

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TETRAHİDROFURFÜRİL METAKRİLATIN Ce(IV) VARLIĞINDA
POLİMERLEŞMESİ

HATİCE YAZAR

HAZİRAN 2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

.... / /

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN
Müdür V.

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA EREN

ÖZET

TETRAHİDROFURFURİL METAKRİLATIN Ce(IV) VARLIĞINDA POLİMERLEŞMESİ

YAZAR, Hatice

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Haziran 2009, 71 sayfa

Tetrahidrofurfuril metakrilat (TFMA), Ce(IV) iyonu varlığında farklı deneysel koşullar altında kimyasal ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimerler genel organik çözücülerde çözülmüştür. Elektrokimyasal başlamada elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüm değerlerinin kimyasal başlamaya göre daha fazla olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal başlamanın görünen aktifleşme enerjisi 45.86 kJ/mol olarak bulunmuştur. Polimerleşmeye gün ışığının ve ortamdaki oksijenin etkisi gözlemlenmiştir. Elde edilen polimerik ürünler FTIR, ¹³C-NMR, DSC ve TGA ile karakterize edilmiş ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınmıştır. Polimerleşme mekanizmasında Ce(IV) ve indirgen arasındaki tepkimeyi belirlemek için Dönüşümlü Voltametri (DV) çalışması yapılmıştır. Spektroskopik ve termal çalışmaların sonuçları, TFMA polimerleşmesinin tetrahidrofurfuril gruplarının büyük olasılıkla açılmadığı ya da polimerleşmeye katılmadığını, polimerleşmenin vinilik bağın açılmasıyla olduğunu göstermiştir.

Camsı geçiş sıcaklığı her iki yntemle de elde edilen polimerler için 75°C civarında grlmŖtir. TGA alıŖmaları sonucunda 2 basamaklı kırılma gzlenmiŖtir. DV alıŖmalarından, Ce(IV) iyonu monomer ile tepkimeye girdiği gzlemlenmiŖtir. SEM alıŖmalarıyla polimerlerin hazırlanıŖ Ŗekli ne olursa olsun birbirlerinin zerlerine yığıldıkları belirlenmiŖtir.

Anahtar Kelimeler: Tetrahidrofurfuril Metakrilat, Elektrokimyasal PolimerleŖme, Seryum(IV), Seryum Tuzu, Redoks BaŖlama

ABSTRACT

POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURFURYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF Ce(IV)

YAZAR, Hatice

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

June 2009, 71 pages

Tetrahydrofurfuryl methacrylate (TFMA) has been polymerized chemically and electrochemically in the presence of Ce(IV) under different conditions. The polymers obtained were soluble in common organic solvents. It was observed that, the percent conversions of polymers obtained by electrochemical initiation was more than the polymers obtained by chemical initiation. The apparent activation energy for electrochemical polymerization was found 45.86 kJ/mol. It was found that daylight and the oxygen in the medium affects the polymerization. The polymers obtained were characterized by FTIR, ¹³C-NMR, DSC, TGA and the pictures of the polymers were taken by SEM. To evaluate the polymerization mechanism, cyclic voltammetric (CV) study was performed. Spectrophotometric and thermal experiments showed that during polymerization, tetrahydrofurfuryl groups most probably were not opened and were not contributed for the polymerization, instead the polymerization proceeded by the opening of vinylic groups. Glass transition temperature (T_g) was observed as around 75°C for both methods. Two stage degradation mechanism was

observed by TGA. The study of CV showed that monomer reacted in the presence of Ce(IV). SEM pictures showed that the polymers accumulated as a random plates and concentrated on each other whatever the polymerization methods were.

Key Words: Tetrahydrofurfuryl methacrylate, Electrochemical Polymerization, Cerium(IV), Cerric Salts, Redox Initiation

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında ve çalıőmalarım süresince benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ'ye, tez çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalıőmalarım boyunca bana her türlü desteği veren ve fedakarlıklarda bulunan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tetrahidrofurfuril Metakrilat.....	1
1.2. Redoks Polimerleşmesi.....	2
1.2.1. Sulu Ortamda Redoks Başlama.....	3
1.2.1.1. Peroksit.....	3
1.2.1.2. Persülfat.....	3
1.2.1.3. Peroksidifosfat.....	5
1.2.1.4. Metal İyon Yükseltgenler.....	5
1.2.1.5. Mangan(III).....	6
1.2.1.6. Demir (II ve III).....	6
1.2.1.7. Kobalt(III).....	7
1.2.1.8. Seryum(IV).....	8
1.2.1.8.1. Elektrokimyasal Seryum(IV).....	10

1.2.1.8.2. Seryum(IV) ile Aşılı Kopolimerleşme.....	11
1.2.1.8.3. Seryum(IV), Sülfat Tuzları ve Yükseltgenme	11
1.2.1.8.4. Seryum(IV), Sülfat Tuzları ve Polimerleşme.....	13
1.2.2. Susuz Ortamda Redoks Başlama	18
1.2.2.1. Moleküller Arası Tepkimeler	18
1.2.2.2. Geçiş Metal Türevi-Organik Halojen İçeren Başlatıcılar.....	19
1.2.2.3. Molekül İçi Düzenlemeler.....	19
1.3. TFMA'nın ve FMA'nın Polimerleşmesi.....	19
1.4. Çalışmanın Amacı.....	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM	25
2.1. Kimyasallar	25
2.1.1. Çözücüler	25
2.1.2. Monomer	25
2.1.3. Başlatıcı (Ce(IV)).....	25
2.1.4. Elektrolit (NaClO ₄ ve H ₂ SO ₄).....	26
2.2. Elektroliz Hücresi.....	26
2.3. FTIR Ölçümleri.....	26
2.4. DSC Ölçümleri.....	27
2.5. Termogravimetrik Analiz Sistemi (TGA).....	27
2.6. Dönüşümlü Voltametri.....	27

2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	27
2.8. Katı ¹³ C-NMR.....	28
2.9. Elementel Analiz.....	28
2.10. Polimerleşme.....	28
2.10.1. Elektrokimyasal Polimerleşme	28
2.10.2. Kimyasal Polimerleşme	30
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	31
3.1. Deneysel parametreler.....	31
3.2. Elektrokimyasal Polimerleşme	31
3.2.1. Gerilim Şiddetinin Etkisi.....	31
3.2.2. Başlatıcı Derişiminin Etkisi	33
3.2.3. Çözücüde Bulunan H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	35
3.2.4. Sıcaklığın Etkisi	37
3.2.5. Monomer Derişiminin Etkisi.....	39
3.2.6. Elektroliz Hücresinin Yapısı.....	41
3.2.7. Işık ve Havanın Etkisi	43
3.2.8. Çözücüde Bulunan DMF'nin Etkisi.....	44
3.3. Kimyasal Polimerleşme	46
3.3.1. Zamanın Etkisi	47
3.3.2. Çözücüde Bulunan H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	48
3.3.3. Monomer Derişiminin Etkisi	50

3.4. FTIR Analizi	51
3.5. ¹³ C-NMR Çalışması	56
3.6. DSC Çalışması	59
3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	60
3.8. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları	62
3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	63
3.10. Elemental Analiz.....	65
4. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil

3.1.	Polimer % dönüşümüne gerilim etkisi	32
3.2.	Polimer % dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisi	34
3.3.	Polimer % dönüşümüne H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi.....	36
3.4.	Polimer % dönüşümüne sıcaklık etkisi	37
3.5.	lnk – 1/T grafiği	39
3.6.	Polimer % dönüşümüne monomer derişiminin etkisi	40
3.7.	Hücre tipinin polimer % dönüşümüne etkisi.....	42
3.8.	Polimer % dönüşümüne çözücüde bulunan DMF'nin etkisi	45
3.9.	(a) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm	48
3.10.	(a) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm	49
3.11.	(a) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm	51
3.12.	TFMA'nın FTIR spektrumu.....	52
3.13.	2x10 ⁻² M başlatıcı derişimi kullanılarak elektrokimyasal olarak elde edilen PTFMA'nın FTIR spektrumu.....	53
3.14.	4 saatte yapılan kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın FTIR spektrumu	54

3.15.	% 80 DMF + % 20 H ₂ O kullanılarak 4 saat elektroliz sonucu elde edilen PTFMA'nın FTIR spektrumu.....	54
3.16.	0.35 M monomer derişimi kullanılarak elde edilen PTFMA'nın FTIR spektrumu	55
3.17.	Monomer (TFMA) ¹³ C-NMR spektrumu	56
3.18.	6 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	57
3.19.	6 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	58
3.20.	25°C sıcaklıkta, 2.5 V gerilim ile 10 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın DSC termogramı	59
3.21.	25°C sıcaklıkta 10 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın DSC termogramı.....	60
3.22.	25°C sıcaklıkta, 2.5 V gerilim ile 10 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın TGA termogramı.....	61
3.23.	25°C sıcaklıkta 10 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın TGA termogramı	61
3.24.	Tetrahidrofurfuril metakrilatın asetonitril içerisindeki dönüşümlü voltamogramı	62
3.25.	24.5 saat, 25°C sıcaklıkta kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA örneğinin 20 000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü	63
3.26.	24.5 saat, 25°C sıcaklıkta kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA örneğinin 30 000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü	64
3.27.	16 saat, 25°C sıcaklıkta 2.5 V gerilimde elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA örneğinin 40 000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü.....	64

3.28. 16 saat, 25°C sıcaklıkta 2.5 V gerilimde elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA örneğinin 60 000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü	65
--	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

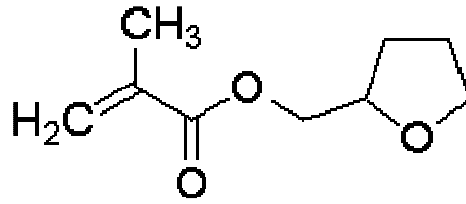
Çizelge

1.1.	TFMA'nın Fiziksel Özellikleri	1
3.1.	Polimer % dönüşümüne gerilimin etkisi	32
3.2.	Polimer % dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisi	33
3.3.	Polimer % dönüşümüne H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi.....	35
3.4.	Farklı sıcaklıklardaki hız sabiti, k, değerleri.....	38
3.5.	Polimer % dönüşümüne monomer derişiminin etkisi	40
3.6.	Elektroliz hücre tipinin % dönüşümüne etkisi. (a) İçersinde gözenekli cam bulunan (2 numara) H tipi hücre, (b) içersinde gözenekli cam bulunmayan H tipi hücre	41
3.7.	Işık etkisinin yüzde dönüşüme etkisi. (a) karanlık odada 40 watt ışık altında, (b) karanlık odada UV lambası altında, (c) karanlık odada	43
3.8.	Polimer % dönüşümüne çözücüde bulunan DMF'nin etkisi.....	44
3.9.	(a) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm.....	47
3.10.	(a) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm.....	49
3.11.	(a) elektrokimyasal ve (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşümler	50
3.12.	TFMA ve PTFMA'nın ¹³ C-NMR pikleri.....	57
3.13.	Elementel analiz sonuçları	66

1. GİRİŞ

1.1. Tetrahidrofurfuril Metakrilat

Tetrahidrofurfuril metakrilat, TFMA, düşük viskoziteli, üzerinde tetrahidrofuran halkası bulunan monofonksiyonel, vinilik bir monomerdur.



TFMA, renksiz, berrak, kendine özgü bir kokusu olan zehirli ve alev alıcı bir kimyasaldır. Üreticisi tarafından raf ömrü sırasında güneş ışığından ve ortamın sıcaklığından etkilenip fotokimyasal ya da termal polimerleşmesini engellemek amacıyla şişe içerisine 50-185 ppm monoetil eter hidrokinon ilavesi yapılmıştır. TFMA'nın fiziksel özellikleri Çizelge 1.1 verilmiştir.

Çizelge 1.1. TFMA'nın Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değer
Normal Kaynama Noktası (°C)	178.0
Kırıcılık indisi (n_D^{20})	1.458
Yoğunluk, (20°C)	1.041 g/mL
Molekül Kütlesi	170.2 g/mol

1.2. Redoks Polimerleşmesi

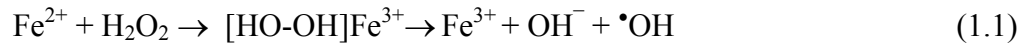
Bütün serbest radikal zincir tepkimelerinde, tepkimenin başlayabilmesi için ortamda üretilmiş serbest radikallere ihtiyaç vardır. Serbest radikaller genellikle ortama eklenen ve üretilmesi için ısı gerektiren kimyasalların bozunmasıyla üretilirken, bazı durumlarda ise çok daha etkili olarak daha yumuşak koşullarda redoks tepkimeleri ile üretilir.

Radikalik zincir tepkimeleri; birincil radikalın oluşması ile ilgili olarak temelde iki gruba ayrılır: i) enerji absorblanmasıyla (genelde 125-160 kJ/mol) kovalent bağlı bileşiğin homolitik bozunması ii) eşleşmemiş elektronları bulunan iyon ya da atomlardan alıcı moleküle elektron transferi ve bağ açılması ile redoks başlama. Bu tip başlamada; genellikle termal başlamaya (ihmal edilebilir başlama süresinden sonra) göre daha düşük aktivasyon enerjisi (40-80 kJ/mol) gereklidir⁽¹⁾. Enerji absorblanmasıyla kovalent bağın homolitik açılması için kullanılacak kimyasallar genelde: oksijen-oksijen, oksijen-azot, kükürt-kükürt ya da azot-azot bağları olan ve genelde ısı ile kırılabilen bağları olan kimyasallardır. Ayrıca redoks başlamada, ortamda oluşabilecek yükseltgen ya da indirgen sayesinde polimerleşme başlayabilmekte ve ortamın koşullarına göre iyonik ya da radikalik olarak yürüyebilmektedir.

1.2.1. Sulu Ortamda Redoks Başlama

1.2.1.1. Peroksit

Ferröz tuzları, hidrojen peroksitli ortamlarda (Fenton kimyasalları), alkoller, aldehitler, eterler, esterler ve aminler gibi kimyasalların yükseltgenmesinde kullanılmışlardır⁽²⁾. Hidrojen peroksit ile ferröz iyonu arasındaki tepkime; ferröz iyonundan peroksite bir elektron transferi ve oksijen-oksijen bağının açılmasıyla hidroksil radikal ve anyonunun oluşumu şeklindedir. Eğer ortamda monomer varsa hidroksil radikalleri polimerleşmeyi başlatacaktır.



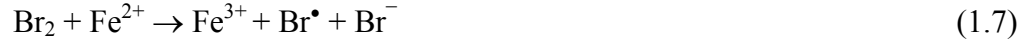
Ferröz iyonu, aynı zamanda peroksitlerle de tepkimeye girebilmekte ve ortamda monomer varsa polimerleşme tepkimesini başlatabilmektedir.



1.2.1.2. Persülfat

Disülfidler, persülfatlar ve halojenler ile aşağıdaki tepkimeler olur.





Fe^{2+} - $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ redoks çiftinin yanı sıra, Ag^+ - $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ çifti de aynı amaç için kullanılmıştır⁽³⁻⁵⁾.

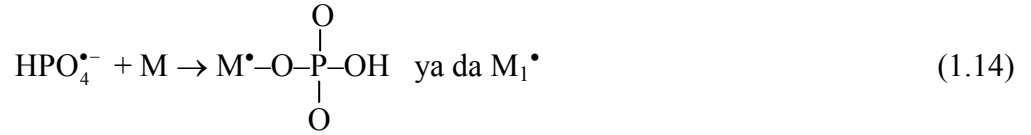
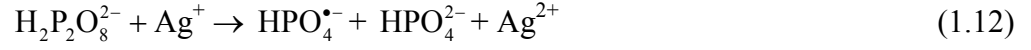


Tepkime ortamında oluşan sülfat anyon radikalleri, sulu ortamda hidroksil radikali vermek üzere aşağıdaki tepkimeye göre ayrışmakta ve adı geçen radikal polimerleşmeyi başlatmaktadır.



1.2.1.3. Peroksidifosfat

Peroksidifosfat, ($\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$) anyonu Ag^+ , Co^{2+} , V^{5+} ve asit varlığında yükseltgenme-indirgenme tepkimesi ile polimerleşmeyi etkili biçimde başlatabilmektedir. Başlatıcıların hidroksil radikali ile bifosfat anyon radikali olduğu bilinmektedir. Aşağıda peroksidifosfat anyonu ile AgNO_3 arasında tepkimeler verilmektedir.



1.2.1.4. Metal İyon Yükseltgenler

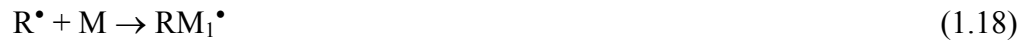
Alkoller, tiyoller, ketonlar, aldehitler, amin ve amidler gibi indirgenler, yükseltgen metal iyonlarıyla birlikte polimerleşme tepkimelerinde kullanılmıştır. Bu amaç için kullanılan metal iyonları Mn(III) , Ce(IV) , V(V) , Co(III) , Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarıdır.

1.2.1.5. Mangan(III)

Mn(III)-indirgen sistemi kullanılarak başlatılan vinil polimerleşmesi, Mn(III) ve indirgen arasında oluşan kompleks yapı ve bu kompleks yapının polimerleşmeyi başlatmak için radikal vermek üzere parçalanmasıyla başlar.

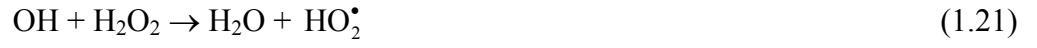


Oluşan radikal daha sonra Mn(III)'ü Mn(II)'ye indirgemekte ya da birincil radikal oluşturmak üzere monomer ile tepkimeye girmektedir.



1.2.1.6. Demir (II ve III)

Fenton kimyasalları, vinil monomerlerinin selüloz, nişasta, viskoz ve pamuk üzerine aşılı polimerizasyonunda redoks başlatıcısı olarak kullanılmıştır. Monomer varlığında ferröz iyonu ile hidrojen peroksit tepkimesinden açığa çıkan hidroksit radikali polimerleşmeyi başlatmaktadır.



Yukarıdaki tepkimelerden de görülebileceği gibi ortamda birden fazla çeşit radikal oluşmakta ve her birinin polimerleşmeyi başlatma yeteneği bulunmaktadır⁽⁶⁻⁹⁾.

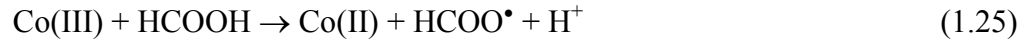
1.2.1.7. Kobalt(III)

Kobalt(III) iyonu sulu çözeltilerde hidroksit anyonunu hidroksit radikaline yükselten çok kuvvetli bir oksitleyici ajandır.

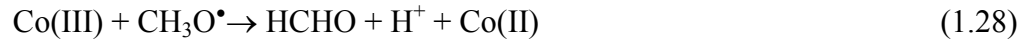
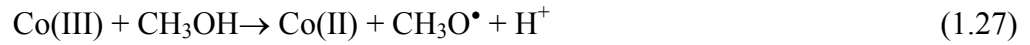


Kobalt(III) iyonu indirgen olarak kullanılan asit ya da alkollü ortamlarda aşağıdaki tepkimelere göre radikal oluşturmakta ve oluşan radikaller polimerleşmeyi başlatabilmektedir.

Formik asitli ortam:



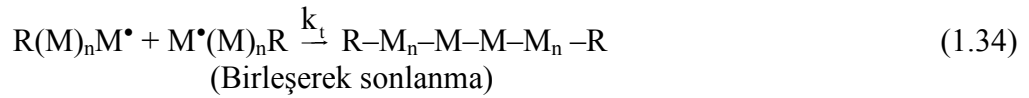
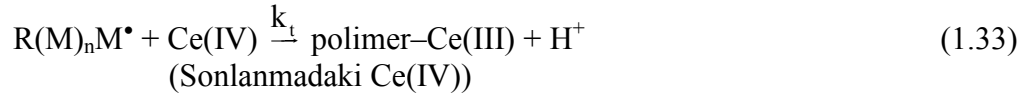
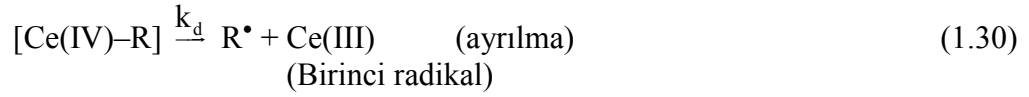
Metil alkollü ortam:



1.2.1.8. Seryum(IV)

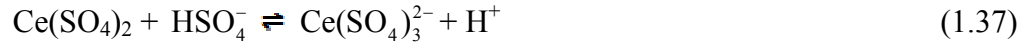
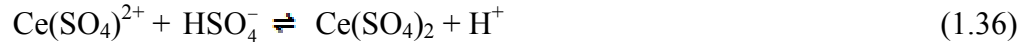
Seryum(IV) iyonu, seryum(IV) amonyum nitrat (CAN), seryum(IV) amonyum sülfat (CAS), seryum(IV) sülfat (CS) ve seryum(IV) perklorat (CP) olarak birçok organik kimyasalın yükseltgenmesinde kullanılmıştır. Seryum(IV) iyonu ile birlikte kullanılan indirgenler genellikle alkoller, aldehitler, asit ve aminlerdir. Tepkimelerin ilk basamaklarında seryum(IV) iyonu, çözelti içindeki sülfat, nitrat, hidroksil gibi

anyonlarla kompleks oluşturmakta daha sonra da kompleksin bozunmasıyla ortamda radikaller meydana gelmektedir.



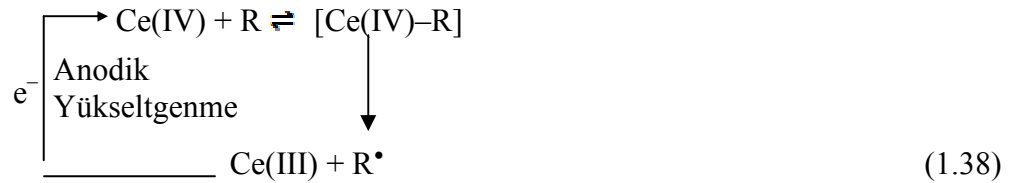
Ortamda bulunan ligandın (sülfat, nitrat anyonu gibi) derişiminin artması ise polimerleşme verimini aşağıda verilen tepkimelere göre azaltmaktadır.





1.2.1.8.1. Elektrokimyasal Seryum(IV)

Seryum(IV)-indirgen sistemlerinde, elektroliz sırasında sürekli olarak katot elektrot yüzeyinde Ce(IV) Ce(III) iyonuna indirgenmekte, Ce(III) iyonu anot tarafına göç etmekte ve elektrot yüzeyinde yeniden Ce(IV) iyonuna yükseltgenmektedir. Sonuç olarak, elektrolitik ortamda sürekli olarak Ce(IV) iyonu varlığını korumakta, katot yüzeyinde indirgenirken, anot yüzeyinde yeniden üretilmekte ve ortama verilmektedir. Dolayısıyla Ce(IV) polimerleşme amacıyla kullanıldığında, elektrokimyasal yöntemin elektrokimyasal olmayan yöntemlere göre belirli bir üstünlüğü vardır. Ayrıca katot yüzeyi sürekli olarak Ce(IV) iyonunun indirgenmesi ve yüzeyden göç etmesiyle birlikte temiz kalmakta, yüzeyde polimer depolanması görülmemektedir.



(R: monomer ya da indirgen)

Elektrolitik yöntemle gerçekleştirilen polimerleşmenin sonlanma basamağı ise, genelde polimer radikallerinin birleşerek sonlanması ya da anodik sonlanma şeklinde olmaktadır.

1.2.1.8.2. Seryum(IV) ile Aşılı Kopolimerleşme

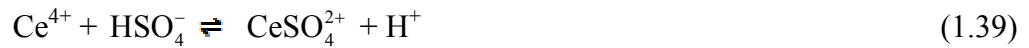
Seryum(IV) tuzları; vinilik monomerlerden blok kopolimer yapma amacıyla da kullanılan iyi bir başlatıcıdır. Bu amaç için kullanılan polimerler genelde nişasta ya da selüloz gibi doğal polimerlerdir. Seryum(IV) iyonu ve selüloz arasındaki indirgenme-yükseltgenme tepkimesi Ce(IV) iyonu ile selülozun $-CH_2OH$ grubu arasında olmaktadır. Etilen oksit ve propilen oksit kullanılarak yapılan homopolimere, akrilonitril gibi bir grubun eklenmesiyle hazırlanan kopolimer çalışmalarında, başlama mekanizması polietilen oksit ya da polipropilen oksit üzerindeki metilol grubu ile Ce(IV) arasında olmakta ve blok kopolimerler elde edilmektedir^(10,11).

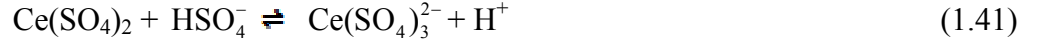
1.2.1.8.3. Seryum(IV) Sülfat Tuzları ve Yükseltgenme

Seryum tuzları +3 ve +4 değerlikleri alabilen, kuvvetli yükseltgeyici özellik taşıyan maddelerdir. Seryum tuzlarının hibritleşmemiş elektronik yapıları $5s^25p^64d^{10}4p^1$ ve $5s^25p^64d^{10}$ şeklindedir. Bu yüzden seryum(IV) iyonu tek elektron alışverişi ile oksidasyonu gerçekleştirebilen bir yapıya sahiptir. Ce(IV)-Ce(III) çiftinin yükseltgenme potansiyeli ligandın durumuna bağlıdır.

Seryum(IV), metal iyonu yükseltgen metaller arasında en büyük yükseltgenme potansiyeline sahip elementlerden biridir. Seryum(IV)-(III) çiftinin yükseltgenme potansiyeli ortamda bulunan liganda ve ligandın derişimine bağlı olarak değişir. Örneğin; 1.0 M sülfirik asitli çözeltilde $E=1.44$ V iken, 1 M hidroklorik asitli çözeltilde $E=1.28$ V, 1 M nitrik asitli çözeltilde $E=1.6$ V, aynı molarilitedeki perklorik asitli çözeltilde ise $E=1.7$ V ölçülmüştür.

Seryum(IV) ve seryum(III) çifti asidik çözeltilerde nötrale olur ve nötralizasyon esnasında seryum(IV) bazik tuzları halinde çöker. Seryum(IV) sülfat tuzlarının çözeltileri sarı renklidir. Seryum(IV) tuzları, derişik sülfirik asit çözeltilinde daha koyu renkli bir çözeltili verir. Sülfirik asit derişimi arttıkça çözeltilinin rengi sarıdan turuncuya doğru bir değişim gösterir. Seryum(IV) tuzlarının nötral sudaki çözeltilisinin rengi ise kuvvetli yükseltgeyici gücünden dolayı sarı renkten açık yeşil-sarı renge dönüşür. Seryum(IV) sülfat tuzunun dönüm noktası indikatöre gerek kalmadan tespit edilebilir. Seryum(IV) tuzları sülfirik asit çözeltilinde $(\text{CeSO}_4)^{2+}$, $\text{Ce}^{4+} (\text{SO}_4)_2^{2-}$ ve $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ komplekslerini verir. Bisülfat ayrışması ve dengesi için aşağıdaki tepkimelerin varlığında sülfirik asit içindeki standart potansiyeli (E_0)= -1.74 V olarak hesaplanmıştır. Bu tepkimeler organik maddelerin oksidasyonunun açıklanmasında da önemlidir.





1.2.1.8.4. Seryum (IV) Sülfat Tuzları ve Polimerleşme

Seryum(IV) tuzları, indirgen varlığında kimyasal ya da elektrokimyasal olarak birçok vinilik monomerin polimerleştirilmesinde kullanılmış, aşılı ve blok kopolimerler hazırlanmıştır. İndirgen ile birlikte kullanılan Ce(IV) tuzları tepkime ortamında serbest radikalın oluşmasına sebep olmuş, oluşan serbest radikallerde polimerleşmeyi başlatmıştır.

Literatürde, akrilamid, akrilonitril, metil metakrilat gibi vinilik monomerler, Ce(IV) varlığında farklı indirgen sistemlerinde, kimyasal ve elektrokimyasal polimerleştirilmiş ve polimerleşmeye etki eden faktörleri belirlenmeye çalışılmıştır⁽¹²⁻²¹⁾. Polimerleşme katot tarafında gerçekleşmiş, farklı elektrot tiplerinin polimerleşmeye etkisi incelenmiştir.

Saraç ve arkadaşları⁽²²⁾ Ce(IV) tuzu ve farklı indirgen sistemlerinde farklı monomerleri polimerleştirmişlerdir. Ce(IV) iyonunu başlatıcı, indirgen olarak da EDTA kullandıkları akrilamid polimerleşmesi çalışmalarında, tek başına kullandıkları Ce(IV) iyonunun polimerleşmeyi başlatmadığı, ancak ortama EDTA eklenmesiyle oluşan redoks başlatıcının polimerleşmeyi hemen başlattığını ve olası tepkime

mekanizmasını rapor etmişlerdir. Polimerleşme çalışmalarını elektrokimyasal ve kimyasal Ce(IV) varlığında yapmışlar elektrokimyasal ortamın yüzde dönüşüm değerlerini daha yüksek bulmuşlardır. Ayrıca çalışmalarında, polimerleşme süresi, sıcaklık, Ce(IV) iyon derişimi gibi parametreleri değiştirmişler, farklı elektrotlar kullanarak dönüşümü ve çözünebilen polimerler elde ettikleri içinde moleköl kütlelerini (viskozite ortalama) belirleyebilmişlerdir. Çalışmalarında en yüksek dönüşümü grafit elektrot kullandıklarında elde etmişlerdir.

Saraç ve arkadaşları⁽²³⁾ aynı monomeri, Ce(IV) varlığında farklı indirgen kullanarak da polimerleştirmeye çalışmışlardır. Kullandıkları indirgenler; bir amino asit olan methionin, potasyum permanganat ya da malonik, okzalik, adipik ve pimelik asit gibi dikarboksilik asitlerdir. İndirgen olarak methionin kullandıkları çalışmalarda, ne Ce(IV) iyonunun tek başına ne de methioninin tek başına polimerleşmeyi başlattığını rapor etmişlerdir. Çalışmalarında deneysel parametreleri değiştirerek dönüşüm değerlerini, moleköl kütlelerini ve polimerleşme mekanizmasını belirlemeye çalışmışlardır. Önerdikleri mekanizma Ce(IV) iyonu ile methionin arasında oluşan bir kompleks ve kompleksin yavaş bir şekilde bozunmasıyla katyon radikal oluşturması ve ortama hidronyum iyonu vermesi şeklindedir. Ce(IV) iyonu ise Ce(III) iyonuna indirgenmiş ve radikal polimerleşmeyi başlatmıştır. Sonlanma basamağı olarak birleşerek sonlanma ya da radikalın Ce(IV) ile tepkimeye girerek polimerleşmeyi sonlandırdığını önermişlerdir.

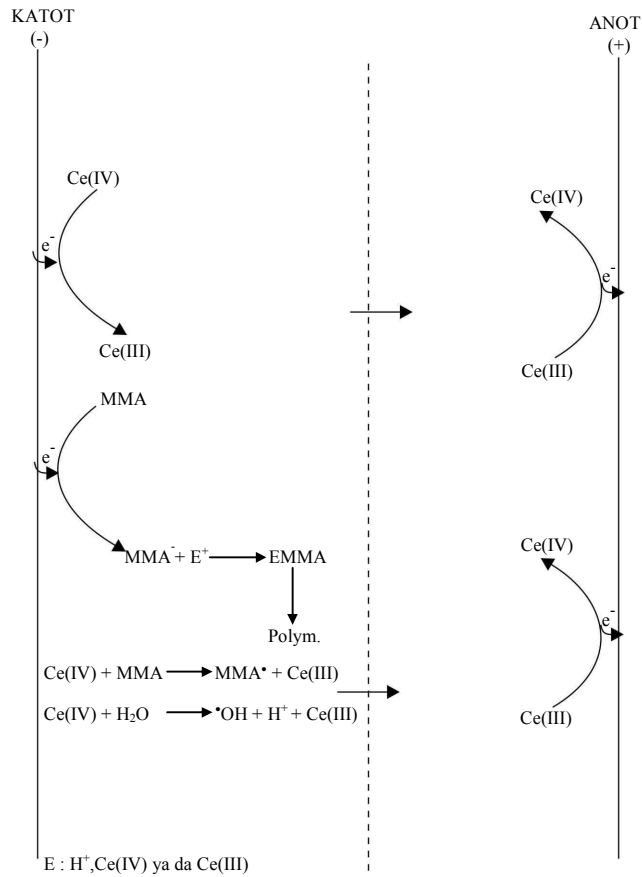
Başka bir çalışmalarında ise Saraç ve arkadaşları akrilamiti, Ce(IV) iyonu ve okzalik asit varlığında detaylı bir çalışma yaparak polimerleştirmişlerdir.

Çalışmalarında ilk kez arasında gözenekli cam bulunmayan hücre kullanmışlardır. Başlama mekanizmasını belirlemek için dönüşümlü voltmetre (DV) ve mor ötesi-görünür bölge spektrofotometresi (UV-Vis) kullanmışlardır. Polimerlerin molekül kütlelerini viskozimetrik yöntemle belirlemişler, başlama mekanizması Ce(IV) iyonu ile okzalik asit arasında oluşan kompleks, sonrasında da kompleksin bozunmasıyla okzalik asitten proton kopmasıyla oluşan radikalın polimerleşmeyi başlattığını önermişlerdir. Sonlanma basamağı birleşerek ya da radikalın Ce(IV) ile tepkimesiyle olmaktadır⁽²⁴⁾. Dikarboksilik asit yapısındaki -CH₂- grubunun etkisini gözlemek için indirgen olarak malonik (1 adet -CH₂-), adipik (4 adet -CH₂-), pimelik (5 adet -CH₂-), süberik (6 adet -CH₂-) ve azealinik asit (7 adet -CH₂-) kullanmışlardır. Elektrokimyasal polimerleşme ortamında dikarboksilik asitlerin moleküller arası halkalaşmaya sebep olduğunu, yüzde dönüşüm miktarının artması molekül kütlelerini düşürdüğünü (viskozite ortalama molekül kütlesi) ve pimelik asit ile başlama (5 adet metilen grubu) düşük derişimde %100 dönüşüm, fakat yüksek derişimde düşük dönüşüm değeri elde etmişler ve bu olayı pimelik asitin zincir büyümesi tepkimesine katılması yerine halkalaşmayı tercih edeceği şeklinde yorumlamışlardır⁽²⁵⁾.

Potasyum permanganat, serik tuzları indirgen asidik çözeltilerde vinilik monomerleri polimerleştirmek amacıyla kullanılmıştır⁽²⁶⁻³¹⁾. Özeroğlu ve arkadaşları⁽³²⁾ akrilamiti potasyum permanganat, Ce(IV) ve indirgen olarak bir amino asit olan glisin kullanarak polimerleştirmişlerdir. Polimerleşmenin Ce(IV)-Ce(III) ya da Mn(IV)-Mn(III) arasında oluşan redoks tepkimesi sonucunda ortama verilen glisin radikali ile başladığını önermişlerdir. Oluşan polimerin son gruplarında glisin olduğunda molekül kütlesi analizini karboksilik asiti titre ederek, son grup

analizi yapmışlar ve ortalama molekül kütlelerini 8000 ile 22000 g/mol arasında bulmuşlardır.

Başka bir çalışmada metil metakrilat, Ce(IV) iyonu varlığında asidik ortamda polimerleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında; Ce(IV) iyon derişimi, monomer derişimi, asit (sülfürik asit) derişimi gibi ortamdaki kimyasalların derişimleri değiştirilmiş, polimerleşmeye sıcaklığın, hava ve ışığın etkisi incelenmiş, molekül kütleleri viskozite ortalaması olarak ölçülmüştür. FTIR spektrumlarından yapı analizi yapmışlar ve aşağıdaki başlama mekanizmasını önermişlerdir⁽³³⁾.



(1.43)

Metil metakrilat, başka bir çalışmada sulu metanol çözeltisi (1/1, V/V) içinde dispersiyon polimerleşmesi yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Çalışmada Ce(IV) iyonunu kararlı kılması amacıyla poli(vinil piridon, PVP) kullanılmıştır. Bu teknikle yapılan polimerleşme çalışmalarında elektrokimyasal yöntem ile yapılan polimerleşme çalışmalarında kimyasal yöntemle göre daha fazla verim elde edilmiştir. Tepkime mekanizması olarak iki ayrı yol önermişlerdir. İlkinde, Ce(IV) ile metanol arasındaki tepkime sonucu kompleks oluşumu ve kompleksin metoksi radikali vermek üzere bozunması ve bu radikalın metil metakrilat polimerleşmesini başlatması şeklindedir. İkinci yol ise, Ce(IV) iyonu PVP'nin arasındaki tepkime sonrasında oluşan radikallerin polimerleşmeyi başlatması şeklindedir. Ce(IV) iyonunun PVP ile tepkimesi sonucunda kompleks oluştuğunu, kompleksin bozunmasıyla PVP üzerine radikal oluşumu ve bu radikalın polimerleşmeyi başlattığını önermişlerdir⁽³⁴⁾.

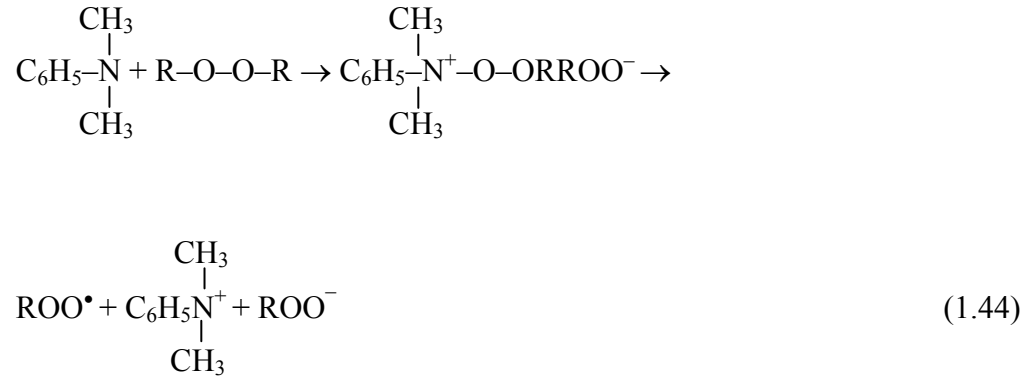
Ayrıca metil akrilat ve metil metakrilat Ce(IV) iyonu ve malonik asit varlığında⁽³⁵⁾, metil metakrilat Ce(IV) iyonu ve izopropil alkol varlığında⁽³⁶⁻³⁹⁾, akrilonitril Ce(IV) iyonu varlığında asidik ortamda polimerleştirilmiştir⁽⁴⁰⁾. Ce(IV) iyonu ve indirgen kullanılan sistemlerde tepkime kompleks oluşmasıyla başlamakta, kompleksin bozunması ve serbest radikal oluşumu ile birincil radikal monomer üzerinde elde edilmekte ve polimerleşme başlamaktadır. Sonlanma basamağı ise iki şekilde olmaktadır; birleşerek sonlanma ya da Ce(IV) iyonu ile tepkime sonucu molekül içi düzenlemeyle redoks tepkimesi. Akrilonitrilin polimerleşmesinde ise, metil metakrilat polimerleşmesine benzer şekilde⁽³³⁾, akrilonitrilinde elektrot yüzeyinde indirgenebileceği ya da Ce(IV) iyonu ile akrilonitril arasındaki redoks tepkimesi sonucunda akrilonitril üzerinde radikal olabileceği başka bir başlama şekli

olarak da Ce(IV)iyonu ile su arasındaki tepkime sonrasında hidroksit radikalının polimerleşmeyi başlattığı şeklindedir.

1.2.2. Susuz Ortamda Redoks Başlama

1.2.2.1. Moleküller Arası Tepkimeler

Organik peroksitler ve tersiyer aminler arasındaki susuz ortam tepkimeleri sonucunda oluşan kompleks yapının bozunmasıyla ortama verilen serbest radikal ya da radikal katyonlar ya da anyonlar polimerleşmeyi başlatabilmektedir. İndirgen olarak kullanılan tersiyer amin yerine, formik asit, sülfonik asit ya da hidrazin de kullanılmaktadır. Kullanılan indirgenin değişmesi ortamdaki başlatıcının da değişmesini sağlamıştır⁽⁴¹⁻⁴³⁾.



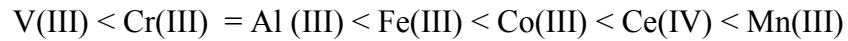
1.2.2.2. Geçiş Metal Türevi-Organik Halojen İçeren Başlatıcılar

Bu çeşit sistemlerde radikal oluşumu geçiş metalinden halojen içeren organik maddeye tek elektron transferi ile olmakta ve metal iyonu yükseltgenirken ortama organik maddenin radikali verilmektedir.



1.2.2.3. Molekül İçi Düzenlemeler

Metal şelatları, başlatıcı olarak polimerleşme çalışmalarında kullanılmıştır. Metal asetilasetonatlar (ör: MoO(acac)₂, Mn(II)(acac)) iyonik mekanizma ile kloral gibi monomerlerin polimerleşmesinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. Genelde polimerleşme hızı kullanılan metal iyonlarına göre aşağıdaki gibidir:



Vanadyum şelatları geciktirici olarak kullanılırken, krom ve alüminyum şelatları inaktiftir. Polimerleşme, serbest radikal üzerinden başlayıp yürümekte, başlatıcı radikalleri ise tepkime ortamında ligandlardan üretilmektedir⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾.

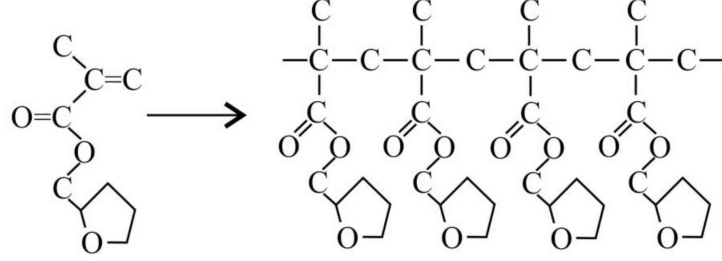
1.3. TFMA'nın ve FMA'nın Polimerleşmesi

Tetrahidrofurfuril metakrilat (TFMA), azobisisobütironitril (AIBN) kullanılarak çözelti içinde kütle polimerleşmesi yöntemi ile radikalik

polimerleştirilmiştir. Farklı çözücüler içinde elde ettikleri polimerlerin polimerleşme hızlarını ve hız sabitlerini belirlemişler, kütle polimerleşmesinin çözelti polimerleşmesine göre daha hızlı olduğunu rapor etmişlerdir⁽⁴⁷⁾. Zafar ve arkadaşları⁽⁴⁸⁾ diğer bir çalışmada ise çözelti polimerleşmesi yöntemi ile elde ettikleri polimerlerin molekül kütlesi belirlemek için, viskometrik yöntem kullanmışlardır. Mark-Houwink sabitlerini belirlemek için osmotik basınç değerini ölçerek sayıca ortalama molekül kütlesini bulmuşlar ve farklı koşullarda elde edilen örneklerin molekül kütlelerinin 600 000 ile 160 000 g/mol arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Genel olarak laboratuvarda bulunabilecek (dikloroetan, kloroform, benzen, aseton, karbon tetraklorür, etil asetat gibi) 12 adet çözücünün a ve k değerlerini 4 farklı sıcaklıkta (30, 35, 40, 50°C) belirlemişlerdir. Ayrıca seyreltik çözelti özelliklerini kullanarak elde ettikleri polimerlerin uçtan uca uzaklıklarını Flory denklemini kullanarak hesaplamışlar ve farklı kaynaklardan elde ettikleri metakrilat tipi polimerlerin uçtan uca uzaklıkları ile kıyaslamışlar ve sonuçlarının literatürdeki farklı polimerlerle uyum içinde olduğunu göstermişlerdir.

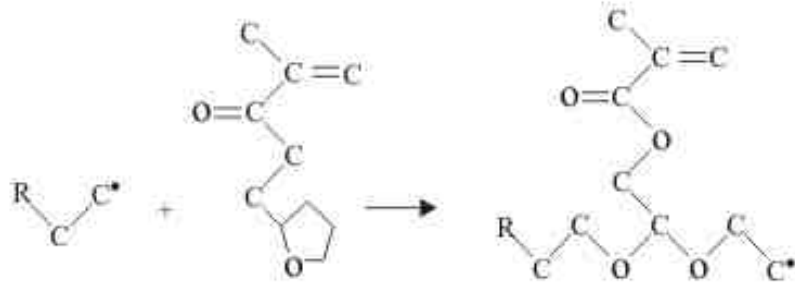
Tetrahidrofurfuril metakrilat (TFMA), başka bir çalışmada potasyum persülfat ile aerosol-OT (AOT, sodyum bis(2-etilhekzil)sulfosüksinat) ve su ile oluşturulan mikroemülsiyon içinde (şeffaf su içinde yağ mikroemülsiyonu) polimerleştirilmiştir. Bu yöntemle elde ettikleri tek fazlı mikrolatekslerin çaplarının 25-34 nm arasında olduğunu ve polimer molekül kütlelerinin ise 10^7 civarında olduğunu belirlemişlerdir. Polimerleşme kinetiğini; kalorimetre, dilatometre ve kızıl ötesi (FTIR) spektroskopi ile takip etmişlerdir. Molekül kütleleri ışık saçılması yöntemi ile belirlenmiştir. Yapı analizi çalışmalarının sonucunda polimerleşme

sırasında vinilik bağın açıldığını, tetrahydrofuran halkasının açılmadığını vurgulamışlar ve aşağıdaki polimer yapısını öne sürmüşlerdir⁽⁴⁹⁾.



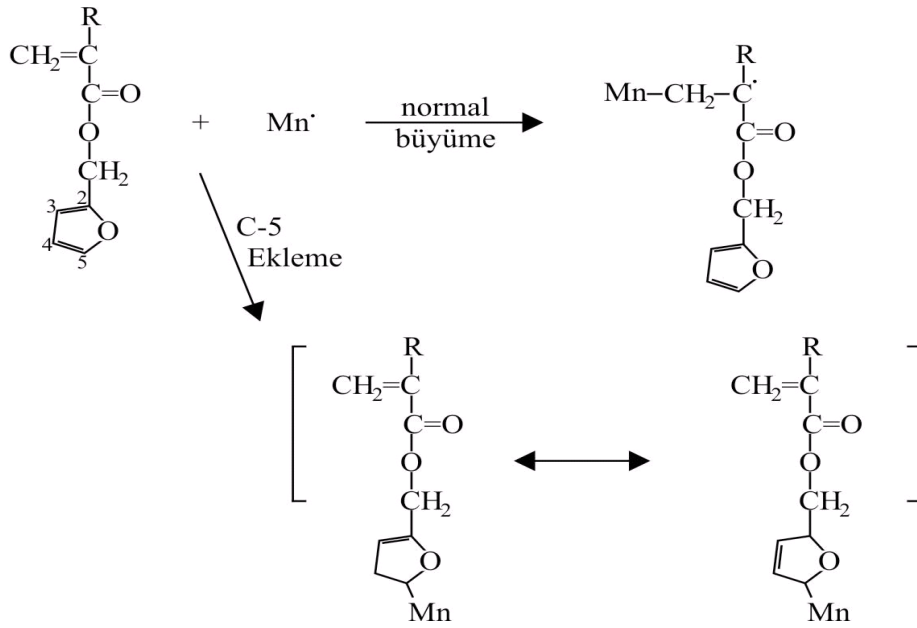
(1.46)

Vinilik bağın açılmasıyla yürüyen serbest radikal polimerleşmesinin yanında, tetrahydrofurfuril halkasının açılarak polimerleşmeye katıldığı polimerleşme şekli de görülebilir. Patel ve arkadaşları⁽⁵⁰⁾ heterosiklik yapıdaki metakrilatların serbest radikal mekanizmasıyla halka açılmasını rapor etmişlerdir. Elde ettikleri ürünler, çözünmeyen, çapraz bağlı polimerlerdir. Çapraz bağlanmanın derecesini, kullanılan başlatıcı ve çözücüye bağlamışlar fakat her durumda halka açılmasıyla yürüyen ve çapraz bağlanan monomer biriminin toplamın %1'den daha az olduğunu belirlemişlerdir. Önerdikleri yapı aşağıdaki tepkimede (1.47)'de görülmektedir.



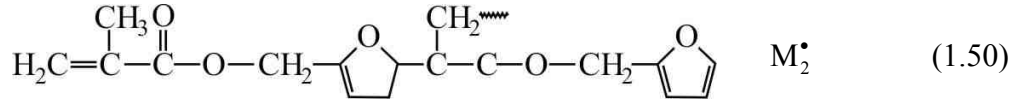
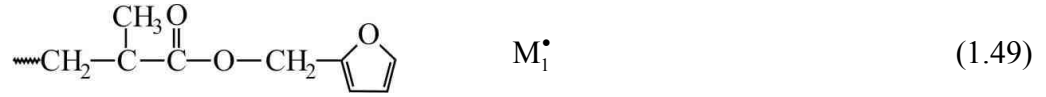
(1.47)

Tetrahidrofurfuril metakrilat monomerine benzer yapıdaki furfuril metakrilatın (FMA) serbest radikal polimerleşmesi, AIBN kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, düşük dönüşüm değerlerinde bile moleküller arasında çapraz bağlanma olduğu görülmüş, çapraz bağlanmanın ortamdaki serbest radikallerin furan halkasındaki C-5 konumuna eklenmesiyle oluşan radikallerin zincirleri birbirine bağlaması olarak açıklanmıştır⁽⁵¹⁾.



(1.48)

FMA ile yapılan başka bir çalışma da ise, AIBN 365 nm dalga boyuna sahip mor ötesi ışık kaynağı ile ışınlanarak fotokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen ve çözünmeyen ürünlerden, mekanizmanın polimerleşme sırasında C-5 konumunda oluşan ve rezonans stabilize olduğu için bir bakıma allilik, kırıcı zincir transferine benzeyen mekanizma ile yürüdüğünü öne sürmüşler ve ortamda oluşan radikalleri aşağıdaki gibi göstermişlerdir⁽⁵²⁾.



2006 yılında FMA atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP) yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Klasik yöntemlerle yapılan polimerleşme çalışmalarında elde edilen ürünlerinin jel yapısında çözünmeyen ürünler olması, Singha ve arkadaşlarının⁽⁵³⁾ dikkatini çekmiş ve FMA, ATRP yöntemi ile kontrollü polimerleştirilmiştir. Furfuril halkasının polimerleşmeye katılmadığı bu durumda vinilik bağın açılmasıyla doğrusal ve organik çözücülerde çözünebilen polimerler elde etmişlerdir.

1.4. Çalışmanın Amacı

Literatürde TFMA ile ilgili çalışma sayısı sınırlı sayıdadır. 1974 yılında Zafar ve arkadaşlarının^(47,48) AIBN ile yaptıkları kütle ve çözelti polimerleşmesi ve çözelti özellikleri ile ilgili çalışma ve Kaler ve arkadaşlarının⁽⁴⁹⁾ üç bileşenli transparan mikroemülsiyon polimerleşme çalışmalarından başka herhangi bir homopolimerleşme çalışması bulunmamaktadır. Yapıdaki tetrahidrofurfuril halkası yerine furfuril halkası bulunan monomerle yapılan çalışmalar ise monomerin polimerleşme sırasında çekme ya da büzülme oranının metil metakrilattan daha az

olması (metil metakrilat, biyomalzemelerin hazırlanmasında temel malzemelerden biridir) sebebiyle klinik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılabileceği (kemik çimentosu) düşünülmüş ve FMA ile polimerleşme çalışmalarında daha çok biomalzeme üretmek üzere yoğunlaşmıştır. PTFMA çalışılan sistemlerde genel organik çözücülerde çözüldüğünden PFMA gibi kullanım alanı yoktur. Seryum tuzlarının indirgen ile birlikte vinilik monomerleri yükseltgenme-indirgenme tepkimesi ile polimerleştirdiği uzun yıllardan beri bilinmekte ve çalışılmaktadır. Bu çalışmanın amacı araştırmacıların ilgisini çekmeyen ve bir vinilik monomer olan TFMA'yı başlatıcı olarak Ce(IV) iyonu kullanarak indirgen varlığında yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri yardımıyla polimerleştirmektir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

2.1.1. Çözücüler

Sülfürik asit, H_2SO_4 , Merck A.G. firmasından sağlanmış, polimerleşme çalışmalarında kullanılan su, iki kez distile edilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında ise çözücü olarak asetonitril kullanılmış, kimyasal Merck firmasından sağlanmış ve distile edilip kullanılmıştır. Ayrıca birkaç deneyde H_2SO_4 ile birlikte kullanılan dimetilformamid, DMF, Merck A.G. firmasından sağlanmış ve alındığı şekliyle kullanılmıştır.

2.1.2. Monomer

%97 saflıkta tetrahidrofurfuril metakrilat, TFMA, Aldrich Chemical Co. firmasından alınmış ve vakum altında saflaştırılarak kullanılmıştır.

2.1.3. Başlatıcı (Ce(IV))

Tetrahidrofurfuril metakrilatın polimerleşme çalışmalarının başlatıcısı $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 'dır. Dönüşümlü voltametri, DV, çalışmalarında $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ asetonitril içinde çözünmediğinden, başlatıcı olarak $(NH_4)_2 \cdot Ce(NO_3)_6$ kullanılmıştır. Kimyasallar Merck A.G. firmasından sağlanmış olup, alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

2.1.4. Elektrolit (NaClO₄ ve H₂SO₄)

Tetrahidrofurfuril metakrilatın polimerleşme çalışmalarında elektrolit olarak H₂SO₄, dönüşümlü voltametri çalışmalarında ise elektrolit olarak yüksek sıcaklıkta kurutulmuş NaClO₄ kullanılmıştır. Kimyasal Merck A.G firmasından sağlanmış olup alındığı gibi kullanılmıştır.

2.2. Elektroliz Hücresi

TFMA'nın sabit gerilim elektrolizleri H tipi cam elektroliz hücresinde atmosfere açık olarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 25 ml hacminde, anot ve katot bölmeleri bir cam filtre (2 numaralı) ile ayrılmış olan bu hücrenin anot ve katot bölmelerinde karşıt ve çalışma elektrodu olarak 1 cm² yüzey alanına sahip Pt levha kullanılmıştır.

Sabit gerilimde elektrolizler yapılmadan önce H tipi cam hücre sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilmiş, bir süre beklenilmiş ve termal dengeye ulaştıktan sonra polimerleşme çalışmalarına başlanılmıştır.

2.3. FTIR Ölçümleri

Politetrahidrofurfuril metakrilat, PTFMA ve tetrahidrofurfuril metakrilat, TFMA, KBr ile disk şeklinde pelet olarak hazırlanmış, FTIR spektrumları Jasco, FT-IR-480 Plus modeli FTIR spektrofotometresi ile alınmıştır.

2.4. DSC Ölçümleri

PTFMA'nın farklı şartlarda elde edilmiş örnekleriyle Perkin Elmer Sapphire DSC marka cihazla DSC ölçümleri yapılmıştır. 25°C – 350°C arasında ısıtma hızı 10°C/dak olacak şekilde termogram alınmıştır.

2.5. Termogravimetrik Analiz Sistemi (TGA)

Perkin Elmer Pyris 1 TGA marka cihazla 25-800°C sıcaklık aralığında, 1 µg çözünürlük ve azot, hava, oksijen atmosferinde toz halinde bulunan yaklaşık 15 mg PTFMA analiz edilmiştir.

2.6. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü Voltametri, DV, ölçümleri oda sıcaklığında yapılmış olup çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak Ag elektrotu kullanılarak 7 ml hacmindeki DV hücresinde, 0-1.5 V potansiyel aralığında, 200 mV/s tarama hızında, Gamry Reference 600 marka Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazıyla Gamry Echem Analyst yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Farklı şartlarda elde edilen polimer örnekleri altın ile kaplanarak, QUANTA 400F Field Emission SEM model taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır.

2.8. Katı ¹³C-NMR

Bruker Superconducting FT-NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB model cihazla analiz yapılmıştır.

2.9. Elemental Analiz

VarioMICRO V1.5.7 model elemental analiz cihazı ile homojen ve az miktarda (~ 2mg) PTFMA kullanılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı analiz edilmiştir.

2.10. Polimerleşme

Polimerleşme çalışmaları kimyasal ve elektrokimyasal olarak farklı iki ayrı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemde de (kimyasal ya da elektrokimyasal) daha önceden hazırlanmış H₂O, H₂SO₄ çözeltisine, başlatıcı olarak Ce(IV) çözeltisi ve son olarak da monomer TFMA eklenerek polimerleşme gerçekleştirilmiştir.

2.10.1. Elektrokimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarına, daha önce belirtildiği gibi hazırlanmış çözeltiliye sabit gerilim uygulanmasıyla başlanılmıştır. Elektroliz hücresi olarak H tipi hücre (gözenekli camla ayrılmış ya da ayrılmamış), anot ve katot elektrot olarak Pt kullanılmıştır. Doğru akım kaynağı yardımıyla elektrotlar arasında sabit gerilim uygulanmıştır. Hesaplanan miktarlarda alınan monomer ve başlatıcı, çözücü (H₂O-H₂SO₄) içinde çözülmüş ve termal dengeye gelmesi için sabit sıcaklık

su banyosunda bir süre beklenilmiştir. Termal dengeye geldikten sonra aynı banyonun içinde bulunan H tipi hücre içine konulmuş ve gerilim uygulanmıştır. Elektroliz hücresine uygulanan gerilim voltmetre yardımıyla sürekli kontrol edilmiş ve deneyin sonuna kadar sabit kalması sağlanmıştır.

İlk deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elektrolize başladıktan sonra katot tarafında gözlenen ve Ce(IV) çözeltisinden gelen koyu sarı rengin zamanla açılmaya başladığı ve bir süre sonra hücrenin katot kısmının beyaz renkli polimerle dolduğu, çözelti renginin tamamen kaybolduğu ve renksiz hale geldiği gözlenmiştir. Katot elektrodun yüzeyinde de zaman zaman yüzeye yapışan beyaz renkli polimere rastlanılmıştır.

Elektrolizin tamamlanmasından sonra doğru akım kaynağı kapatılmış, elektrotlar çıkarılarak anot ve katot çözeltileri ayrı ayrı beherlere alınmıştır. Ayrıca H tipi elektroliz hücresine yapışan polimer kalıntıları aseton ile yıkanarak alınmıştır. Katot tarafında elde edilen çözelti üzerine çöktürücü olarak distillenmiş su ilave edilmiş ve en az bir gün süreyle buzdolabında (yaklaşık 5°C) bekletilmiştir. Su içinde çöken beyaz polimerik madde, tartımı alınmış Goach krozeden süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Elde edilen beyaz polimerik maddenin yüzde dönüşümü aşağıda verildiği şekilde gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ dönüşüm} = \frac{(\text{kroze kütlesi} + \text{polimer kütlesi}) - (\text{boş krozenin kütlesi})}{\text{monomer hacmi (ml)} \times \text{monomer yoğunluğu (g/ml)}} \times 100$$

2.10.2. Kimyasal Polimerleşme

DeneySEL koşullar elektrokimyasal polimerleşme ile aynıdır. Polimerleşme H tipi hücre içinde yapılırken hücre içine elektrotlar konmamış, polimerleşmenin Ce(IV) varlığında kimyasal olarak yükseltgenme-indirgenme tepkimesi ile başlaması ve yürümesi beklenmiştir. Elde edilen polimerin yüzde dönüşüm miktarı yine gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Deneysel parametreler

Kimyasal ya da elektrokimyasal olarak elde edilen ve gravimetrik olarak hesaplanan yüzde dönüşüm değerlerine aşağıda verilen deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir.

- Gerilim şiddetinin etkisi
- Başlatıcı derişiminin etkisi
- Çözücüde bulunan H₂SO₄ derişiminin etkisi
- Sıcaklığın etkisi
- Monomer derişiminin etkisi
- Elektroliz hücresinin etkisi
- Işık etkisi
- N₂(g) etkisi
- Çözücüde bulunan DMF'nin etkisi

3.2. Elektrokimyasal Polimerleşme

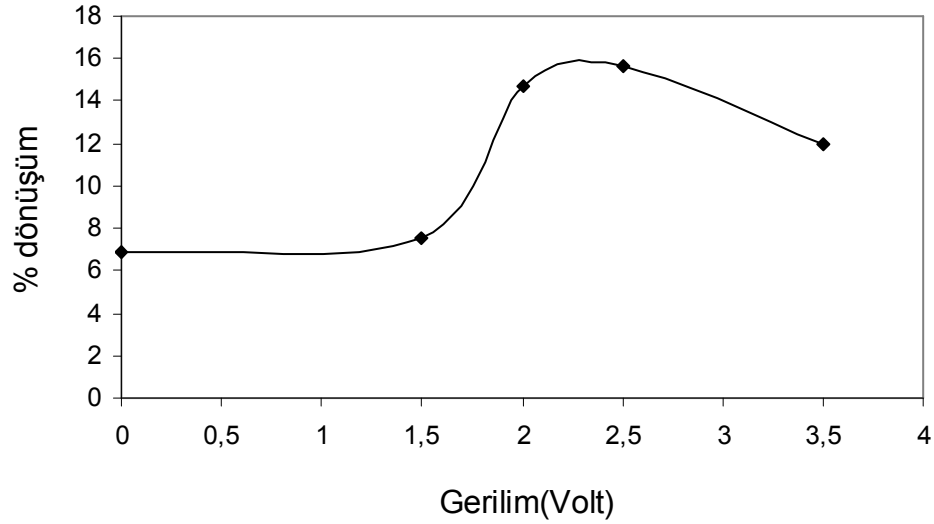
3.2.1. Gerilim Şiddetinin Etkisi

Polimer dönüşümüne, uygulanan gerilimin etkisini incelemek için iki elektrot arasına farklı gerilim şiddetleri (0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.5 V) uygulanmıştır. Uygulamalar sırasında diğer bütün parametreler sabit tutulmuştur (sülfürik asit derişimi 0.3 M, başlatıcı derişimi 0.005 M, monomer derişimi 0.2 M, sıcaklık 25°C

ve zaman 4 saat). 1 V, 1.5 V, 2 V değerlerinde gerilim arttıka dđnüşüm artmış, 3.5 V değerinde ise gerilim arttıka dđnüşüm azalmıştır. (Çizelge 3.1) ve (Şekil 3.1)

Çizelge 3.1. Polimer % dđnüşümüne gerilim etkisi

Volt	0	1.5	2	2.5	3.5
% Dđnüşüm (Kütlice)	6.90	7.50	14.7	15.6	12.0



Şekil 3.1. Polimer % dđnüşümüne gerilim etkisi

Şekil 3.1 incelendiğinde gerilim hiç uygulanmadığında bile (kimyasal polimerleşme) ortamdaki monomerden %6.9 dđnüşüm değerinde polimer elde edilmiştir. Bu sonuç, bize aynı şartlar altında monomerin kimyasal olarak da polimerleşeceğini göstermiştir. Uygulanan gerilimin artmasıyla ortamda oluşan aktif merkezlerin sayısı, dolayısıyla da % dđnüşümün arttığı görülmüş ve 2.5 volt

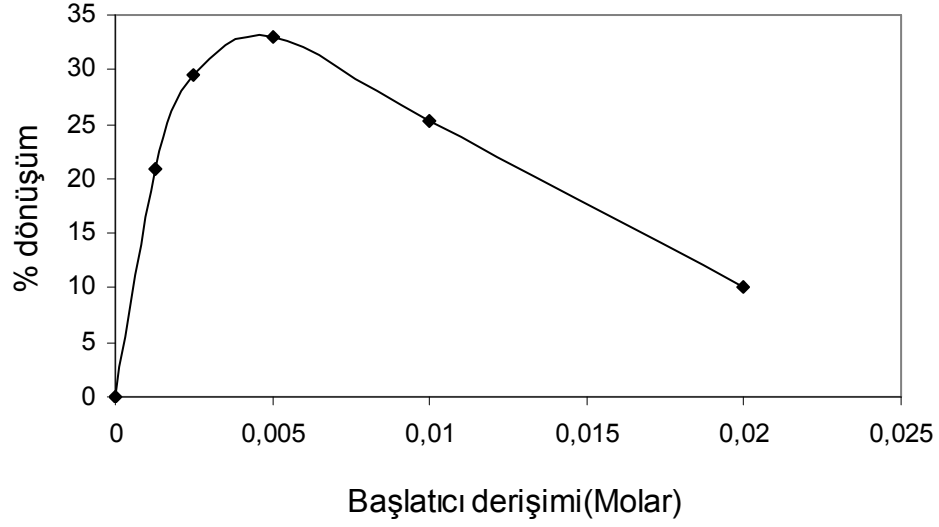
değerinde maksimum dönüşüm sağlanmıştır. Uygulanan gerilimin 2.5 volt'u aştığı durumlarda ise % dönüşüm değerlerinde azalma görülmüştür. Bu düşmenin sebebinin yüksek gerilim değerlerinde oluşan yan tepkimeler olduğu düşünülmektedir⁽⁴⁰⁾. Bu sonuçtan yola çıkarak, çalışmaların bundan sonraki kısımlarında uygulanan gerilim 2.5 volt değerinde sabit tutulmuştur.

3.2.2. Başlatıcı Derişiminin Etkisi

Polimer dönüşümüne, başlatıcı derişiminin etkisini incelemek için başlatıcı olarak farklı derişimlerde $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ çözeltisi (su içinde çözülerek) hazırlanmıştır. Bu çalışmada altı farklı derişimde (0.00125 M, 0.0025 M, 0.005 M, 0.01 M, 0.02 M) Ce(IV) iyon çözeltileri hazırlanmış diğer deneysel parametreler değiştirilmeden (zaman hariç) Ce(IV) iyonlarının % dönüşüme etkisi incelenmiştir. Sülfürik asit derişimi 0.3 M, monomer derişimi 0.2 M, sıcaklık 25°C, gerilim 2.5 V olarak sabit tutularak 6 saat polimerleşme yapılmıştır. Deneylein sonuçları; 0.005 M Ce(IV) iyon derişiminde maksimum dönüşümün elde edildiğini göstermiştir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Polimer % dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisi

$M_{Ce(IV)}$	0	0.00125	0.0025	0.0050	0.01	0.02
% Dönüşüm	0	20.90	29.47	33.00	25.27	10.14

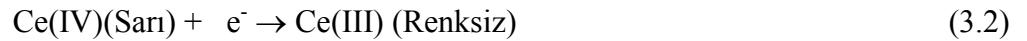


Şekil 3.2. Polimer % dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisi

Şekil 3.2 incelendiğinde, Ce(IV) iyonlarının derişiminin artması % dönüşümü belli bir noktaya kadar arttırmıştır. Ce(IV) iyon derişiminin, maksimum dönüşüm değeri elde edildikten sonra daha da arttırılması ise % dönüşümde bir miktar azalmaya sebep olmuştur. Bunun sebebi ise, ortamdaki polimerleşen serbest radikallerin muhtemel Ce(IV) iyonuyla olan tepkimesidir⁽⁴⁰⁾.



Ayrıca başlangıçtaki çözeltinin renginin sarı olmasına sebep olan Ce(IV) iyonlarıdır. Bu çözeltinin zamanla renginin açılması ve sonlara doğru renksiz hale gelmesi ise Ce(IV) iyonunun Ce(III) iyonuna dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.



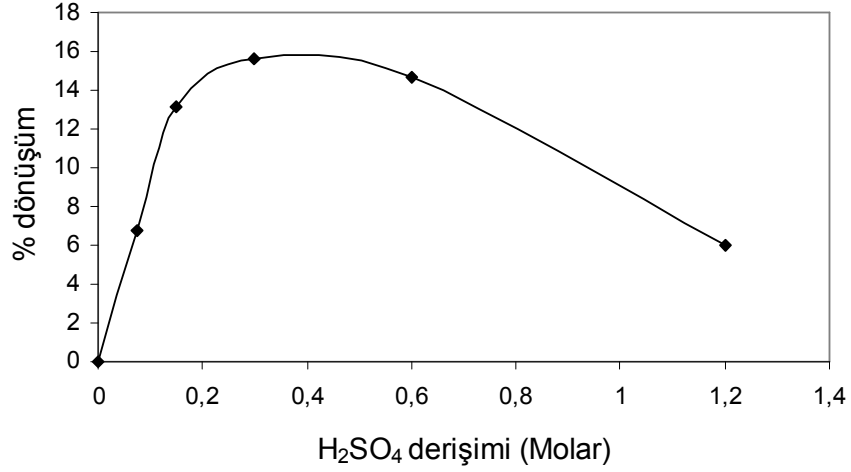
Bu tepkime aynı zamanda, katot yüzeyinin polimer film tabakası ile kaplanmasını engellediğini, yüzeyin temiz kalmasını sağladığını ve % dönüşüm değerinin artmasına sebep olduğunu açıklamaya yardımcı olmuştur.

3.2.3. Çözücüde Bulunan H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

Sabit gerilimde (2.5 V) yapılan elektroliz çalışmaları, çözücüde bulunan sülfürik asit derişiminin polimer % dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla, farklı sülfürik asit derişimlerinde (0.075 M, 0.15 M, 0.3 M, 0.6 M, 1.2 M) çalışılmıştır. Çalışmalar esnasında, gerilim (2.5 V), sıcaklık (25°C), başlatıcı derişimi (0.005 M) monomer derişimi (0.2 M), zaman (4saat) olacak şekilde sabit tutulmuştur. Çalışmalar sonucunda sülfürik asit derişiminin artmasıyla dönüşüm bir miktar artmış, daha sonra azalmıştır (Çizelge 3.3) ve (Şekil 3.3) .

Çizelge 3.3. Polimer % dönüşümüne H₂SO₄ derişiminin etkisi

M _{H2SO4}	0.075	0.15	0.3	0.6	1.2
% Dönüşüm	6.75	13.1	15.6	14.7	6.00



Şekil 3.3. Polimer % dönüşümüne H₂SO₄ derişiminin etkisi

Elektroliz çalışmalarında, sülfürik asit çözeltisinin kullanılmasının sebebi; kuvvetli elektrolit olmasından dolayı akımı yüksek miktarda taşımasıdır. Literatürde, aynı elektrolit benzer sistemler içinde kullanılmış ve düşük derişimlerde sülfürik asitin tam çözülmüş kuvvetli elektrolit gibi davranmakta olduğu, yüksek derişimlerde ise, ortamdaki sülfat iyonu, disülfat ve trisülfat kompleks iyonunun artması sonucu, bu iyonların Ce(IV) iyonu ile kompleks yapması ve Ce(IV) iyonunun kompleks yaparak ortamda artık çözülmüş iyon şeklinde bulunmadığı ve sonuçta da elektron transferinin azalması ile de polimerleşme % dönüşümünün azaldığı şeklinde yorumlar yapılmıştır⁽⁴⁰⁾.



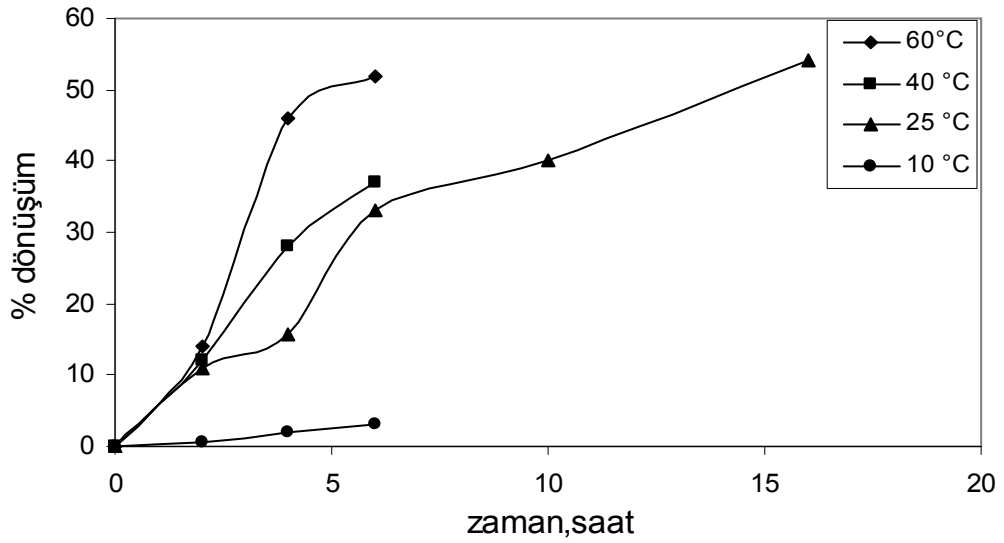
^a İyonik şiddet: 2 t: 25°C

^b İyonik şiddet: 1

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi; 0.3 M H₂SO₄ derişimine kadar polimer % dönüşümü artmış, 0.6 M ve 1.2 M H₂SO₄ derişimlerinde ise polimer % dönüşümleri azalmıştır. Maksimum dönüşüm 0.3 M H₂SO₄ derişiminde elde edilmiş ve çalışmalar bundan sonra bu derişimde yürütülmüştür.

3.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Polimerleşme çalışmalarında sıcaklığın polimer dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla, sabit gerilimde dört farklı sıcaklık değerlerinde (10°C, 25°C, 40°C, 60°C) elektroliz yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, tepkime kinetiği ve Arrhenius parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca çalışmalardan elde edilen sonuçlar polimerleşme % dönüşümünün sıcaklıkla arttığını göstermiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Polimerleşme % dönüşümüne sıcaklık etkisi

Arrhenius parametrelerinin hesaplanabilmesi için tepkimenin birinci dereceden olduğu kabul edilerek aşağıdaki çıkarım yapılmıştır.

Birinci dereceden olan tepkimenin genel hız ifadesi;

$$d [M]/dt = - k [M]$$

Bu ifadenin iki tarafının da integrali alınıp, düzenlenirse;

$$\ln [M_0/M] = kt \text{ elde edilir.}$$

Burada ;

M_0 = Monomerin başlangıç derişimi

M = t zamanında ortamda kalan monomerin derişimi

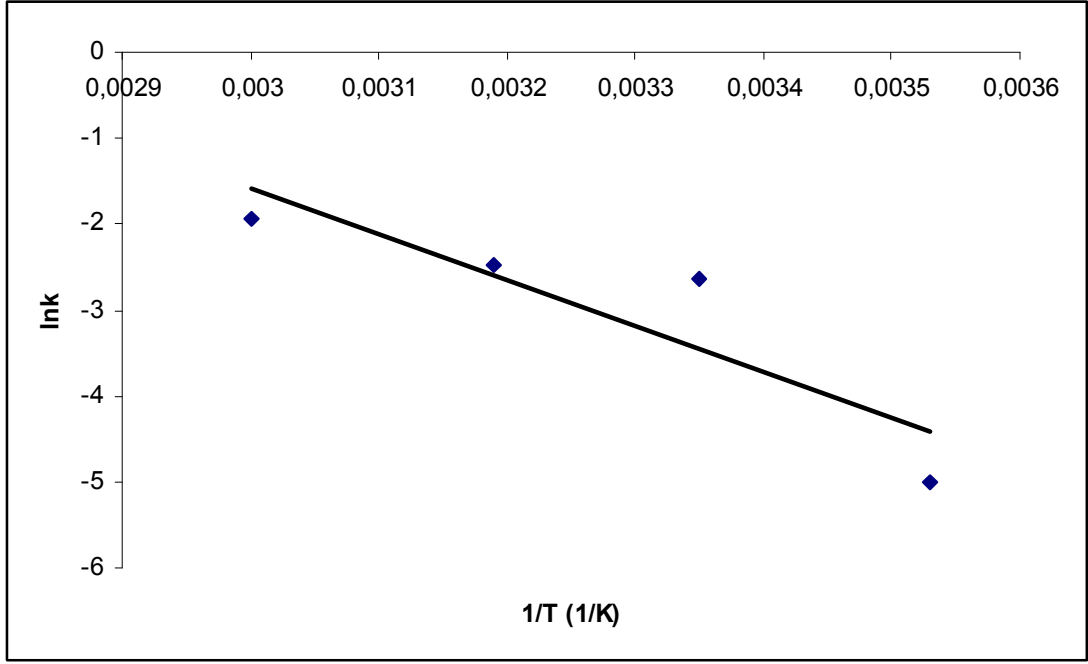
Dönüşüm = $(M_0 - M) / M_0 = 1 - (M / M_0)$ ise,

$\ln (M_0/M)$ ya da $\ln (1/1 - \text{dönüşüm})$ zamana karşı grafiğe geçirildiğinde, elde edilen eğrilerin başlangıç eğimlerinden tepkimelerin hız sabitleri, k , elde edilmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. Farklı sıcaklıklardaki hız sabiti, k , değerleri

Sıcaklık, (°C)	10	25	40	60
k , (saat ⁻¹)	0.0067	0.0528	0.0832	0.1455

Elde edilen k değerlerinin Arrhenius eşitliğine göre $k=Ae^{-E_a/RT}$, $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen eğrinin eğiminden polimerleşmenin aktivasyon enerjisi 45.86 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.5). Hesaplanan bu aktifleşme enerjisi giriş kısmında (Bölüm 1.2) başlama mekanizması için verilen, eşleşmemiş elektronları bulunan iyon ya da atomlardan alıcı moleküle elektron transferi ve bağ açılması ile redoks başlama ile uyum içindedir.



Şekil 3.5. lnk – 1/T grafiği

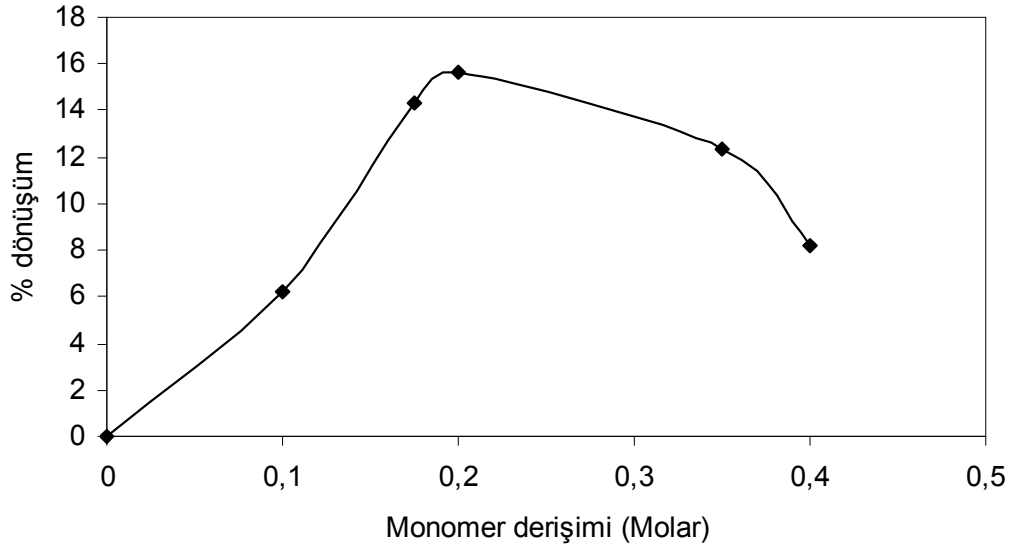
3.2.5. Monomer Derişiminin Etkisi

Sabit gerilim altında yürütölen elektroliz çalışmaları, farklı monomer derişimlerinde tekrarlanmış ve monomer derişimlerinin polimer % dönüşümüne etkisi incelenmiştir. 25°C sıcaklıkta, 2.5 volt gerilimde, H₂O-H₂SO₄ çözeltilisi içinde başlatıcı olarak Ce(IV) iyonları kullanılarak yapılan çalışmalarda monomer derişiminin artmasıyla dönüşüm bir miktar arttığı, monomer derişiminin artırılmaya devam edilmesi halinde ise dönüşümün azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 3.5).

Deneyleer sırasında, sülfürik asit derişimi (0.3 M), başlatıcı derişimi (0.005 M), gerilim (2.5 V), sıcaklık (25°C), zaman (4saat) sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.5. Polimer % dönüşümüne monomer derişiminin etkisi

M_{TFMA}	0.1	0.175	0.2	0.35	0.4
% Dönüşüm	6.20	14.3	15.6	12.3	8.23



Şekil 3.6. Polimer % dönüşümüne monomer derişiminin etkisi

Şekil 3.6'dan da görüldüğü gibi 0.2 M TFMA derişimine kadar monomer derişimi arttıkça % dönüşüm artmış, 0.2 M'dan daha yüksek derişimlerde ise % dönüşüm azalmaya başlamıştır. Maksimum dönüşüm 0.2 M TFMA derişiminde elde edilmiştir.

Monomer derişiminin artırılmasının % dönüşüme etkisi literatürde de aynı sistemler için çalışılmış ve hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir⁽³³⁾. Monomer derişiminin artmasıyla % dönüşümün düşmesine, çok sayıda radikalın elektrot yüzeyinde adsorbe olması sonucu radikallerin birleşerek polimere dönüşme hızlarının azalması ile açıklamışlardır.

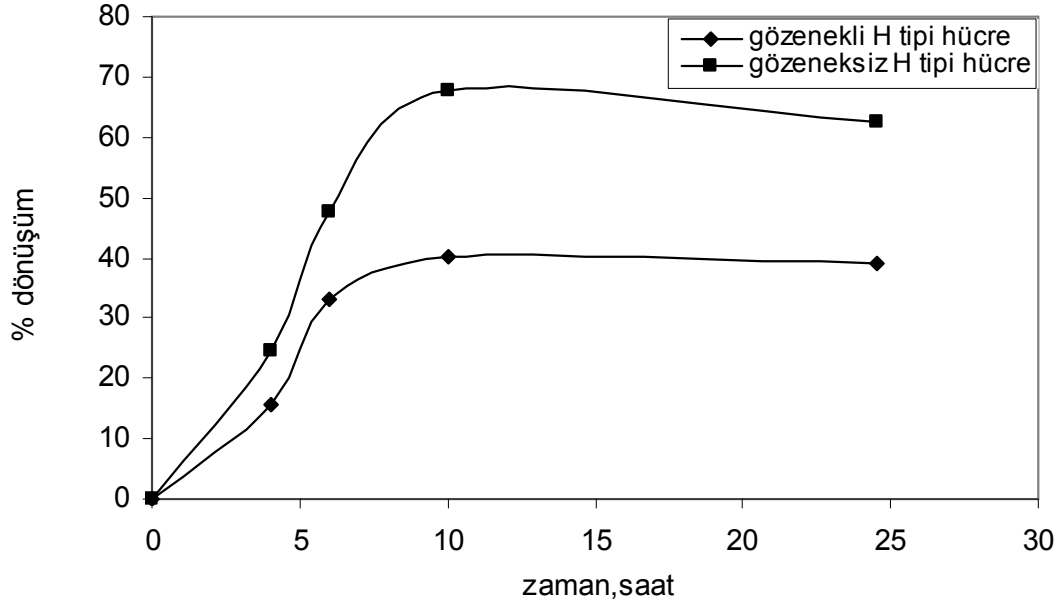
3.2.6. Elektroliz Hücresinin Yapısı

Elektroliz hücresinin katot ve anot kısımlarının gözenekli camla ayrılmış olmasının sabit gerilimde yapılan elektroliz çalışmalarına etkisini incelemek amacıyla iki farklı elektroliz hücresi kullanılmıştır. Bunlardan birincisi, anot ve katot bölmeleri arasında anot ve katot çözeltilerini birbirinden ayıran gözenekli cam bulunan H tipi hücre, ikincisi ise anot ve katot bölmeleri arasında gözenekli cam bulunmayan H tipi hücredir.

Aynı koşullarda, iki ayrı hücreye aynı şartlarda hazırlanan çözeltiler (çözücü derişimi, başlatıcı derişimi, monomer derişimi sabit tutularak) konulmuş ve farklı zaman aralıklarında katot ve anot çözeltilerinin birbirine karıştığı ve karışmadığı durumlarda polimer % dönüşüme etkisi sıcaklık sabit tutularak incelenmiştir. Bu hücreler içersinde gerçekleşen polimerleşmelerin yüzde dönüşüm değerleri aşağıdaki gibidir (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. Elektroliz hücre tipinin % dönüşümüne etkisi. (a) İçersinde gözenekli cam bulunan (2 numara) H tipi hücre, (b) içersinde gözenekli cam bulunmayan H tipi hücre

Zaman (saat)	4	6	10	24.5
% Dönüşüm (a)	15.6	33.0	40.1	39.2
% Dönüşüm (b)	24.5	47.8	67.9	62.5

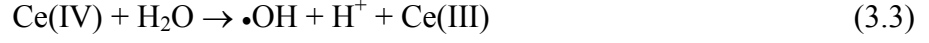


Şekil 3.7. Hücre tipinin polimer yüzde dönüşümüne etkisi

Şekil 3.7 incelendiğinde gözenekli H tipi cam hücre içinde gerçekleşen polimerleşme ile elde edilen polimerleşme % dönüşümü, gözenekli cam bulunan H tipi hücre içinde gerçekleşen polimerleşme ile elde edilen polimerleşme % dönüşümünden daha fazladır. Bu olayın olası sebebi, Ce(IV) iyonlarının katot yüzeyinde indirgendikten sonra hücrenin diğer tarafına geçleri sırasında önlerine çıkan ve muhtemelen polimerle tıkanmış olan bariyeri kolayca geçememeleri olarak düşünülmüştür. Gözeneksiz hücrede ise herhangi bir bariyer olmadığından indirgenen Ce(IV) kolayca anot tarafına geçmiş, yükseltgenerek tekrar hücrenin diğer tarafına difüzyonla geçmiş ve polimerleşmeyi başlatabilmiştir.

3.2.7. Işık ve Havanın Etkisi

Ce(IV) iyonu ışıklı ortamda ve suyun varlığında TFMA'nın polimerleşmesini başlatacak hidroksil radikallerini aşağıdaki tepkimeye göre üretebilir.



Polimerleşme çalışmalarında, sabit gerilimde ışık ve havanın polimer dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla, diğer parametreler sabit tutularak deneyler karanlıkta 40 watt (tungsten lambası) ışık kaynağında ve mor ötesi ışığı (250 nm) gibi deneysel koşullar altında yapılmıştır.

Daha sonra tüm deneyler azot gazı ortamında tekrarlanmıştır. Azot gazı derişik sülfürik asit çözeltisi içinden geçirilmiştir. Elektrolize başlamadan önce, hazırlanmış çözeltinin içinden 5 dakika süresince N₂(g) geçirilmiş, elektroliz başladığı andan itibaren ise, H tipi hücrenin her iki bölmesinin atmosferinin N₂(g) olması sağlanarak elektroliz yapılmıştır.

Çizelge 3.7. Işık etkisinin yüzde dönüşüme etkisi. (a) karanlık odada 40 watt ışık altında, (b) karanlık odada UV lambası altında, (c) karanlık odada

Deneysel	% Dönüşüm, Hava	% Dönüşüm, N ₂ (g)
Karanlık oda	4.78	5.62
Karanlık oda + 40 watt ışık kaynağı	5.20	6.80
Karanlık oda+ mor ötesi ışığı	5.80	7.70

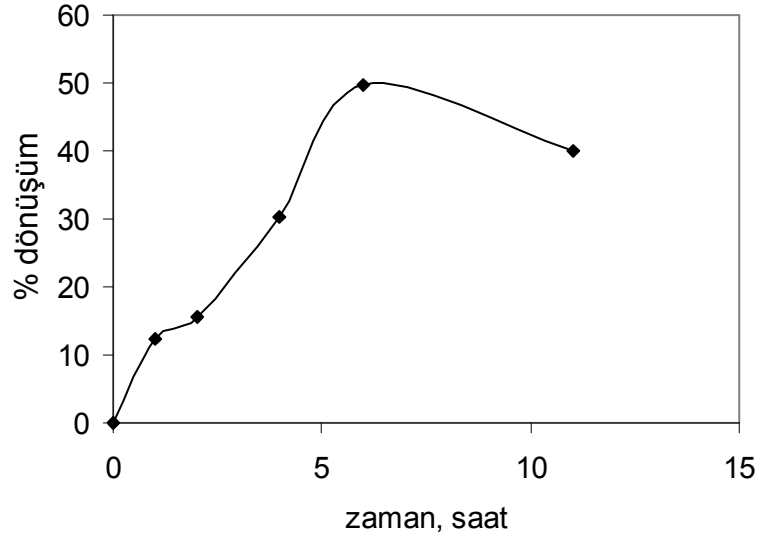
Çizelge 3.7 incelendiğinde; diğer bütün parametreler sabit tutularak yapılan elektroliz çalışmalarında polimer yüzde dönüşümünün en fazla mor ötesi lambası altında yapılan elektroliz çalışmalarında olduğu görülmektedir. Sonuçlardan oksijenin polimerleşmeye negatif yönde etkisinin olduğu söylenebilir.

3.2.8. Çözücüde Bulunan DMF'nin Etkisi

Sabit gerilimde yürütülen elektroliz çalışmalarında, indirgen olarak kullanılan DMF'nin etkisini incelemek için, H₂O-H₂SO₄ çözeltisi içinde %80 DMF +%20 H₂O olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Başlatıcı olarak Ce(IV) iyonları kullanılarak beş farklı zamanda (1, 2, 4, 6 ve 11 saat) polimerleşme yapılmıştır ve % dönüşümler Çizelge 3.8 verilmiştir. Bu deneyler sırasında; başlatıcı derişimi 0.005 M, monomer derişimi 0.2 M, sıcaklık 25°C ve gerilim 2.5 V olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.8. Polimer % dönüşümüne çözücüde bulunan DMF'nin etkisi

Zaman (saat)	1	2	4	6	11
% Dönüşüm	12.5	15.7	30.3	49.8	40.0



Şekil 3.8. Polimer % dönüşümüne çözücüde bulunan DMF'nin etkisi

Şekil 3.8 incelendiğinde polimer % dönüşümü zamanla artmakta, maksimum polimer % dönüşümü elde edildikten sonra belirli bir miktar azalma görülmektedir. Bilindiği üzere indirgen olarak DMF kullanıldığında, polimerleşme mekanizması Ce(IV) ile DMF'nin oluşturduğu kompleks yapı ve daha sonra bu kompleks yapının bozunarak ortama radikal vermesi ile başlamaktadır. DMF'siz ortamda elde edilen yüzde dönüşüm değerleri ortalama 20 ile 35 arasında değişirken, DMF'li ortamda yüzde 50'lere çıkmıştır. Bu sonuç bize DMF'li başlamada ortamdaki radikallerin derişiminin ya da radikal aktifliklerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Çalışılan % 80 DMF + % 20 H₂O (V/V) ortamı, daha önce laboratuvarımızda benzer sistemde, benzer bir monomer olan allil metakrilat ile polimerleşme çalışmasında bulunan yüzdelerdir⁽⁵⁴⁾. DMF'li ortamda çalışma başka bir çalışmanın konusudur.

3.3. Kimyasal Polimerleşme

Kimyasal polimerleşme çalışmalarında, elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarındaki gibi, H tipindeki hücrenin bir tarafına H₂O, H₂SO₄'den oluşan çözeltiliye Ce(SO₄)₂.4H₂O başlatıcısı ve monomer TFMA, diğer tarafına ise sadece H₂O, H₂SO₄ çözeltisi eklenmiştir. Gerilim uygulamadan elektroliz hücresi içerisinde polimerleşme yapılmıştır. Kimyasal polimerleşme başladıktan sonra koyu sarı Ce(IV) renginin zamanla açılmaya başladığı gözlenmiştir.

Kimyasal polimerleşme tamamlandıktan sonra hücre içerisindeki çözelti behere alınmış ve üzerine distilenmiş H₂O eklendikten sonra buzdolabında (yaklaşık +5 °C) 1 gün süreyle bekletilmiştir. Ayrıca hücreye yapışan polimer kalıntıları aseton ile yıkanarak behere alınmıştır. Daha sonra su içinde çöken beyaz polimerik madde Goach krozedden süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Elde edilen beyaz polimerik maddenin % dönüşüm hesabı daha önce verildiği şekilde hesaplanmıştır.

Kimyasal polimerleşme ile elde edilen polimerik maddenin % dönüşümün sonuçları, elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan sonuç parametreleri aşağıda verilmiştir.

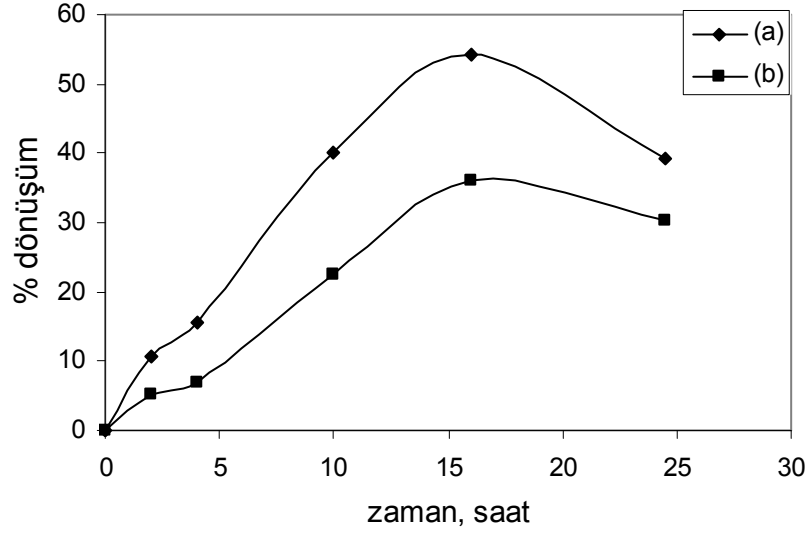
- Zamanın etkisi
- Çözücüde bulunan H₂SO₄ derişiminin etkisi
- Monomer derişiminin etkisi

3.3.1. Zamanın Etkisi

Zamanın kimyasal polimerleşmeye etkisini incelemek ve elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen polimer % dönüşüm sonuçlarını kimyasal polimer % dönüşüm sonuçları ile karşılaştırmak amacıyla çözücü, başlatıcı, monomer derişimi ve sıcaklık sabit tutularak beş farklı zaman diliminde (2, 4, 10, 16, 24.5 saat) kimyasal polimerleşme yapılmıştır ve aşağıdaki % dönüşümler elde edilmiştir (Çizelge 3.9). Deneyleer sırasında; sülfürik asit derişimi (0.3 M), başlatıcı derişimi (0.005 M), monomer derişimi (0.2 M), sıcaklık (25°C) sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.9. (a) Kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm

Zaman (saat)	2	4	10	16	24.5
% Dönüşüm (a)	5.10	6.90	22.5	36.0	30.2
% Dönüşüm (b)	10.8	15.6	40.1	54.2	39.2



Şekil 3.9. (a) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm

Şekil 3.9 incelendiğinde polimerleşme yüzde dönüşüm değerinin zamanla arttığı ve maksimum dönüşümün 16 saatte elde edildiği görülmektedir. Aynı zamanda aynı şartlarda yapılmış olan kimyasal ve elektrokimyasal deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında ise, elektrokimyasal olarak yapılmış olan deneylerdeki yüzde dönüşüm değerlerinin kimyasal olarak yapılan deneylerdeki yüzde dönüşüm değerlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

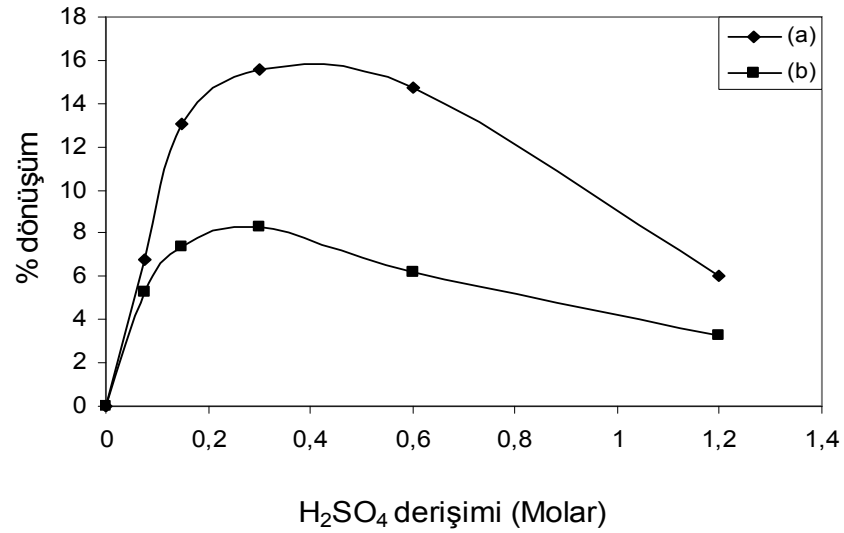
3.3.2. Çözücüde Bulunan H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

Kimyasal polimerleşme çalışmalarında, çözücüde bulunan sülfürik asit derişiminin polimer yüzde dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla, elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında olduğu gibi farklı sülfürik asit derişimlerinde (0.075,

0.15, 0.3, 0.6, 1.2 M) çalışılmıştır. Çalışmalar esnasında, sıcaklık, başlatıcı derişimi, monomer derişimi ve zaman parametreleri sabit tutulmuştur (sıcaklık 25°C, başlatıcı derişimi 0.005 M, monomer derişimi 0.2 M, zaman 4 saat). Çalışmalar sonucunda sülfürik asit derişiminin artmasıyla dönüşüm elektrokimyasal polimerleşmede olduğu gibi bir miktar artmış daha sonra azalmıştır (Çizelge 3.10).

Çizelge 3.10. (a) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm

M _{H2SO4}	0.075	0.15	0.3	0.6	1.2
% Dönüşüm (a)	5.30	7.40	8.30	6.20	3.30
% Dönüşüm (b)	6.75	13.1	15.6	14.7	6.00



Şekil 3.10. (a) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm

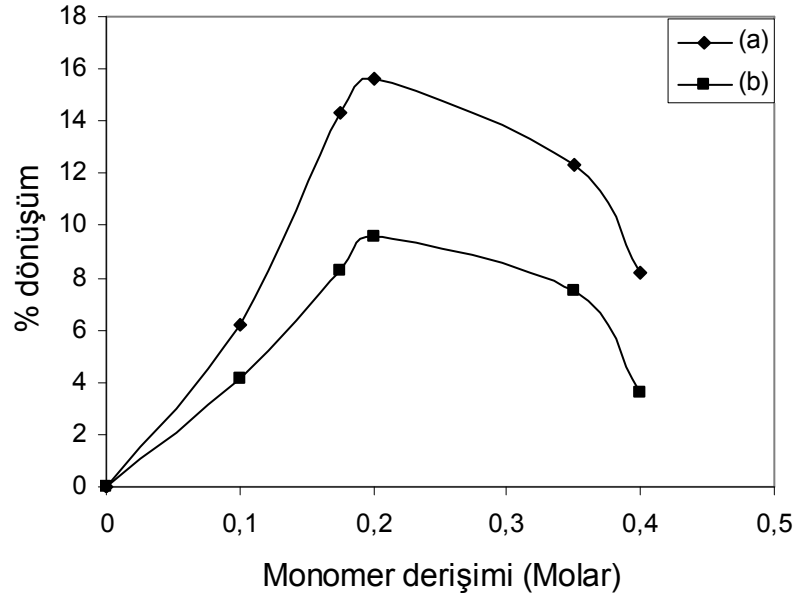
Şekil 3.10'daki aynı şartlarda yapılmış olan kimyasal ve elektrokimyasal deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında, elektrokimyasal olarak yapılmış olan deneylerdeki yüzde dönüşüm değerlerinin kimyasal olarak yapılan deneylerdeki yüzde dönüşüm değerlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

3.3. 3. Monomer Derişiminin Etkisi

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmaları ile kimyasal polimerleşme çalışmalarının kıyaslanması için yapılan bir diğer çalışma ise, polimer yüzde dönüşümüne monomer derişiminin etkisidir. 25°C sıcaklıkta, H₂O-H₂SO₄ çözeltisi içinde başlatıcı olarak Ce(IV) iyonları kullanılarak yapılan çalışmalarda monomer derişiminin artmasıyla yüzde dönüşüm elektrokimyasal polimerleşmede olduğu gibi, bir miktar arttığı, monomer derişiminin artırılmaya devam edilmesi halinde ise dönüşümün azaldığı gözlenmiştir. Deneyler sırasında çözücü derişimi, başlatıcı derişimi, sıcaklık (25°C), zaman (4saat) sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.11. (a) Elektrokimyasal ve (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşümler

M _{TFMA}	0.1	0.175	0.2	0.35	0.4
% Dönüşüm (a)	6.20	14.3	15.6	12.3	8.23
% Dönüşüm (b)	4.1	8.3	9.6	7.5	3.6

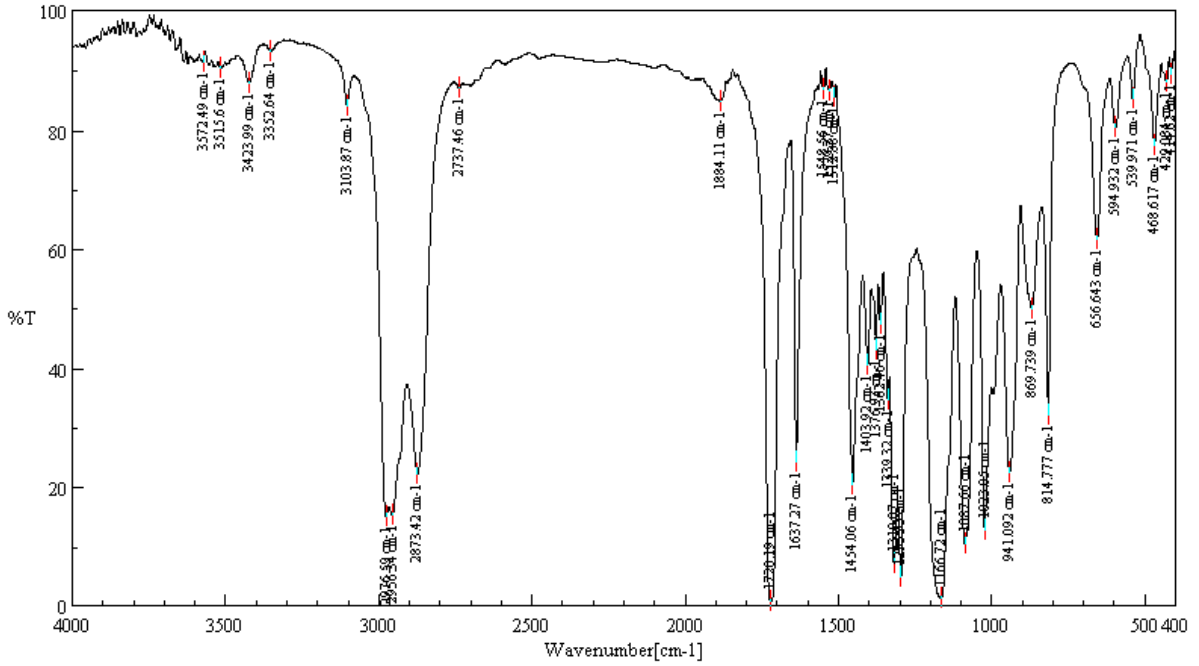


Şekil 3.11. (a) 2.5 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm

Çizelge 3.11 ve Şekil 3.11'deki kimyasal ve elektrokimyasal deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında, elektrokimyasal olarak yapılmış olan deneylerdeki % dönüşüm değerlerinin kimyasal olarak yapılan deneylerdeki % dönüşüm değerlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

3.4. FTIR Analizi

Polimerleşme sonucu elde edilen ürünlerin yapısal analizleri FTIR spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu amaçla, polimerleşme ürünleriyle karşılaştırmak üzere önce monomerin spektrumu alınmıştır. Şekil 3.12'de görülen TFMA'nın FTIR spektrumudur.

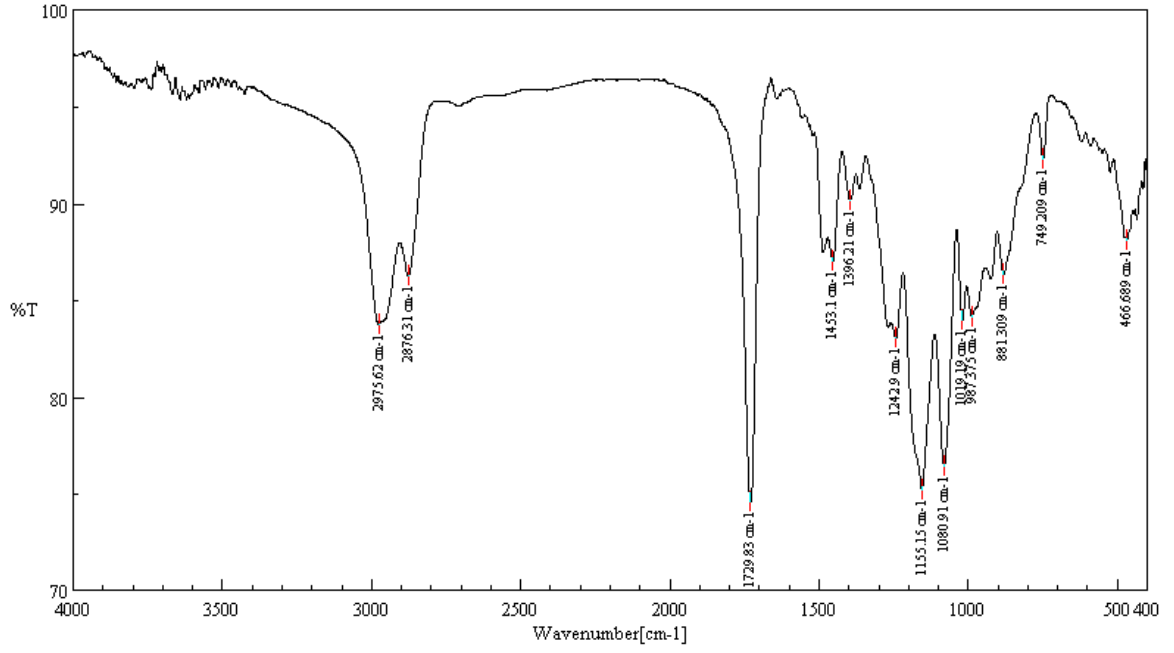


Şekil 3.12. TFMA'nın FTIR spektrumu

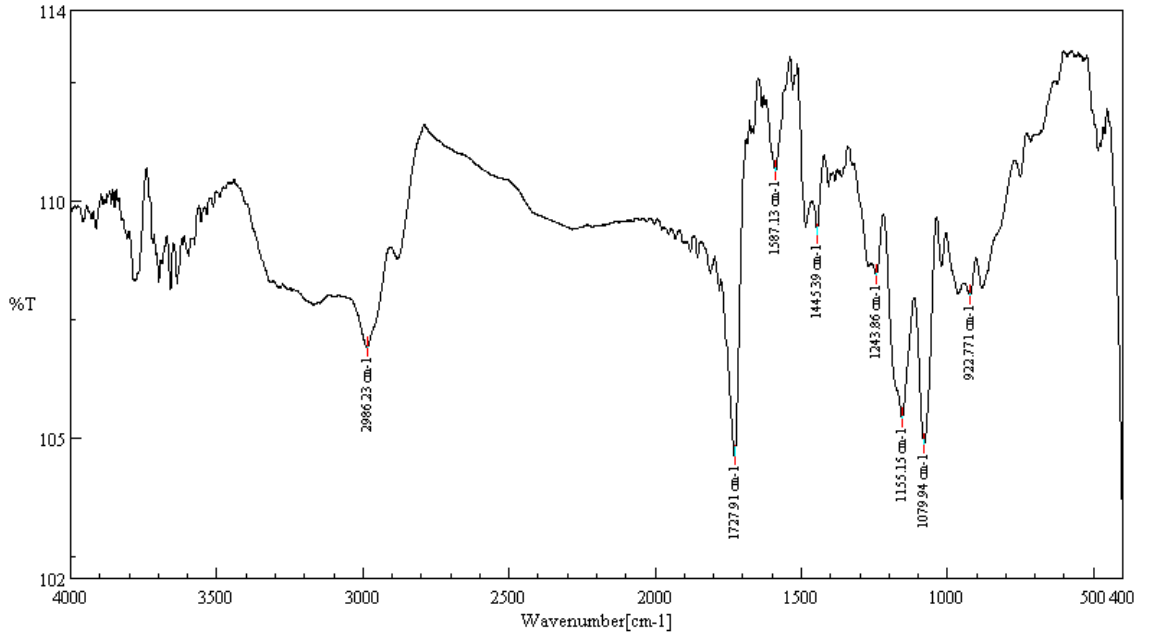
TFMA'nın FTIR spektrumunda $2976-2872\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen bandlar metil ve metilen (CH_3 -, $-\text{CH}_2$ -) bandlarıdır. $2976-2956\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki ayrı band metil grubundaki ($-\text{CH}_3$)'deki C-H bandı ve metilen grubundaki ($-\text{CH}_2$ -) C-H bandı, 2873 cm^{-1} 'deki band ise ($-\text{OCH}_2$ -)'deki C-H bandıdır. 1720 cm^{-1} 'de görülen band ise karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) bandıdır. 1637 cm^{-1} 'deki vinilik ($-\text{C}=\text{C}$ -), 941 cm^{-1} 'de görülen band ise ($=\text{CH}_2$) temsil eden bandıdır. 1454 cm^{-1} 'deki band halka içindeki ($-\text{CH}_2$ -) pikidir. $1320-1300\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandlar akrilat grubuna ait bandlardır. 1166 cm^{-1} ve 1087 cm^{-1} 'de ise eterik ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -) bağına ait bandlar görülmektedir. 814 cm^{-1} 'de ise vinilik gruba ait ($-\text{CH}=\text{C}$ -) band görülmektedir.

Polimerleşme çalışmalarında farklı parametreler değiştirilerek, polimerleşme yapılmıştır. Polimerleşme tamamlandıktan sonra polimerinde içinde bulunduğu

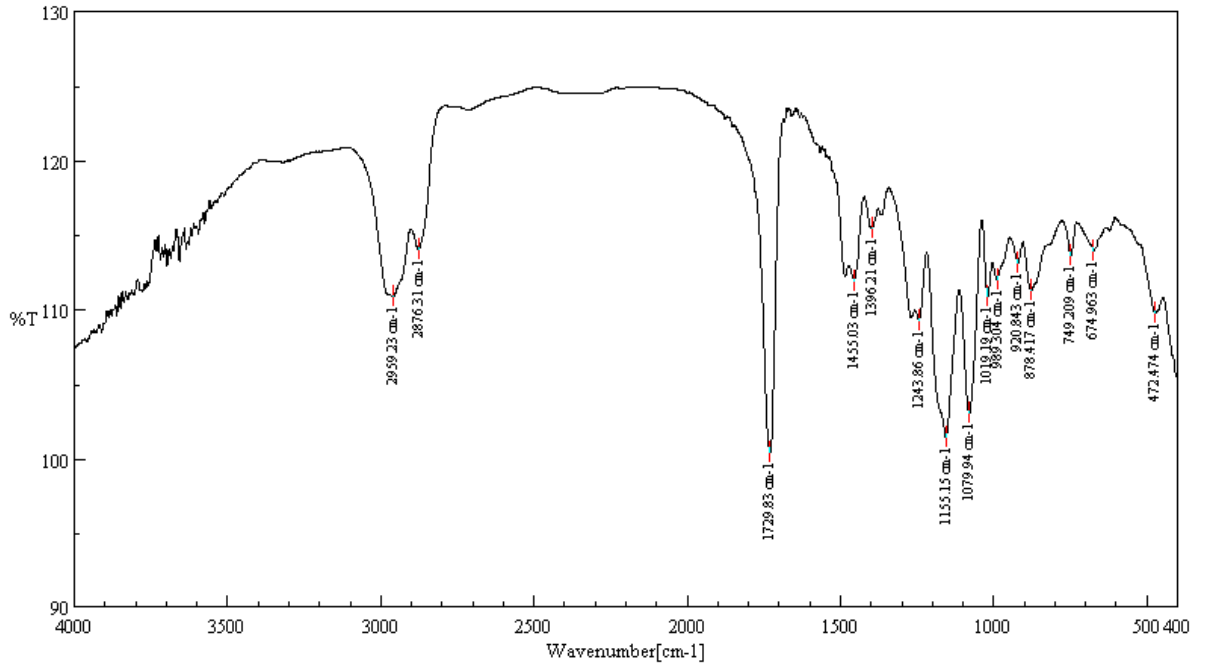
karışım daha önce belirtildiği gibi çözeltisinden ayrılmış, su ile çöktürölüp, Goach krozeden süzölerek ve sabit tartıma gelene kadar vakum etölvölnde kurutularak polimerlerin (PTFMA) spektrumları KBr kullanarak pelet olarak hazırlanmış ve katı halde spektrumları alınmıştır (Şekil 3.13-16).



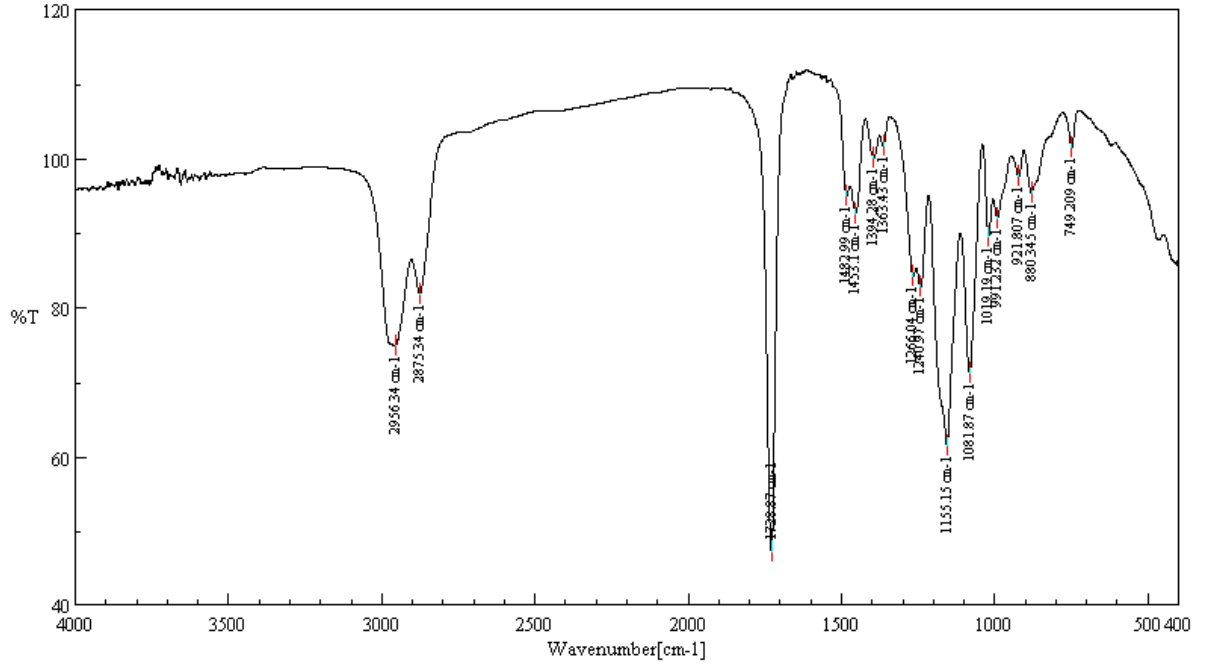
Şekil 3.13. 2×10^{-2} M başlatıcı derişimi kullanılarak elektrokimyasal olarak elde edilen PTFMA'nın FTIR spektrumu



Şekil 3.14. 4 saatte yapılan kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın FTIR spektrumu



Şekil 3.15. % 80 DMF + % 20 H₂O kullanılarak 4 saat elektroliz sonucu elde edilen PTFMA'nın FTIR spektrumu



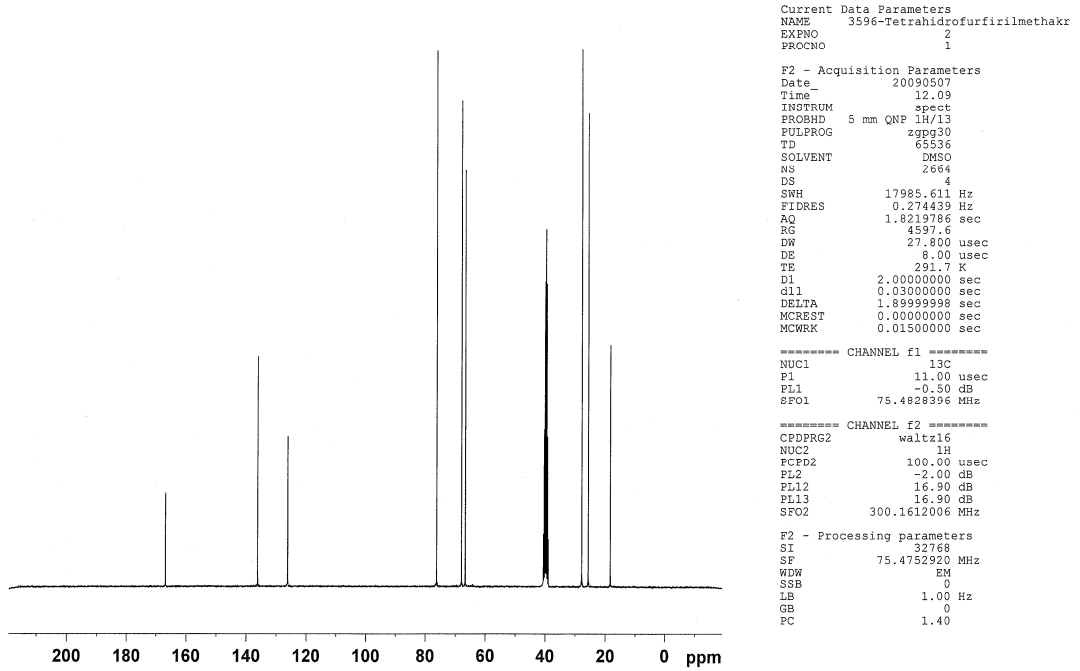
Şekil 3.16. 0.35 M monomer derişimi kullanılarak elde edilen PTFMA'nın FTIR spektrumu

Yukarıda verilen monomer ve farklı koşullarda yapılan polimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, bazı karakteristik bandların yerlerini korurken bazılarının ise tamamen kaybolduğu görülmektedir. Monomer spektrumunda görülen $2976\text{-}2873\text{ cm}^{-1}$ 'deki bandlar, polimer spektrumlarında bir miktar kaymakla birlikte yerlerini korumuşlardır. Monomer spektrumunda 1720 cm^{-1} 'de görülen karbonil bandı yerini hafif kaymalarla korumuştur. Yani karbonil grubu hala polimerin üzerindedir. Fakat 1637 cm^{-1} 'deki band, $1320\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki iki band ve 814 cm^{-1} 'deki band tamamen kaybolmuştur. Parmak izi bölgesindeki diğer bandların ise şiddetleri azalmıştır. Polimer spektrumlarındaki 1637 ve 814 cm^{-1} 'deki vinilik gerilmeyi temsil eden bandın kaybolması polimerleşmenin vinil bağının açılmasıyla yürüdüğünü, $1166\text{-}1087\text{ cm}^{-1}$ 'deki eter bağının polimer spektrumlarında da 1155 ve

1078 cm⁻¹ görülmesi, polimerleşme sırasında tetrahidrofurfuril halkasındaki eter bağının korunduğunu göstermiştir.

3.5. ¹³C-NMR Çalışması

Polimer yapısını ve tetrahidrofurfuril halkasının polimerleşmeye katılıp katılmadığını belirlemek amacıyla, elde edilen örneklerin katı hal karbon-13 NMR spektrumları alınmıştır (Şekil 3.18-19). Monomer spektrumu sıvı halde alınmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.17’de monomer spektrumu, spektrum üzerinde görülen piklerin ppm değerleri ise Çizelge 3.12’de verilmektedir.

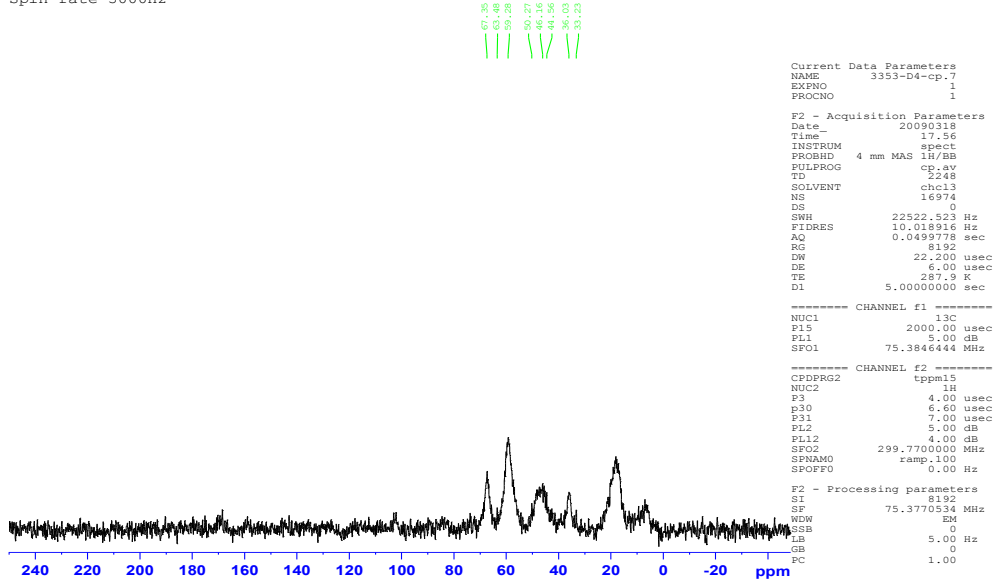


Şekil 3.17. Monomer (TFMA) ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge 3.12. TFMA ve PTFMA'nın ^{13}C -NMR pikleri

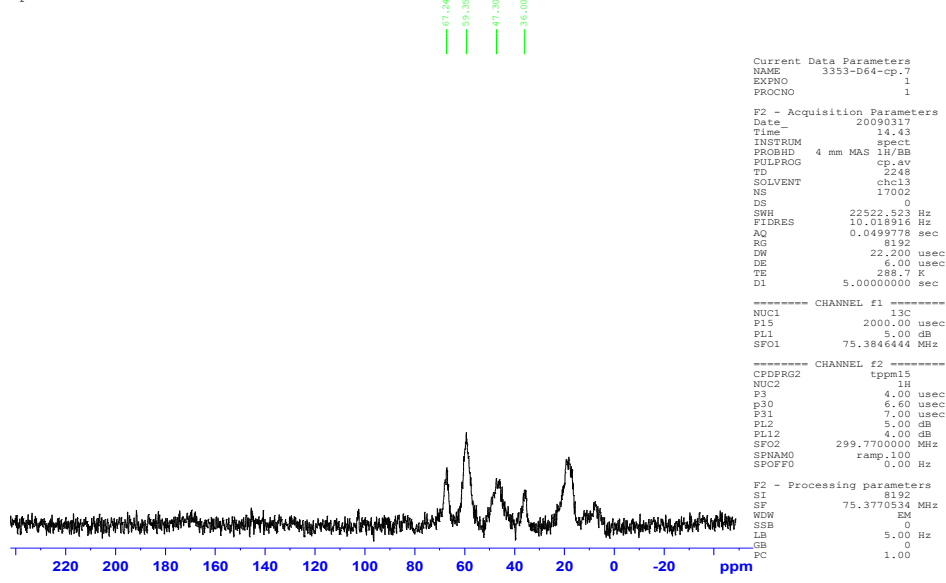
Fonksiyonel Grup	Kayma (ppm) TFMA	Kayma (ppm) PTFMA
-CH ₃	18.32	19-20
-OCH ₂ -	65.27	63.48
CH ₂ =C(CH ₃)-	125.49	-
-CH ₂ -C(CH ₃)-	-	46.56
CH ₂ =C(CH ₃)-	136.45	-
-CH ₂ -C(CH ₃)-	-	50.27
-C=O	166.95	
Çözücü (DMSO)	40.0	
-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - (THF, halkalı yapıda)	68.4	67.35
-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - (THF, halkalı yapıda)	26.5	19-20

D4 13C CPMAS NMR SPECTRUM
Spin rate 5000Hz



Şekil 3.18. 6 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu

D64 13C CPMAS NMR SPECTRUM
Spin rate 5000Hz



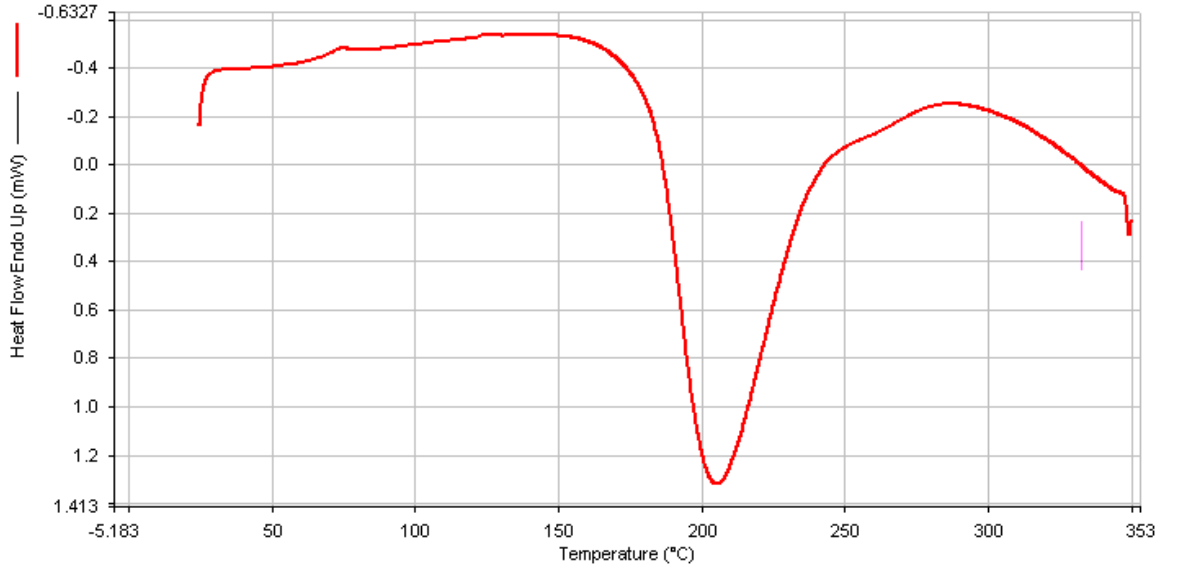
Şekil 3.19. 6 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 3.12'den de görüldüğü gibi monomer TFMA'daki 125.49 ve 136.45 ppm'de gelen vinil pikleri polimer spektrumunda kaybolmuş, yerine 46.50 ve 50.27 ppm değerlerinde vinil bağının açılmasıyla oluşan tekli bağa ait pikler oluşmuştur. Monomerdeki tetrahidrofurfuril grubunun (halkalı yapının) C2-C5 ve C3-C4 pozisyonlarına ait 68.4 ve 26.5 ppm'deki pikleri PTFMA spektrumunda küçük kaymalarla birlikte (67.35, 19-20 ppm arasında) yerlerini korumuşlardır. Bu sonuçlara bakarak vinil gruplarının polimerleşmeye katıldığı tetrahidrofurfuril gruplarının ise polimerleşme sonunda büyük bir çoğunlukla, polimerin üzerinde olduğu söylenebilir. Ayrıca farklı şartlarda elde edilen polimer örneklerin ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde, 170 ppm civarındaki (belli belirsiz görünen) karbonil pikinde yerini koruduğu söylenebilir.

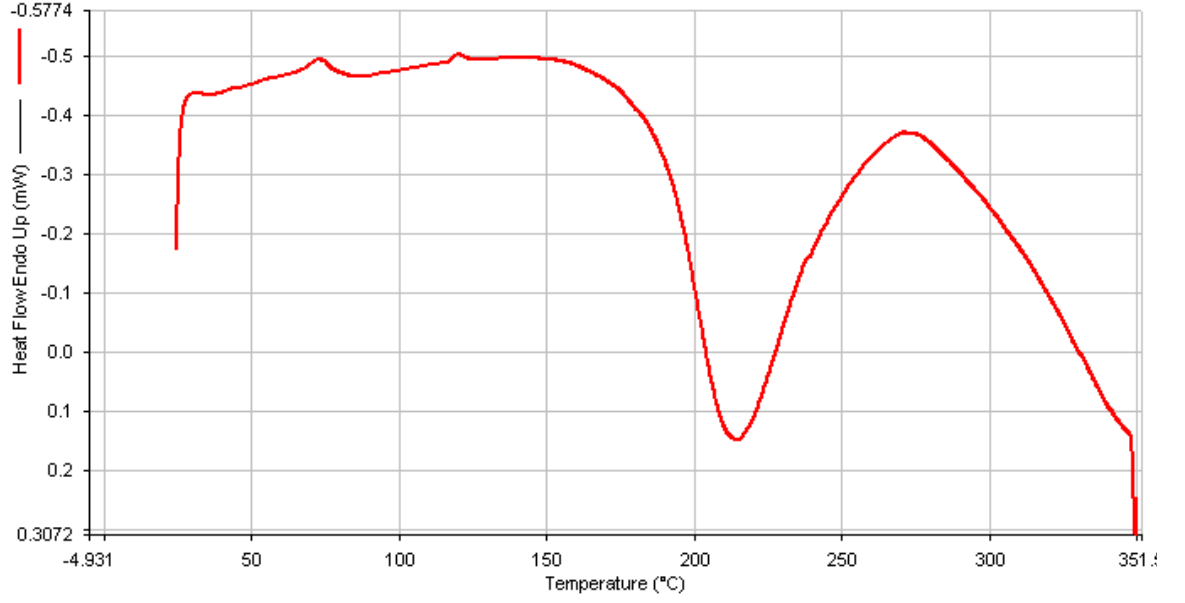
3.6. DSC Çalışması

5×10^{-3} M başlatıcı, 0.2 M monomer, 0.3 M H_2SO_4 kullanılarak $25^\circ C$ sıcaklıkta sabit çözelti derişiminde elektrokimyasal (2.5 V gerilim) ve kimyasal polimerleşme 10 saat yapılmıştır. Elde edilen polimerin (PTFMA) termogramları ısınma hızı $10^\circ C/dak$ olacak şekilde alınmıştır. Tüm ölçümler He atmosferi altında yapılmıştır.

Şekil 3.20 ve Şekil 3.21 görüldüğü gibi $75^\circ C$ civarında endotermik bir pik vardır. Bu endotermik pik PTFMA örneğinin camsı geçiş sıcaklığı olarak yorumlanmıştır. $205^\circ C$ civarındaki ekzotermik pik ise kristalizasyon pikidir.



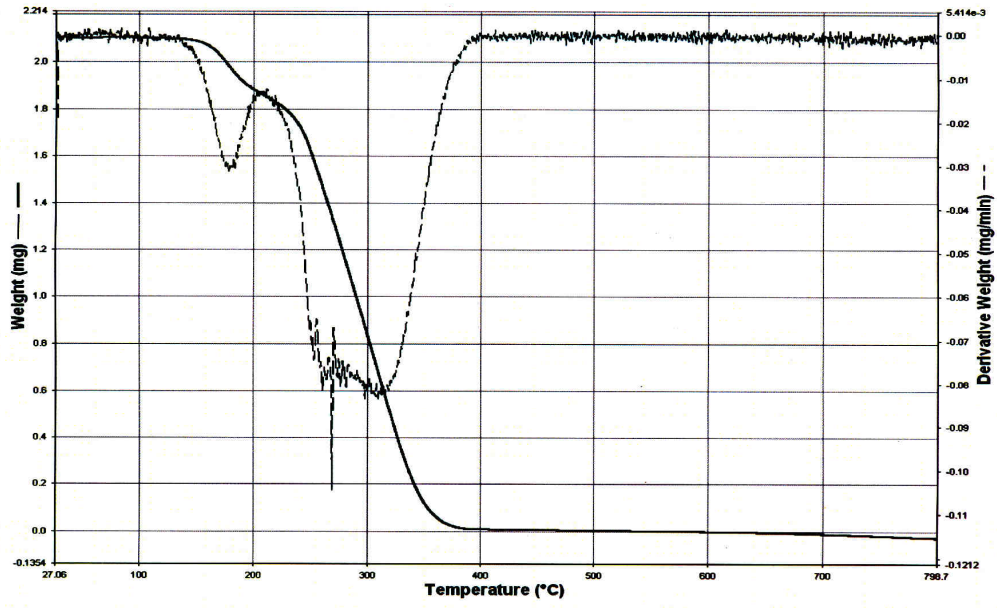
Şekil. 3.20. $25^\circ C$ sıcaklıkta, 2.5 V gerilim ile 10 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın DSC termogramı



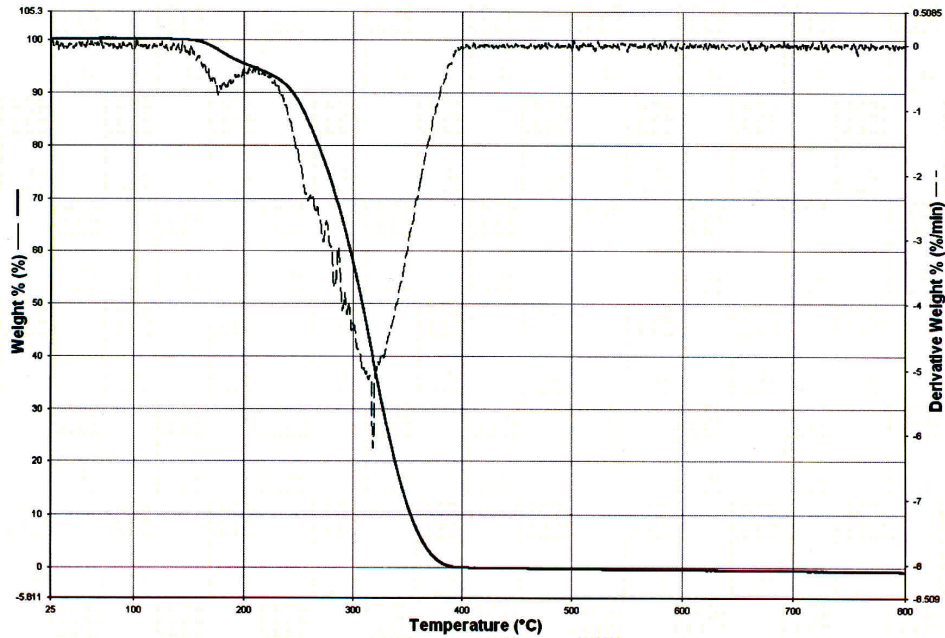
Şekil. 3.21. 25°C sıcaklıkta 10 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın DSC termogramı

3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)

5×10^{-3} M başlatıcı, 0.2 M monomer, 0.3 M H_2SO_4 kullanılarak 25°C sıcaklıkta sabit çözelti derişiminde elektrokimyasal (2.5 V gerilim) ve kimyasal polimerleşme 10 saat yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin TGA termogramları, 25-800°C aralığında 5°C/dakika ısıtma hızıyla alınmış ve Şekil 3.22 ve Şekil 3.23 verilmiştir.



Şekil 3.22. 25°C sıcaklıkta, 2.5 V gerilim ile 10 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın TGA termogramı

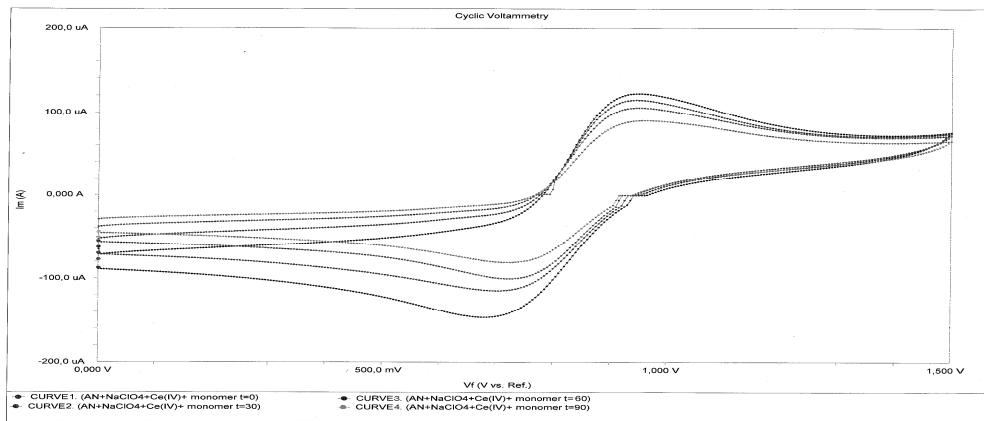


Şekil 3.23. 25°C sıcaklıkta 10 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA'nın TGA termogramı

Termogramlardan da görüldüğü gibi farklı koşullarda da yapılsalar, elde edilen ürünlerin bozunma mekanizması iki basamaklıdır. Bozunma 150°C civarlarında başlamış, 220°C'a kadar yavaş hızla, daha sonra 400°C'a kadar hızlı bir şekilde devam etmiş ve bu sıcaklıktan sonraki polimerin hepsi bozunmuştur.

3.8. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

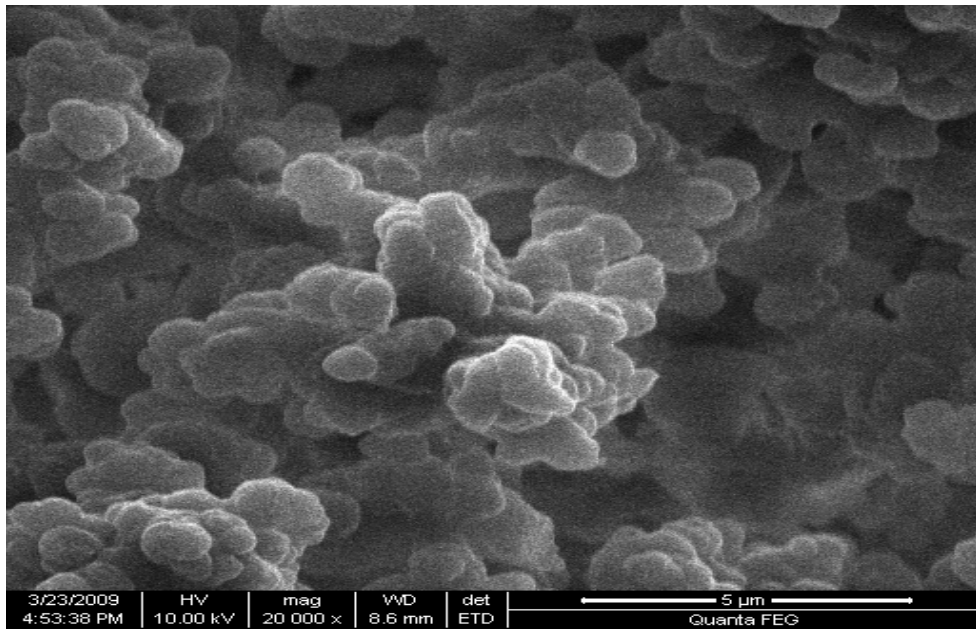
Dönüşümlü voltametri çalışmaları, asetonitril çözücüsü içine 0.1 M NaClO₄, 0.1M TFMA, 5.0x10⁻³ M (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ eklenip, DV hücresi içinde 0-1.5 V potansiyel aralığında, 200 mV/s tarama hızında, oda sıcaklığında, t=0 dak, t=30 dak, t=60 dak, t=90 dak zaman aralıklarında dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen eğriler Şekil 3.24.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde zamanla, tersinir yükseltgenme pikinde azalma olduğu görülmüştür. Bu azalma Ce(IV) ile TFMA'nın arasında bir tepkimenin olduğunu ve pik boyunda azalma olduğu için, ortamdaki tepkimeye girenlerin zamanla azaldığını yani harcandığını göstermektedir.



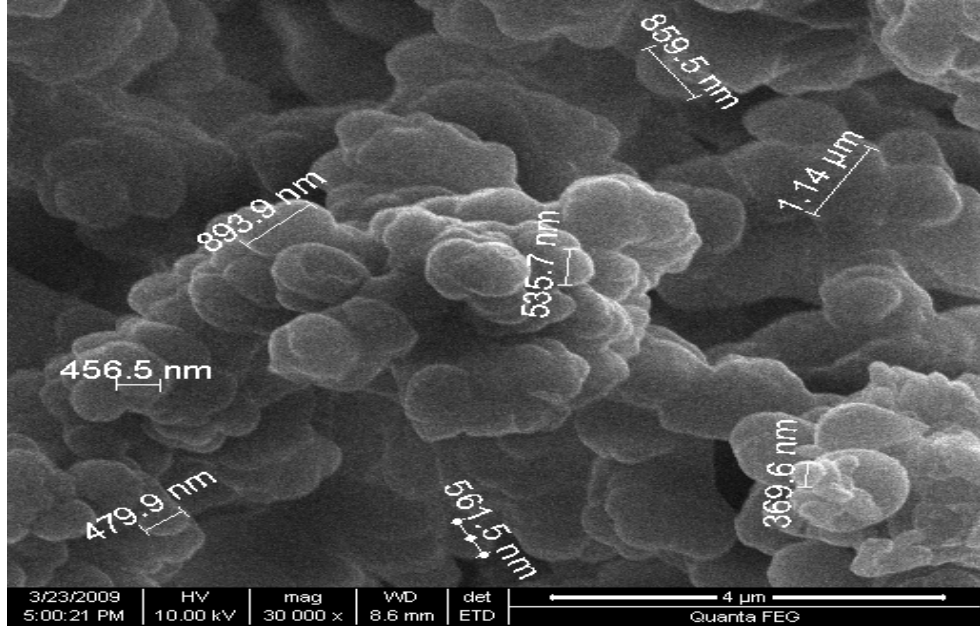
Şekil 3.24. Tetrahidrofurfuril metakrilatın asetonitril içerisindeki dönüşümlü voltamogramı

3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

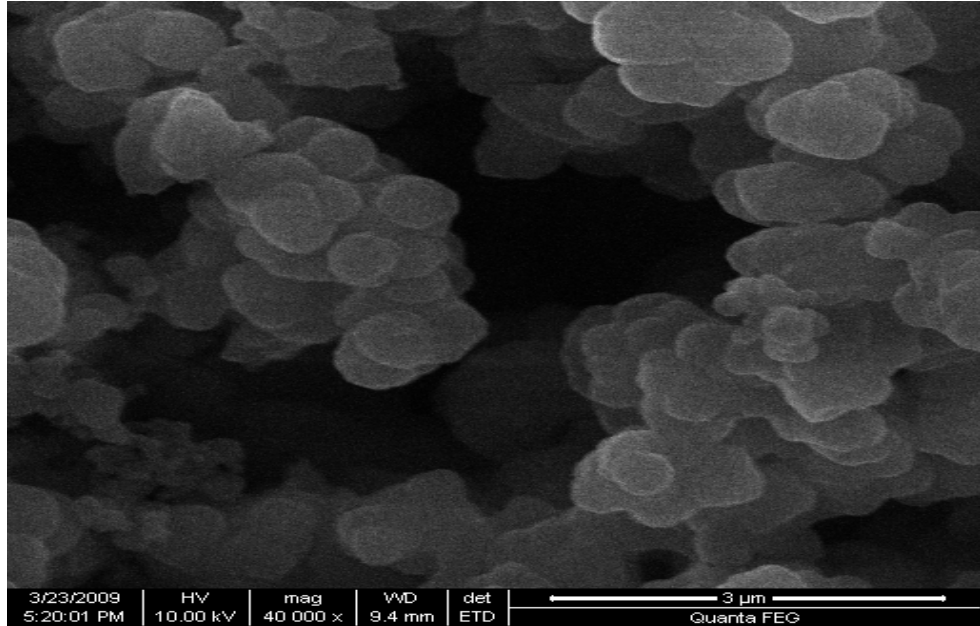
Çözücü derişimi, başlatıcı derişimi, monomer derişimi sabit tutularak 24.5 saat kimyasal ve 16 saat elektrokimyasal (2.5 V) polimerleşme ile 25°C sıcaklıkta elde edilen polimer örneklerinin (PTFMA) taramalı elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir (Şekil 3.25-28).



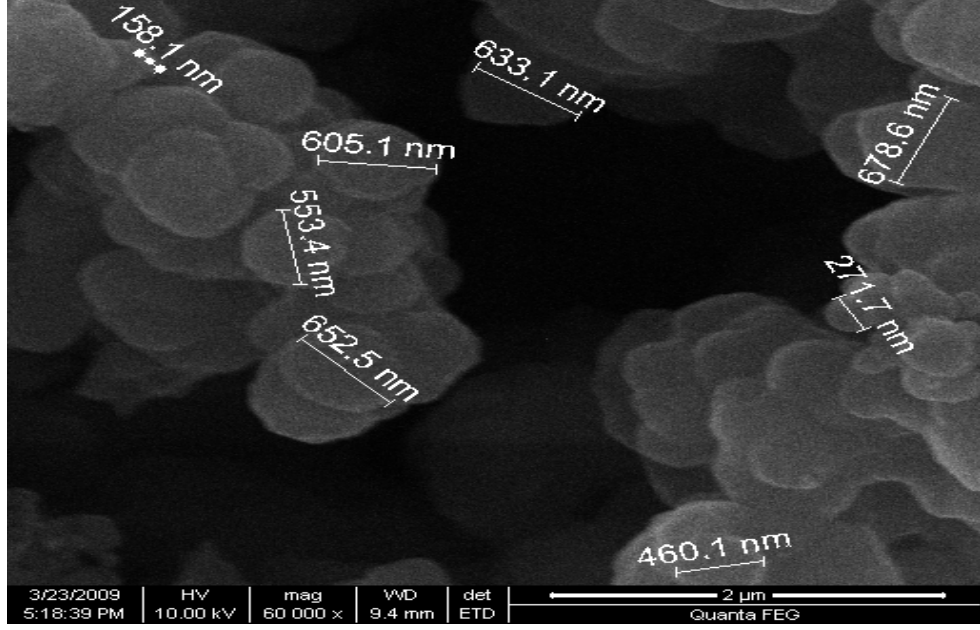
Şekil 3.25. 24.5 saat, 25°C sıcaklıkta kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA örneğinin 20 000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.26. 24.5 saat, 25°C sıcaklıkta kimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA örneğinin 30 000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.27. 16 saat, 25°C sıcaklıkta 2.5 V gerilimde elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA örneğinin 40 000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.28. 16 saat, 25°C sıcaklıkta 2.5 V gerilimde elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA örneğinin 60 000 defa büyütülmüş SEM görüntüsü

Yukarıda verilen şekillerden de görüldüğü gibi polimer zincirleri plakalar halinde rastgele kümelenmiş ve birbirlerinin üzerine yığılmışlardır. Yapılış yöntemi ne olursa olsun polimerlerin şekilleri ve büyüklükleri hemen hemen aynıdır.

3.10. Elementel Analiz

25°C sıcaklıkta, 2.5 V gerilim ile 10 saat elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen PTFMA örneği elementel olarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 3.13 verilmiştir. Monomerin hesaplanan yüzde bileşimi ile polimerin deneysel sonuçlardan elde edilen bileşiminin uyumluluk içinde olduğunu görülmüştür.

Monomer için sabit oranlar yasası uygulanarak yapılan hesaplamalar aşağıda gösterilmiştir.

$$\% C = [(9 \times 12.01) / 170.2] \times 100 = \% 63.50$$

$$\% H = [(14 \times 1.01) / 170.2] \times 100 = \% 8.30$$

$$\% O = [(3 \times 16.00) / 170.2] \times 100 = \% 28.20$$

Çizelge 3.13 Elemental analiz sonuçları

	C(%)	H(%)
Analiz	63.01	8.19
Teorik	63.50	8.30

4. SONUÇLAR

1. Tetrahidrofurfuril metakrilat, Ce(IV) varlığında sulu ortamda kimyasal ve elektrokimyasal olarak polimerleşmektedir.
2. Elektrokimyasal başlama ile elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüm değerleri kimyasal başlamaya göre daha fazladır.
3. Elektrokimyasal olarak başlatılan polimerleşmenin aktifleşme enerjisi 45.86 kJ/mol'dur.
4. Polimerleşmenin yüzde dönüşümüne; uygulanan gerilimin, Ce(IV) iyonunun, monomer, sülfürik asit derişiminin etkisi, belirli bir değere kadar artan sonra ya azalan ya da sabit kalan bir değer şeklindedir.
5. Büyük oranda polimerleşme sırasında tetrahidrofurfuril grupları polimerleşmeye katılmamaktadır. Polimerleşme vinilik bağın açılmasıyla olmaktadır.
6. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, yöntem ne olursa olsun (elektrokimyasal ya da kimyasal) 75°C civarındadır.
7. Polimerlerin yüksek sıcaklıklarda kırılması iki basamakta olmaktadır. 400°C'dan sonra polimerden hiçbir şey kalmamaktadır.
8. DV çalışması ile monomer ve Ce(IV) iyonu arasındaki tepkime takip edilebilmektedir.
9. Polimer, plakalar şeklinde kümelenmiş ve birbirleri üzerine yığılmışlardır.
10. Elementel analiz sonuçları, polimerin yinelenen birimlerinin monomerinki ile aynı olduğunu göstermiştir.
11. Polimerleşme mekanizması sayfa 16'da (1.43) metilmetakrilat için önerilen mekanizma ile aynı olabileceği, polimer yapısında sayfa 21'de (1.46) eşitliği ile verilen yapı ile benzer yapıda olabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. A.S. Saraç, Redox Polymerization, Prog. Polym. Sci, **24**, 1149, 1204 (1999).
2. H.H.G. Jellinek, Degradation of Vinyl Polymers. New York, Academic Pres (1955).
3. K.L. Berry, J.H. Peterson, J. Am Chem Soc, **73**, 5195 (1951).
4. S.R. Palit, Guha T. Polym Sci , A-1 ,877 (1963).
5. S.P. Manickam, V.C. Singh, K. Venketrao, N. Subbaratnam, Polymer, **20(7)**, 917(1979).
6. F. Haber, J. Weiss, R. Proc, Soc London Ser A, **147**, 333 (1934).
7. N.Uri, Chem Rev ,**50**, 375 (1952).
8. W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, Trans Faraday Soc, **47**, 462 (1951).
9. J.H. Baxendale, M.G. Evans, G.S. Park, Trans Faraday Soc, **42**, 155 (1946).
10. A. Akar, O. Galioglu, A.Göçmen, A.S. Saraç, J. Appl Polym Sci, **39**, 1967(1990)
11. O.Galioglu, A.B.Soydan, A.Akar, A.S.Saraç, Die Angew Makromol Chem, **19**, 214 (1994).
12. K. Saga, T. Shiono, H. Kim, J. Makromol. Chem., **194**, 3499-1504 (1993).
13. K.J. Chu, J.B.P. Soares, A. Penlidis, J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., **38**, 462-468 (2000).
14. M.C. Hang, C. Krug, J. Dupont, G.B. Galland, J.H.Z. Santos, T. Vozumi, T. Sana, K.J. Saga , Mol. Catal. A:Chem., **169**, 275-287 (2007).
15. Z.G. Xu, S. Chakravarti, W.H.J. Ray, Appl. Polym. Sci., **80**, 81-114 (2001).

16. J.C. Randall, J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys., **29**, 201-317 (1989).
17. G.B. Galland, R.F. Souza, R.S. Mauler, F.F. Nunes, Macromolecules, **32**, 1620-1625 (1999).
18. J.C.W. Chien, D.J. He, Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **29**, 1595-1601 (1991).
19. J.C.W. Chien, D.J. He, Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **29**, 1603-1607 (1991).
20. K.J. Chu, C.L.P. Shan, J.B.P. Soares, Penlidis A: Macromol. Chem. Phys., **200**, 2372-2376 (1999).
21. J.C.W. Chien, D.J. He, Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **29**, 1585-1593 (1991).
22. A.S. Saraç, C. Erbil, A.B.Soydan, J Appl. Poly. Sci.,**44**, 877-881 (1992).
23. B. Dinçer, S. Bayülken, A.S. Saraç, J Appl. Poly. Sci.,**63**, 1643-1648 (1997).
24. A.S. Saraç, Ö. Yavuz, E. Sezer, Journal of Applied Polymer Science,**72**, 861-869 (1999).
25. B. Ustamehmetoğlu, Z.İ. Diler, A.S. Saraç, International Journal of Polymer Anal. Charact, **7**, 263-272 (2002).
26. J. Lalitha, M. Santappa, Vignana Parishad Ausandhana Patrika, **4**, 139 (1961).
27. G. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen, J. Polym. Sci., **38**, 393 (1957).
28. K.R. Ahmed, L.V. Natarajan, Q. Anwaruddin, Macromol. Chem., **179**, 1193 (1978).
29. S.V. Subrammanian, M. Santappa, J. Polym. Sci., **A-1(6)**, 469 (1968).
30. S.R. Palit, R.S. Konar, J. Polym. Sci. PA, **2(4)**, 1731 (1964).
31. S.R. Palit, R.S. Konar, Makromol. Chem., **113**, 85 (1968).

32. C. Özeroğlu, O. Güney, A.S. Saraç, M.I. Mustafaev, *J Appl Polym. Sci.*, **60**, 759-765 (1996).
33. A.S. Saraç, Ş. Özkara, B. Ustamehmetoğlu, E. Sezer, *Journal of Macromolecular Science, Part A-Pure and Applied Chemistry* **40**, 2, 193-207 (2003).
34. A.S. Saraç, F.C. Cebeci, *International Journal of Polymeric Materials*, **53**, 763-776, (2004).
35. S.V. Subramanian, M. Santappa, *Journal of Polymer Science: Part A-1*, **6**, 493-504 (1968).
36. M.D. Fernandez, A. Pelayo, T.F. Otero, G.M. Guzman, *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition*, **23**, 79-83 (1985).
37. M.D. Fernandez, G.M. Guzman, M.N. Fernandez, G.M. Guzman, *J Polym Sci* **27**, 2427-2433 (1989).
38. M.D. Fernandez, T. Fernandez, M.J. Fernandez, G.M. Guzman, *J Polym Sci Chem Ed* **22**, 2729-2732 (1984).
39. M.D. Fernandez, M.J. Fernandez, G.M. Guzman, *Journal of Polymer Science*, **27**, 3439-3450 (1989).
40. A.S. Saraç, S. Özkara, B. Ustamehmetoğlu, G. Özgür, *Journal of Polymer Science, Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2319-2327 (1999).
41. L. Horner, E. Schwark, *Angew Chem* , **61**, 411 (1949).
42. L. Horner, E. Schwark, *Kunststoffe* , **39**, 292 (1949).
43. R.J. Orr, H.L. Williams, *Discuss Faraday Soc*, **14(170)**, 237 (1953).
44. Y. Nishikawa, T. Otsu, *Makromol Chem*, **128**, 276 (1969).
45. Y. Nishikawa, T. Otsu, S. Watanuma, *Makromol Chem*, **115**, 278 (1968).
46. E.M. Arnett, M.A. Mendelson, *J Am Chem Soc*, **84**, 3821-4 (1962).

47. M.M. Zafar, R. Mahmud, Die Makromolekulare Chemie, **175**,2627-2633 (1974).
48. M.M. Zafar, R.Mahmud, Die Makromolekulare Chemie, **175**,903-912 (1974).
49. A.P. Full, J.E. Puig, L.U. Gron, E.W. Kaler, J.R. Minter, T.H. Mourey, J.Texter Macromolecules, **25**,5157-5164(1992).
50. M. P. Patel, M. Braden, Biomaterials, **10**, 277 (1989).
51. N. Davidenko, D. Zaldivar, C. Peniche, R. Sastre, J.S. Roman Journal of Polymer Science, **34**, 2759-2766 (1966).
52. J. Lange, J. Rieumont, N.Davidenko, R. Sastre, Polymer ,**39**,12, 2537-2542, (1998).
53. A.A. Kavitha, A. Choudhury, N.K.Singha Macromol.Symp., **240**,232-237(2006).
54. E. Işır, Allil Metakrilatın Ce(IV) Varlığında Polimerleşmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2009.