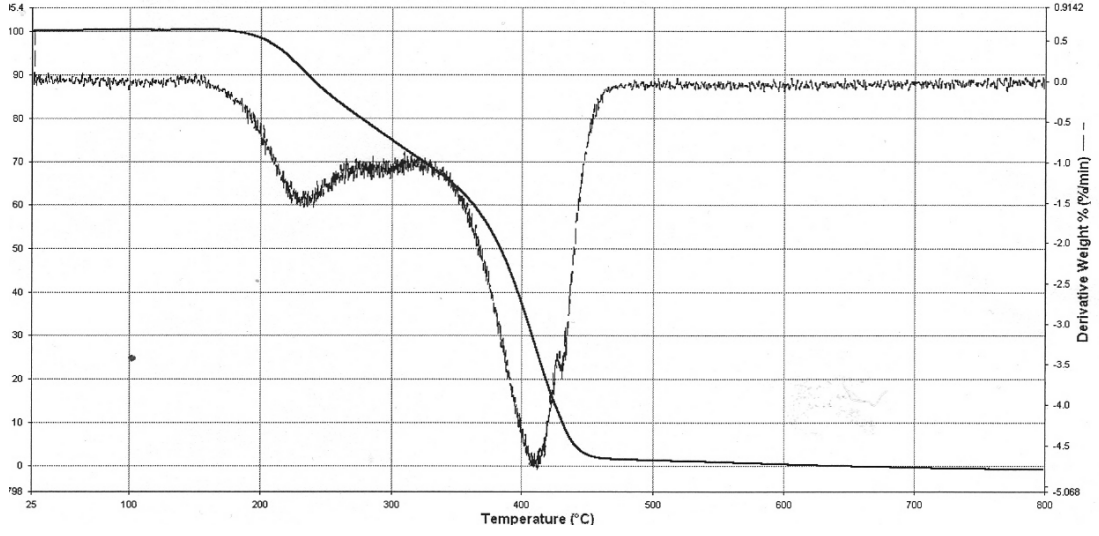


Şekil 3.33. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın 441°C' daki FTIR spektrumu

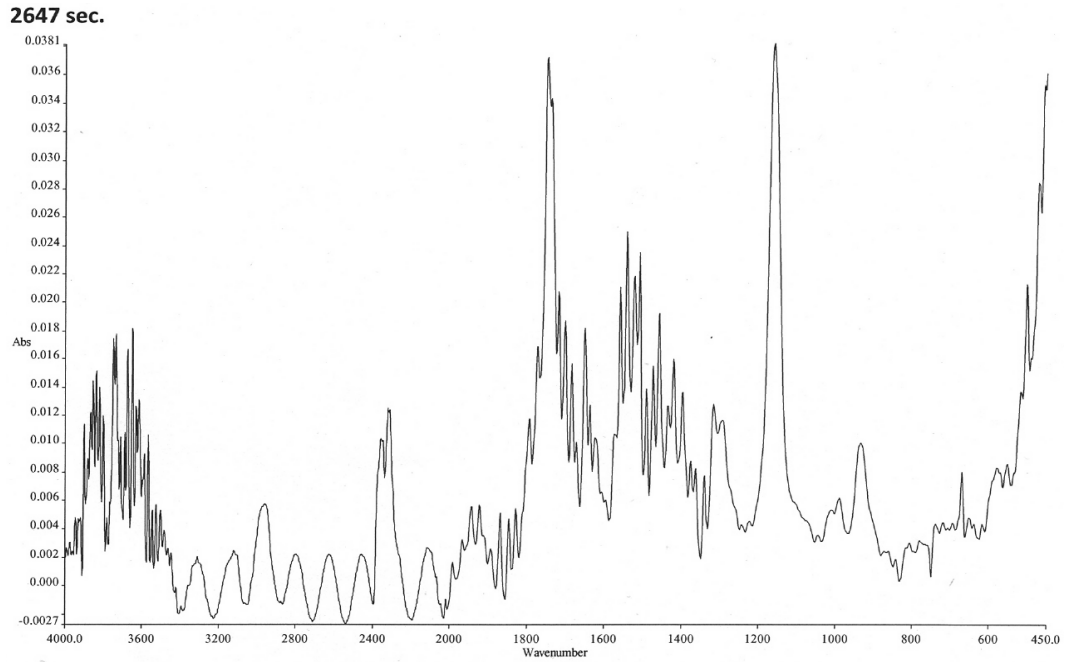
4906 sec.



Şekil 3.34. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın 793°C' daki FTIR spektrumu

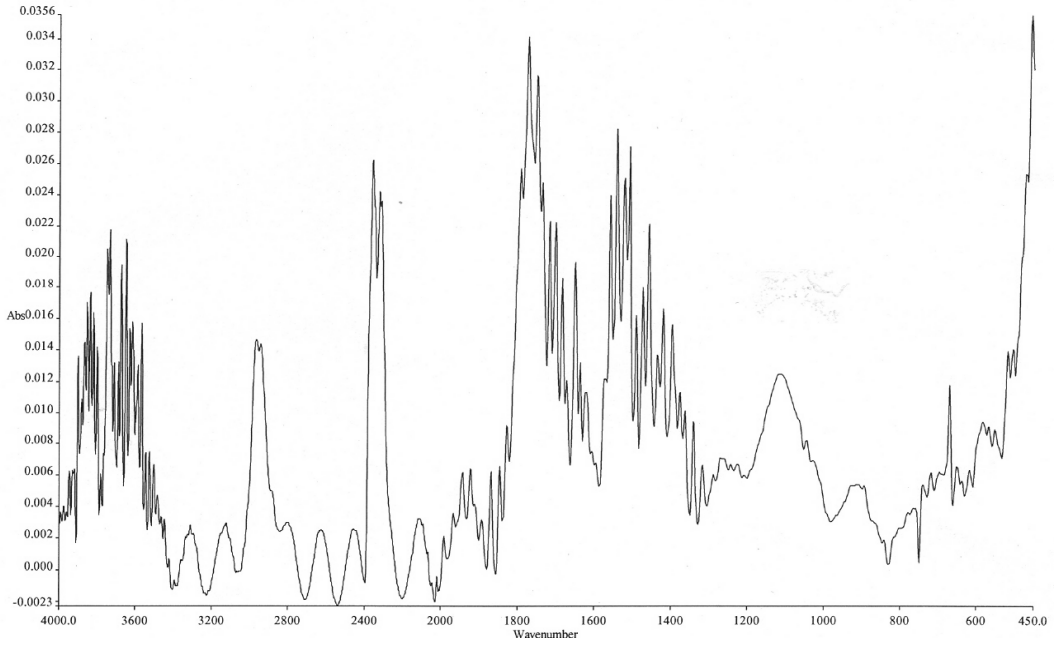


Şekil 3.35. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın TGA sonucu



Şekil 3.36. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın 416°C' daki FTIR spektrumu

4709 sec.



Şekil 3.37. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın 760°C' daki FTIR spektrumu

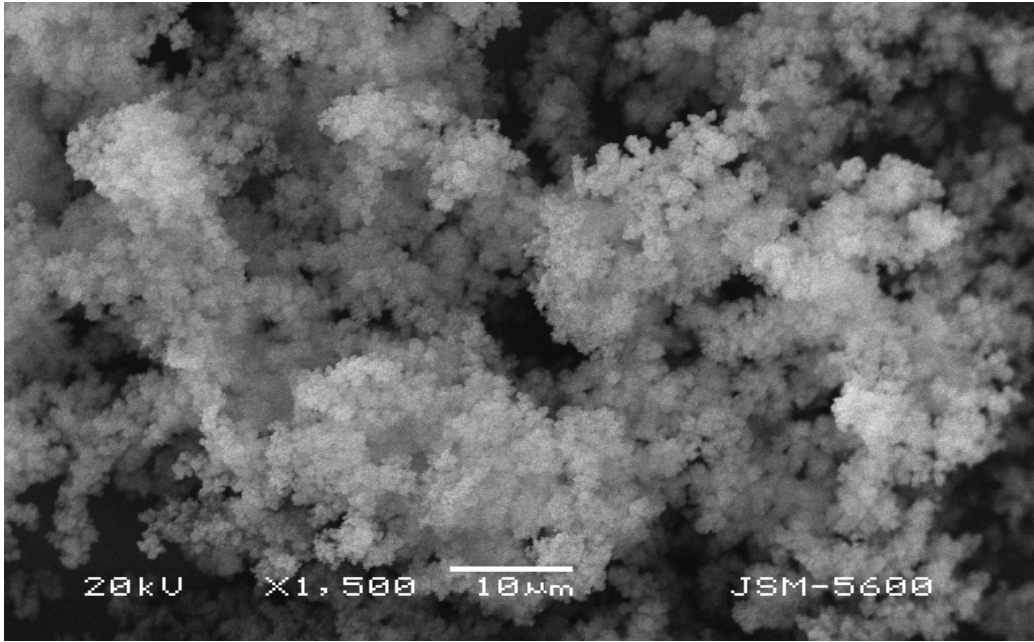
Şekil 3.35' te kimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA' nın TGA termogramı görülmektedir. Yaklaşık 195°C' a kadar örneğin kütlelerinde azalma görülmemiştir. Kırılma 195°C civarında başlamış ve 230°C' da ilk maksimum görülmüştür. Daha sonra, bu sıcaklıktan ikinci maksimumun görüldüğü 410°C' a kadar kırılma devam etmiştir. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen polimerlerde olduğu gibi kimyasal yöntemle de elde edilen polimerlerin kırılması iki basamaklıdır.

Şekil 3.36' da 416°C' da ve Şekil 3.37' de 760°C' da kırılma bittikten sonra PAMA' nın FTIR spektrumu verilmiştir. Bu pikler 3400 cm⁻¹' de OH piki, 2900-3000 cm⁻¹' de -CH₂, 2200-2300 cm⁻¹' de CO ve CO₂ pikleridir. 1700 cm⁻¹' deki pik, C=O (ester anhidritin içindeki karbonil), eter ve ester pikleri (C-O-C) 1100-1300 cm⁻¹' de görülebilmektedir. Her iki spektrumda da allil grubunun karakteristik pikleri 3084, 1650, 930 cm⁻¹' de görülebilmekte, 1400-1500 cm⁻¹' de -CH₂ ve 3400 cm⁻¹' deki -OH pikleri belirgin bir şekilde seçilebilmektedir. Bu sonuçlar, yapıda yüksek sıcaklıklarda bozulmanın depolimerleşme şeklinde ve rastgele olduğunu, rastgele kırılmanın sonunda karbon monoksit ve karbon dioksit çıktığını (anhidrit ve lakton

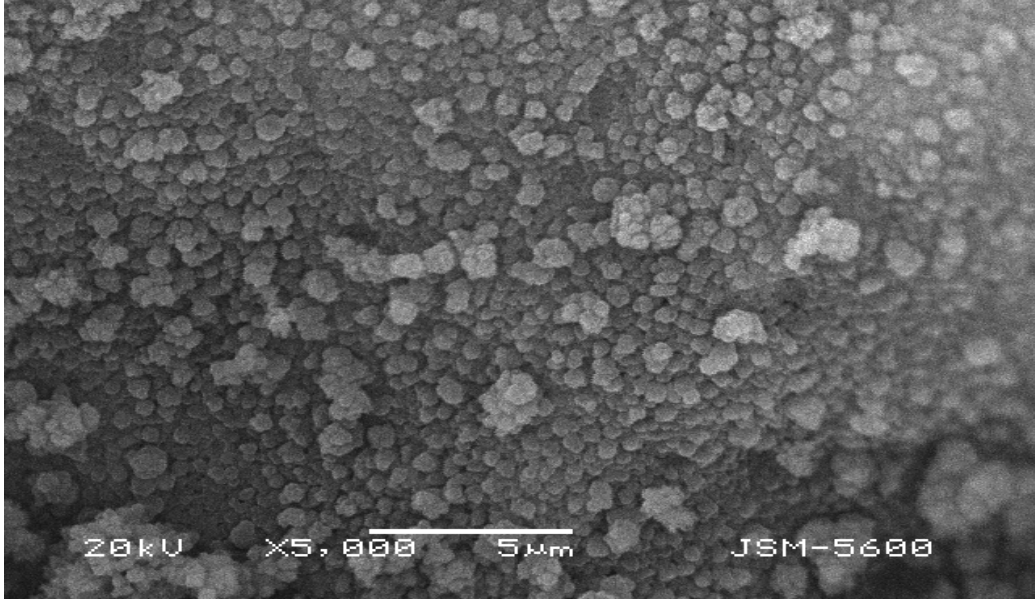
oluşumundan sonra (36)), oluşan alifatik zincirin de (-CH₂-) parçalandığını göstermektedir.

3.7. SEM Fotoğrafları

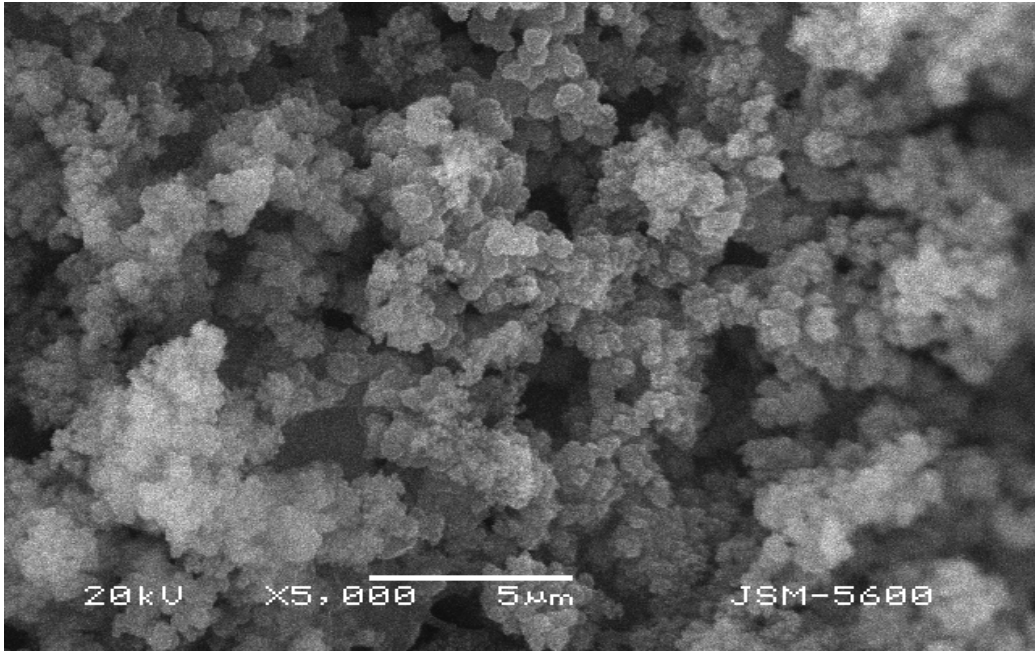
Başlatıcı derişimi, çözücü ve monomer derişimleri sabit tutularak 25°C' da, 2 V gerilim altında 8 saat süreyle elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PAMA örneklerinin farklı oranlarda büyütülerek elde edilen SEM görüntüleri, Şekil 3.38, 3.39, 3.40; başlatıcı derişimi, çözücü, monomer miktarı sabit tutularak 25°C' da, 8 saat süreyle kimyasal polimerleşmeyle elde edilen PAMA' nın farklı oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri ise Şekil 3.41, 3.42, 3.43' te verilmiştir.



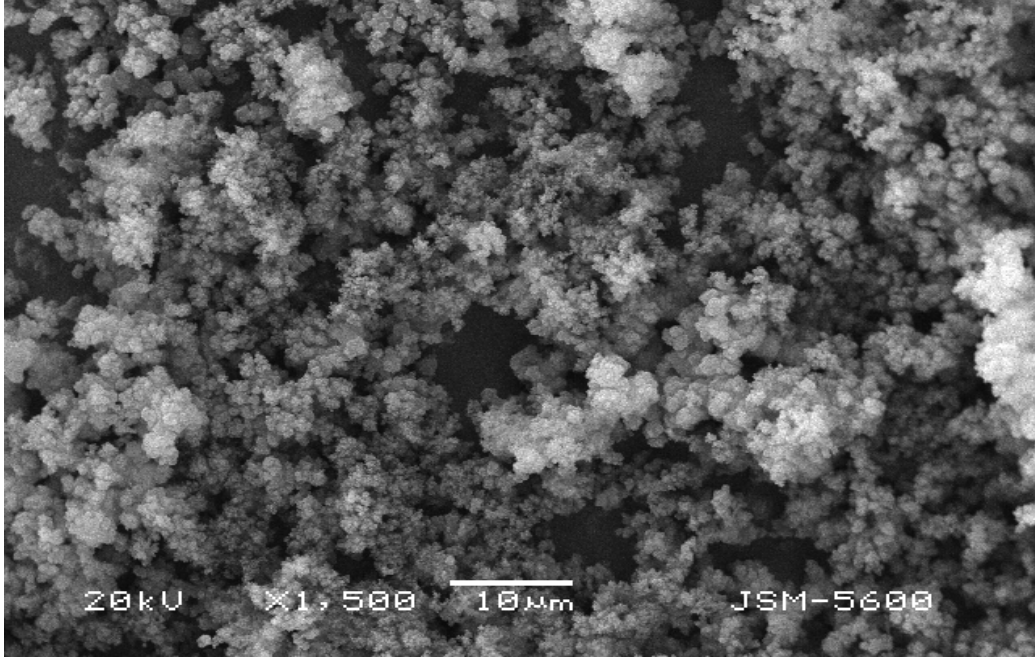
Şekil 3.38. Elektrokimyasal PAMA' nın 1500 defa büyütülmüş SEM görüntüsü



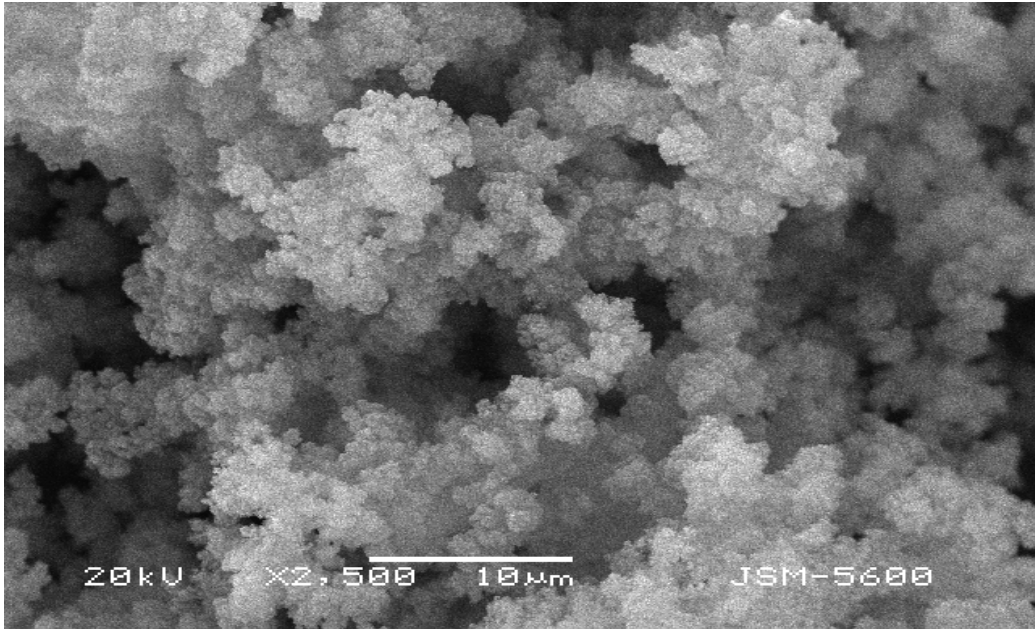
Şekil 3.39. Elektrokimyasal PAMA' nın 5000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü



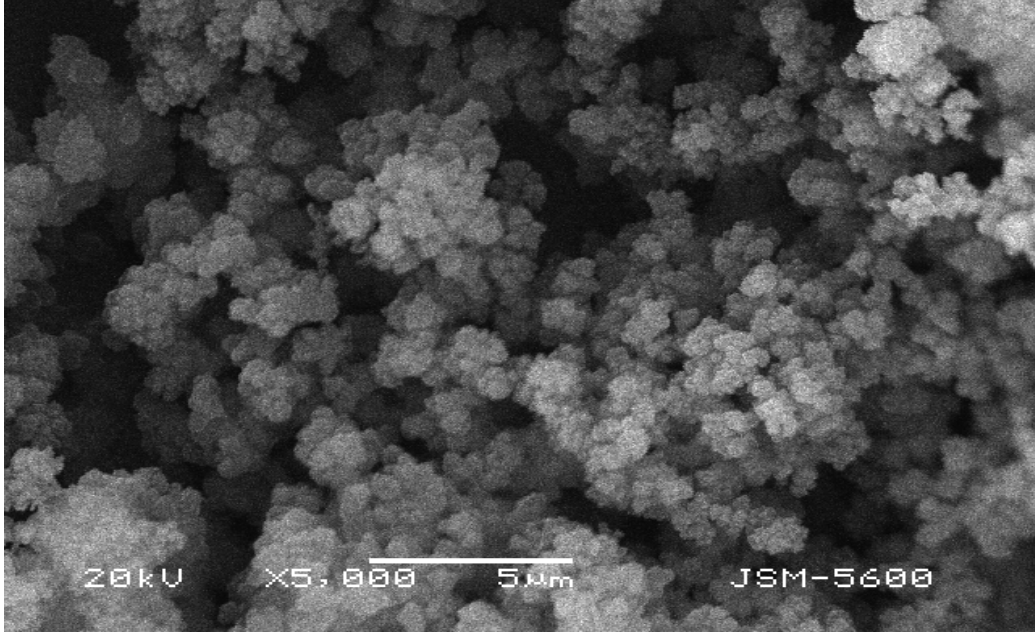
Şekil 3.40. Elektrokimyasal PAMA' nın 5000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.41. Kimyasal PAMA' nın 1500 defa büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.42. Kimyasal PAMA' nın 2500 defa büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.43. Kimyasal PAMA' nın 5000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü

Şekillerden de görülebileceği gibi yöntem ne olursa olsun elde edilen polimerlerin görüntüsü hemen hemen aynı olmaktadır. Polimerler elektrot yüzeyinde ya da çözelti içinde düzensiz bir şekilde kümelenmiştir.

4. SONUÇLAR

1. Allil metakrilat, Ce(IV) varlığında, İPA ile elektrokimyasal ve kimyasal olarak polimerleşmektedir. Elde edilen ürünler genel organik çözücülerde çözünmemektedir.
2. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüm değerleri kimyasal polimerleşme ile elde edilenlerden ya daha fazla ya da eşittir.
3. Elektrokimyasal polimerleşme ile yapılan polimerleşmenin görünen aktifleşme enerjisi 52.88 kJ/mol' dur.
4. Polimerleşmenin yüzde dönüşümüne; uygulanan gerilimin, Ce(IV) iyonunun, monomer, İPA, sülfürik asit derişiminin etkisi, belli bir değere kadar artan sonra ya azalan ya da sabit kalan değer şeklindedir.
5. Allil metakrilatın polimerleşmesinde post polimerleşmeden bahsedilebilir ve hidrokinon, polimerleşmeyi durdurmaktadır.
6. Polimerleşme tepkime hızı, indirgen madde olarak kullanılan İPA' nın derişiminin karekökü, monomer derişiminin 3/2 katı ile orantılıdır ve başlatıcı olarak kullanılan Ce(IV) iyon derişimi ile bir bağlantısı yoktur.
7. Polimerleşme koşulları ne olursa olsun, polimerleşme sırasında allil grupları polimerleşmeye katılmamaktadır. Polimerleşme vinilik bağın açılmasıyla olmaktadır.
8. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı görülememiştir.
9. Elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşme ile elde edilen her iki polimer örneği içinde iki basamaklı kırılma görülmüştür.
10. Polimerlerin elde edilen SEM görüntüleri, polimerlerin birbiri üzerine kümelenildiğini ve plakalar şeklinde yığıldıklarını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- (1) Baysal, B. , Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, ISBN, 975, 429, 064, 4, Ankara, 1994.
- (2) T. Vardereleli, Allil Metakrilatın Polimerizasyonu ve Polimer Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 2006.
- (3) Nayak, P. , L. , Samal, R., K. , Nayak, M., C. , Aqueous polymerization of acrylonitrile initiated by the Mn^{3+} / citric acid redox system. Eur. Polym. J. 14(4) : 287, 1978.
- (4) Nayak, P. , L. , Samal, R. , K. , Nayak, M. , C. , Polymerization of methyl methacrylate initiated by Mn (III) - glycerol redox system. J. Polym. Sci. A-1 7(1):1, 1979.
- (5) Bawn, C., E., H., White, A., G. ,Reactions of the cobaltic ion. Part The reaction of the cobaltic ion with water J. Chem. Soc. 331-339, 1951.
- (6) Waters, W. , A. , Mechanism of oxidation of organic compounds. London: Methuen,1964.
- (7) Jijie, K. , Santappa, M. , Mahadevan, V. , Vinyl polymerization by cobaltic ions in aqueous solution: Part I. Polymerization of methyl methacrylate. J. Polym. Sci. A-1 4: 377, 1966.
- (8) Ananthanarayanan, V. , S. , , Santappa, M. ,Kinetics of vinyl polymerization initiated by ceric ion in aqueous solution. J. Appl. Polym. Sci. 9:2347, 1965.
- (9) Hana, S., B. , Carrol, W., R. , Attiga, S. , Webb, W.,H. , Z., Naturforsch, B. Anorg. Chem. 30:409, 1975.

- (10) Renders, G., Broze, G., Jerome, R., Teyssie, Ph., Acrylonitrile polymerization by ceric ion - primary alcohol redox systems in aqueous nitric acid. *J. Macromol Sci. Chem. A* 16(8):1399, 1981.
- (11) Fernandez, M., D., Fernandez, T., Fernandez, M., J., Guzman, G., M., Polymerization of methyl methacrylate initiated by a ceric ion - isopropyl alcohol redox system. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 22:2729, 1984.
- (12) Gupta, K., C., Behari, K., Cerium (IV)-2-chloroethanol redox - pair initiated polymerization of acrylamide in aqueous medium. *J. Polym. Sci.* 24 : 767, 1986.
- (13) Fernandez, M., D., Guzman, G., M., Aqueous polymerization of methyl methacrylate initiated by Ce (IV) – alcohol redox systems : Effect of acid concentration and additives. *J. Polym. Sci.* 27:2427, 1989.
- (14) Fernandez, M., D., Guzman, G., M., Aqueous polymerization of methyl-methacrylate initiated by the redox system Ce(IV) – isopropyl alcohol- kinetics and molecular- weight. *J. Polym. Sci.* 27:2703, 1989.
- (15) Fernandez, M., D., Pelayo, A., Otero, T., F., Guzman, G., M., Polymerization of methyl methacrylate initiated by the redox system Ce(IV)/isobutyl alcohol. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 23:79-83, 1985.
- (16) Mohanty, N., Pradhan, B., Mohanta, M., C., Vinyl polymerization of acrylonitrile by the cerium(IV)-propane-1,2-diol system. *Eur. Polym. J.* 15:743, 1979.
- (17) Mohanty, N., Pradhan, B., Mohanta, M., C., Kinetics of vinyl polymerization. 1. Ceric ion induced polymerization of acrylonitrile in the presence of butane- 1,4-diol. *J. Macromol Sci. A* 19(2):283,1983.
- (18) Jayakrishnan, A., Haragopal, M., Mahadevan, V., Polymerization of acrylonitrile initiated by the redox system 2,2[#]-thiodiethanol/Ce⁴⁺ in aqueous

sulfuric acid. *J. Polym. Sci.* 19:1147, 1981.

- (19) Rout, A. , Rout, S., P. , Singh, B. , C. , Santappa, M. , Ceric ion - initiated polymerization of acrylonitrile in the presence of polyols. *Macromol Chem.* 178:639, 1977.
- (20) Subramanian S. V. , Santappa M. Ceric ion – reducing agent redox initiated vinyl polymerisation. *Macromol Chem.* 112:1, 1968.
- (21) Subramanian, S. ,V. , Santappa, M. , Vinyl polymerization initiated by ceric ion reducing agent systems in sulfuric acid medium. *J. Polym. Sci. Part A-1*, 6 : 493 - 504, 1968.
- (22) Saha, S. ,K. , Chaudruhi, A. ,K. , Effect of amines on the ceric ion - initiated polymerization of vinyl monomers. II. Polymerization of acrylonitrile by ceric ion in presence of various substituted amines. *J. Polym. Sci. , Polym. Chem. Ed.* 10:797, 1972.
- (23) Saraç, A. , S. , *Int. Chem. Kinet.* 17:1333, 1985.
- (24) Saraç, A. , S. , Göçmen, A. , Effect of acrylamide concentration on the kinetics of oxidation of tartaric acid by cerium (IV) in the sulfuric perchloric acid media. *J. Soln. Chem.* 19:901, 1990.
- (25) Fernandez, M. , D. , Fernandez, M. , J. , Guzman, G. , M. , Study of the morphology of poly (methyl methacrylate) as polymerized by the redox system Ce(IV) isopropyl-alcohol. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 27:3439-3450, 1989.
- (26) Saraç, A. , S. , Erbil, C. , Soydan, A. , B. , Polymerization of acrylamide initiated with electrogenerated cerium (IV) in the presence of EDTA. *J. Appl. Polym. Sci.* 44:877-881, 1992.

- (27) Saraç, A., S. , Özkara, Ş., Ustamehmetoğlu, B. and Sezer E. , Controlled electroinduced polymerization of methyl methacrylate in the presence of catalytic amount of cerium (IV). *J. Macromol Sci. Part A -Pure and Applied Chemistry* 40, 2, 193-207, 2003.
- (28) Saraç, A. , S. , Yavuz, Ö. , Sezer, E. , Electrochemically induced redox polymerization of acrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 72, 861- 869, 1999.
- (29) Khalil, M. , I. , Abdel – Hay, F. , I. and Hebeish, A. , Polymerization of allyl methacrylate with nylon 6 using benzoyl peroxide as initiator. *Die Angewandte Macromolekulare Chemie* 103, 143-152, 1982.
- (30) Heatley, F. , Lovell, P. ,A. and Mc Donald, J. , NMR studies of free- radical polymerization and copolymerization of monomers and polymers containing allyl groups. *Eur. Polym. J.* 29, 255-268, 1993.
- (31) Matsumoto, A. , Kodoma, K. , Mori, Y. , Aota, H. , Emulsion crosslinking polymerization of allyl methacrylate. *J. macromol sci. Pure Appl. Chem.* A35, 1459, 1998.
- (32) Matsumoto, A., Asai , S. , Aota, H. , Free-radical crosslinking polymerization of unsymmetrical divinyl compounds, gelation in the polymerization of allyl methacrylate. *Macromol Chem. Phys.* 18, 201, 2735- 2741, 2000.
- (33) Matsumoto, A. , Characteristic polymerization behaviour of microjel - like poly(allyl methacrylate) microspheres. *Macromol Symp.* 179, 141-152, 2002.
- (34) Paris, R. and Luis De La Fuente, J. , Bulk atom transfer radical polymerization of allyl methacrylate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 2395-2406, 2005.
- (35) Varderehli T. K. , Usanmaz A. , Synthesis and characterization of poly allyl

methacrylate obtained by γ - radition. Journal of Applied Polymer Science. 104, 1076-1083, 2007.

- (36) Vardereleli T. K. , Keskin S. and Usanmaz A. , Synthesis and characterization of polly allyl methacrylate obtained by free radical initiator. Journal of Macromolecular Science, Part A, 45, 4, 302-311, 2008.
- (37) Vardereleli T. K. , Keskin S. and Usanmaz A. , Thermal degradation of poly allyl methacrylate by mass spectroscopy and TGA. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry 43: 1569-1581, 2006.
- (38) E. Işır, Allil Metakrilatın Ce(IV) Varlığında Polimerleşmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2009.
- (39) Saraç, A. , S. , Özkara, S. , 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.