

T.C.  
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALLİL METAKRİLATIN  $Ce(IV)$  VARLIĞINDA POLİMERLEŞMESİ

EDA IŞIR

NİSAN 2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

Savunma Tarihi  
...../...../.....

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

### ALLİL METAKRİLATIN Ce(IV) VARLIĞINDA POLİMERLEŞMESİ

IŞIR, Eda

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Nisan 2009, 69 sayfa

Allil metakrilat (AMA), Ce(IV) iyonu varlığında DMF'li ortamda, kimyasal ve elektrokimyasal olarak farklı deneysel koşullarda polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimerler genel organik çözücülerde çözünmemiştir. Elektrokimyasal başlamada elde edilen polimerlerin yüzde dönüşüm değerlerinin, kimyasal başlamaya göre daha fazla olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal başlamanın görünen aktifleşme enerjisi 31,6 kJ/mol olarak bulunmuştur. Polimerleşmeye gün ışığının ve ortamdaki oksijenin etkisi gözlemlenmiştir. Elde edilen polimerik ürünler FTIR, NMR, DSC, TGA-FTIR ile karakterize edilmiş, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınmıştır. Polimerleşme mekanizmasında Ce(IV) ve DMF'nin etkisini belirlemek için UV-Vis spektrofotometresi ve Dönüşümlü Voltametri (DV) çalışması yapılmıştır. Spektroskopik ve termal çalışmaların sonuçları, AMA polimerleşmesinin allil gruplarının açılmadığı ya da polimerleşmeye katılmadığını, polimerleşmenin vinilik bağın açılmasıyla olduğunu göstermiştir. Camsı geçiş sıcaklığı olası pişirme sıcaklığı ile çakıştığı için gözlemlenememiştir. TGA-FTIR çalışmaları sonucunda 2 basamaklı kırılma gözlenmiştir. Birinci basamakta allil gruplarının yapıdan kopması,

ikinci basamakta ise anhidrit oluşması ve anhidritin kırılmasıyla oluşan rastgele kırılma sonucunda elde edilen ürünler şeklindedir. UV-Vis ve DV çalışmalarında Ce(IV) varlığında DMF'nin monomer ile tepkimeye girdiği bulunmuştur. SEM çalışmaları polimerlerin plakalar halinde rastgele kümelenmiş olduklarını ve birbirlerinin üzerine yığıldıklarını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Allil Metakrilat, Elektrokimyasal Polimerleşme, Seryum(IV), Seryum Tuzu, Allil Polimerleşme

## ABSTRACT

POLYMERIZATION OF ALLYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF

Ce(IV)

IŞIR, Eda

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

April 2009, 69 pages

Allyl metacrylate has been polymerized chemically and electrochemically in the presence of Ce(IV) and DMF, under different conditions. The polymers obtained were not dissolved in common organic solvents. It was observed that, the percent conversions of polymers obtained by electrochemical initiation was more than the polymers obtained under chemical initiation. The apparent activation energy for electrochemical polymerization was 31,6 kJ/mol. It was found that daylight and the oxygen in the polymerization medium affects the polymerization. The polymers obtained were characterized by FTIR, NMR, DSC, TGA-FTIR and the pictures of the polymers were taken by SEM. To evaluate the polymerization mechanism, UV-Vis spectrophotometric and cyclic voltammetric (CV) study were performed. Spectrophotometric and thermal experiments showed that during polymerization, allyl groups were not opened and did not contribute for the polymerization, instead the polymerization proceeded by the opening of vinylic groups. Glass transition temperature (T<sub>g</sub>) has not been observed due to the probable curing temperature of the

polymers. Two stage degradation mechanism was observed by TGA-FTIR study . In the first stage allyl groups have eliminated from the structure and in the second stage, the formation of anhydride followed a random elimination of anhydride formed. The study of UV-Vis and CV showed that monomer reacted with DMF in the presence of Ce(IV), SEM pictures showed that the polymers accumulated as a random plates and concentrated on each other.

**Key Words:** Allyl Methacrylate, Electrochemical Polymerization, Cerium(IV), Cerric Salts, Allyl Polymerization

## 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 aldığım hocam Sayın Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e, DSC, TGA+FTIR, Katı <sup>13</sup>C-NMR çekimlerinde ve SEM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Sayın Dr. Selda KESKİN'e ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca her konuda olduğu gibi tezimi hazırlamam sırasında da yardım ve desteklerini esirgemeyen anneme, babama, ablama ve niőanlım Semih Kılıç'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Allil Metakrilat.....	1
1.2. Vinil Polimerleşmesi .....	2
1.3. Allil Polimerleşmesi.....	2
1.4. Redoks Polimerleşmesi .....	4
1.4.1. Sulu Ortamda Redoks Başlama .....	4
1.4.2. Redoks Başlamada Metal İyon Oksitleyiciler .....	5
1.4.2.1. Mangan(III) ve Mangan(IV).....	6
1.4.2.2. Demir(II ve III) .....	7
1.4.2.3. Kobalt(III) .....	7
1.4.2.4. Seryum(IV) .....	8
1.4.2.4.1. Seryum(IV) Sülfat Tuzları ve Yükseltgen .....	11
1.5. AMA'nın Polimerleşmesi.....	12
1.6. Çalışmanın Amacı .....	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
2.1. Kimyasallar.....	17
2.1.1. Çözücüler.....	17



2.1.2. Monomer.....	17
2.1.3. Başlatıcı (Ce(IV)).....	17
2.1.4. Elektrolit (NaClO <sub>4</sub> ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	17
2.2. Elektroliz Hücresi.....	18
2.3. FTIR Ölçümleri .....	18
2.4. DSC Ölçümleri.....	18
2.5. Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre Sistemi (TGA+FTIR) .....	18
2.6. UV-Vis Ölçümleri.....	19
2.7. Dönüşümlü Voltametri .....	19
2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	19
2.9. Katı <sup>13</sup> C-NMR .....	19
2.10. Elementel Analiz.....	19
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	20
3.1. Polimerleşme .....	20
3.1.1. Elektrokimyasal Polimerleşme.....	20
3.1.1.1. Gerilim Şiddetinin Etkisi .....	22
3.1.1.2. Başlatıcı Derişiminin Etkisi .....	24
3.1.1.3. Monomer Derişiminin Etkisi.....	25
3.1.1.4. Çözücüde Bulunan DMF Miktarının Etkisi .....	27
3.1.1.5. Çözücüde Bulunan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişiminin Etkisi .....	29
3.1.1.6. Sıcaklığın Etkisi.....	31
3.1.1.7. Elektroliz Hücresinin Etkisi .....	33
3.1.1.8. Işık ve Havanın Etkisi .....	35
3.1.1.9. Polarite Etkisi.....	37
3.1.1.10. Post Polimerleşme .....	38

3.1.2. Kimyasal Polimerleşme.....	39
3.1.3. FTIR Analizi .....	42
3.1.4. <sup>13</sup> C-NMR Çalışması .....	48
3.1.5. DSC Çalışması.....	51
3.1.6. Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre Sistemi .....	53
3.1.7. UV-Vis Sonuçları .....	57
3.1.8. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları.....	58
3.1.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	59
3.1.10. Elementel Analiz.....	61
3.1.11. Polimerleşme Mekanizması.....	62
4. SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR.....	64

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### ŞEKİL

3.1. Polimer % dönüşümüne gerilim şiddetinin etkisi .....	23
3.2. Polimer % dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisi .....	25
3.3. Polimer % dönüşümüne monomer derişiminin etkisi .....	26
3.4. Polimer % dönüşümüne çözücüde bulunan DMF miktarının etkisi .....	28
3.5. Polimer % dönüşümüne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişiminin etkisi.....	30
3.6. Polimerleşme % dönüşümüne sıcaklık etkisi .....	31
3.7. lnk-1/T grafiği.....	33
3.8. Hücre tipinin polimer % dönüşümüne etkisi.(a) Filtreli hücre (b) Filtresiz hücre.....	34
3.9. (a) Kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm (b) 2 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm.....	40
3.10. Filtresiz hücre ile gerçekleştirilen (a) Elektrokimyasal ve (b) Kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşümler .....	41
3.11. Monomerin (Allil metakrilat) FTIR spektrumu .....	42
3.12. 2,0 V gerilim uygulanarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu.....	43
3.13. 2,5 V gerilim uygulanarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu.....	44
3.14. 3 V gerilim uygulanarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu .....	44
3.15. 5,0x10 <sup>-3</sup> M başlatıcı derişimi kullanılarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu .....	46
3.16. 2,5x10 <sup>-3</sup> M başlatıcı derişimi kullanarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu .....	46

3.17. 4 saat elektroliz sonucunda elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu .....	47
3.18. 24 saat elektroliz sonucunda elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu .....	48
3.19. Monomerin (AMA) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	49
3.20. 40°C sıcaklık altında elde edilen PAMA'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	49
3.21. 25°C, 10 saat kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen ürünün DSC termogramı.....	52
3.22. 25°C, 10 saat, 2 V gerilim uygulanarak elde edilen ürünün DSC termogramı.....	52
3.23. 60°C, 1,5 saat, 2 V gerilim uygulanarak elde edilen ürünün DSC termogramı.....	53
3.24. Elektrolizle elde edilen PAMA'nın TGA Analiz sonucu.....	53
3.25. Elektrolizle elde edilen PAMA'nın 234°C'deki FTIR spektrumu .....	55
3.26. Elektrolizle elde edilen PAMA'nın 309°C'deki FTIR spektrumu .....	55
3.27. Elektrolizle elde edilen PAMA'nın 358°C'deki FTIR spektrumu .....	55
3.28. Elektrolizle elde edilen PAMA'nın 500°C'deki FTIR spektrumu .....	56
3.29. Allil metakrilatın UV-Vis ölçümleri .....	57
3.30. Allil metakrilatın asetonitril içerisindeki dönüşümlü voltamogramı .....	58
3.31. 1000 defa büyütülmüş polimer örneğinin SEM görüntüsü .....	59
3.32. 5000 defa büyütülmüş polimer örneğinin SEM görüntüsü .....	59
3.33. 42116 defa büyütülmüş polimer örneğinin SEM görüntüsü .....	60
3.34. 46090 defa büyütülmüş polimer örneğinin SEM görüntüsü .....	60
3.35. Elementel analiz.....	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### ÇİZELGE

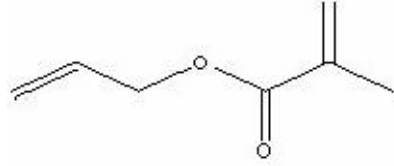
1.1. AMA'nın fiziksel özellikleri.....	1
3.1. Polimer % dönüşümüne gerilim şiddetinin etkisi.....	22
3.2. Polimer % dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisi.....	24
3.3. Polimer % dönüşümüne monomer derişiminin etkisi.....	26
3.4. Polimer % dönüşümüne çözücude bulunan DMF miktarının etkisi.....	27
3.5. Polimer % dönüşümüne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişiminin etkisi.....	29
3.6. Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k, değerleri.....	32
3.7. Elektroliz hücre tipinin % dönüşümüne etkisi.(a) Filtreli hücre (b) Filtresiz hücre.....	34
3.8. Işık etkisinin yüzde dönüşüme etkisi. Karanlıkta 40 watt ışık kaynağı altında, karanlıkta UV lambası altında ve karanlıkta .....	36
3.9. Polarite etkisinin yüzde dönüşüme etkisi. (a) 2 V gerilimde polarite beş dakikada bir değiştirildiğinde, (b) 2 V gerilimde polarite sabit tutularak.....	37
3.10. Post polimerleşmenin yüzde dönüşüme etkisi. (a) 4 saat elektroliz yapıldığında, (b) 4 saat elektroliz yapıp 24 saat bekletildiğinde, (c) 4 saat elektroliz yapıp 0,01M hidrokinon eklenip 24 saat bekletildiğinde .....	38
3.11. (a) Kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) 2V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm.....	39
3.12. Filtresiz hücre ile gerçekleştirilen (a) Elektrokimyasal ve (b) Kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşümler .....	41
3.13. AMA ve 40°C sıcaklık altında elde edilen PAMA'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu ..	50

3.14. Elementel analiz.....	61
-----------------------------	----

# GİRİŞ

## 1.1. Allil Metakrilat

Allil metakrilat, AMA, üzerinde vinilik ve allilik olmak üzere iki adet doymamış reaktif grup taşıyan difonksiyonel bir monomerdır.



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

**Çizelge 1.1** . AMA'nın fiziksel Özellikleri

Özellik	Değer
Normal Kaynama Noktası (°C)	140
Normal Donma Noktası (°C)	-65
Parlama Noktası (°C)	35
Yoğunluk, (20°C) (g/mL)	0.945

## 1.2. Vinil Polimerleşmesi

Vinil polimerleri vinil monomerlerinden ( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ) elde edilen polimerlerdir. Omurgalarındaki alken grubunun ( $\text{C}=\text{C}$ ) uygun yöntemlerle açılarak uzatılmış zincir haline ( $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ ) gelmesiyle oluşurlar. Günlük kullanımdaki PVC, PS, PE, PMMA vb. gibi bir çok plastik vinil monomerlerinden üretilen vinilik polimerlerdir.

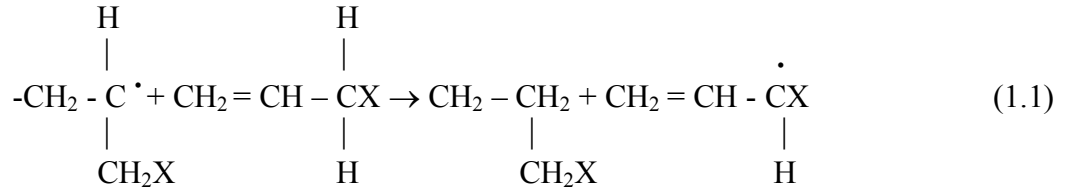
Vinil tipindeki monomerlerin katılma polimerleşmeleri zincir tepkimeleri ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine dönüşmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcısı, bir iyon (anyon ya da katyon) olabileceği gibi, eşleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör ya da başlatıcı denilen ve uygun koşullarda kararsız olan maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, vinil monomerlerinin çift bağı ile tepkimeye girerek monomere katılır ve yeniden eşleşmemiş elektronu bulunan bir radikal üretir. Çok kısa bir süre içerisinde ( birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire aktarılır. En sonunda iki serbest radikal birbirini ile tepkimeye girer ve polimer molekülü oluşur. Vinilik tipteki monomerlerin polimerleşme mekanizmaları değişik kaynaklarda çok detaylı bir şekilde verilmektedir<sup>(1-4)</sup>.

## 1.3 Allil Polimerleşmesi

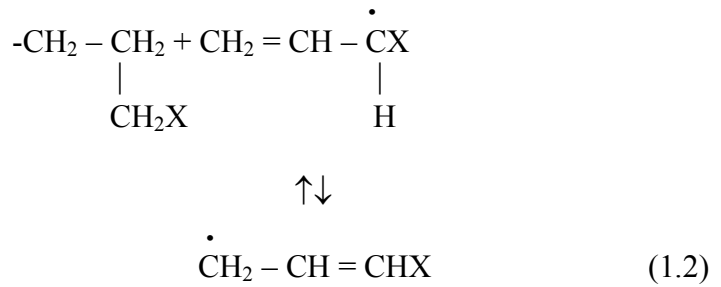
Vinil monomerlerinden elde edilen polimerlerin büyük molekül kütleli olmalarına karşın, allil bileşiklerinin ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$ ) polimerleşmesi ilginç bir durum gösterir ve genellikle de radikalik mekanizmayla oligomerleşmiş ürünler elde edilir. Polimerleşme süresince büyüme, zincir transferi ve önleme tepkimelerinin hepsi bir arada yürür. Polimerleşme derecesi çok düşüktür. Rezonans olanağı



bulunmayan zincir radikalının çok aktif bir radikal olacağı söylenebilir. Ancak monomer yapısındaki C-H bağının (çift bağa göre alfa konumundaki C-H bağı) bir hayli zayıf olması nedeni ile monomere zincir transferi yapılabilir<sup>(1)</sup>.



Bir başka deyişle vinilik ve allilik monomerler arasındaki temel fark, allilik monomerin çift bağa göre  $\alpha$ -pozisyonunda  $-\text{CH}_2$  grubu olmasıdır. Bunun yanında, aktif serbest radikalın monoallil monomerine saldırması ile  $\alpha$ - $\text{CH}_2$  grubundaki H kaybı ve oluşan radikalın rezonans stabilize olması sonucunda düşük aktiviteli allil radikale dönüşmesi de bir diğer farktır.



Yukarıda verilen allil radikalleri, rezonans nedeni ile oldukça kararlı bir radikal yapısı gösterdikleri için monomer katarak polimerleşmeye yol açmazlar ve dimoleküler birleşme ile aktifliklerini kaybederler. Bir anlamda parçalayıcı (degradatif) bir nitelik gösteren bu tür zincir transferi, normal büyüme tepkimesi ile yarışarak polimer zincirlerinin sadece birkaç monomer birimini yakalayarak

sonlanmasına yol açar. Buradaki olay bilinen zincir transferinden farksızdır, ancak meydana gelen radikal yeterince aktif olmadığı için yeni bir zincir oluşumuna yol açamaz. Aslında monomerin kendisi önleyici olmaktadır. Polimer zincirlerinin uzunluğu çoğalma ve sonlanma tepkimelerinin hız sabitlerinin oranına eşit olmalıdır.

#### **1.4. Redoks Polimerleşmesi**

Bütün serbest radikal zincir tepkimelerinde, tepkime ortamında 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 başlama 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 yada atomlardan alıcı moleküle elektron transferi ve bağ açılması ile redoks başlama. Bu tip başlamada genellikle ihmal edilebilecek büyüklükte geçen başlama süresinden sonra termal başlamaya göre daha düşük aktivasyon enerjisi (40-80 kJ/mol) gereklidir<sup>(5)</sup>.

##### **1.4.1. Sulu Ortamda Redoks Başlama**

Ferröz tuzları hidrojen peroksitli ortamda (Fenton çözeltisi), alkoller, eterler, esterler, aminler gibi bir çok organik bileşiğin oksitlenmesinde kullanılmıştır. Tepkime mekanizması hidrojen peroksit ile ferröz iyonu arasında, ferröz iyonundan perokside tek elektron transferiyle oksijen-oksijen bağının açılması sonucu oluşan hidroksil radikali ve hidroksil anyonu şeklindedir. Monomerin varlığında ise bütün hidroksil radikalleri polimerleşmeyi başlatacaktır<sup>(6-8)</sup>.

Başka bir başlama şekli ise persülfat varlığında olan başlamadır. Bu başlama şeklinde disülfidler ya da persülfatlar anyon ya da anyon radikallerine parçalanmakta, bazı durumlarda anyon radikallerinden oluşan radikaller bazı durumlarda ise anyon radikallerinin su ile tepkimesinden üretilmiş hidroksil radikalleri polimerleşme mekanizmasını başlatabilmektedir<sup>(9-12)</sup>.

Peroksomonosülfat (PMS,  $\text{HSO}_5^-$ ) su içinde çözünebilen bir başlatıcı olarak vinil polimerleşmesinde kullanılmıştır<sup>(13)</sup>. Başka bir çalışmada ise Co(II), akrilonitril polimerleşmesinde kullanılmıştır<sup>(14,15)</sup>. PMS'nin oksitlenme potansiyeli (1.82 V) Co(III) iyonundan bir miktar daha yüksektir, bu bakımdan Co(II), PMS'nin varlığında Co(III) iyonuna yükseltgenir. Co(III) iyonu ise son derece aktiftir ve hidroksil radikali üretmek üzere ortamdaki suyu oksitler. Polimerleşme ise oluşan hidroksit radikali üzerinden başlar<sup>(14)</sup>.

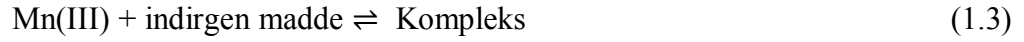
Peroksidifosfat varlığında ise  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{V}^{5+}$  gibi iyonlar (ve asit  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^-$ ) akrilonitril gibi monomeri polimerleştirmiştir. Mekanizma yine oluşan hidroksit radikali ya da asitin parçalanmasıyla oluşan bifosfat anyon radikalinin monomerle tepkimesi ve polimer oluşturması üzerindedir<sup>(16-19)</sup>.

#### **1.4.2. Redoks Başlamada Metal İyon Oksitleyiciler**

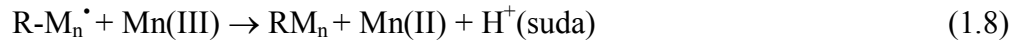
Alkoller, tiyoller, ketonlar, aldehitler, asitler, amin ve amitler gibi çok sayıda indirgen madde, oksitleyici metal iyonu varlığında serbest radikal polimerleşmesinde kullanılmıştır. Bu amaç için kullanılan iyonlar, Mn(III), Mn(VII), Ce(IV), V(V), Co(III), Cr(VI) ve Fe(III) dür.

### 1.4.2.1. Mangan(III) ve Mangan(II)

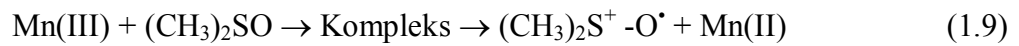
Vinil tipi monomerlerin polimerleşmesinde kullanılan Mn(III)-indirgen madde sistemlerinde genel mekanizma Mn(III) ve indirgen madde arasında kompleks oluşması ve bu kompleksin serbest radikal vermek üzere parçalanmasıdır.



Ve/veya



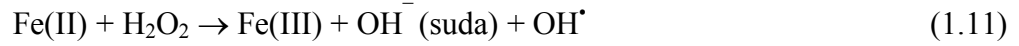
Mn(III) - DMSO kompleks sisteminde ise aşağıdaki denklemlerden de görülebileceği gibi polimerleşmeyi başlatan hidroksit radikalidir.



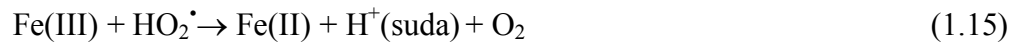
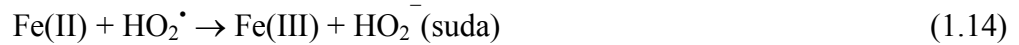
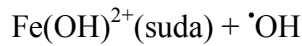
Akrilamit, akrilonitril, metakrilamit, metilmetakrilat, ve vinil asetat gibi monomerlerin polimerleşmesinde, reaktif Mn(III) iyonu monomer ve permanganat arasındaki tepkime ile oluşmakta, oluşan Mn(III) iyonları ise daha sonra indirgeyici madde varlığında aktif serbest radikalleri meydana getirmektedir. İndirgeyici madde olarak malik, tartarik, sitrik ve laktik asit kullanılmıştır<sup>(20-23)</sup>.

#### 1.4.2.2 Demir (II ve III)

Fenton kimyasalları vinil monomerlerinin selüloz, nişasta, vizkoz ve pamuk üzerine aşılama polimerizasyonunda redoks başlatıcısı olarak kullanılmıştır. Monomer varlığında ferröz iyonu ile hidrojen peroksit tepkimesinden açığa çıkan hidroksit radikali polimerleşmeyi başlatmaktadır<sup>(24-27)</sup>.



Veya

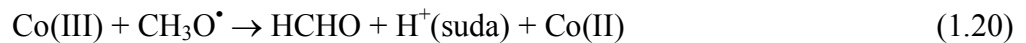
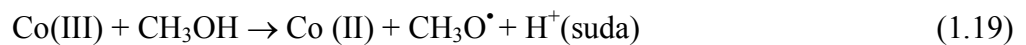
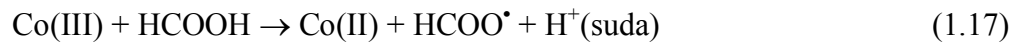


#### 1.4.2.3 Kobalt(III)

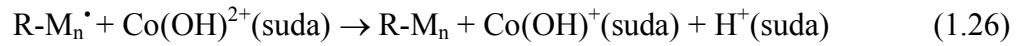
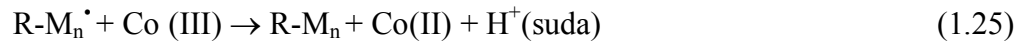
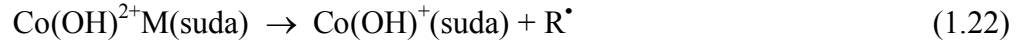
Kobalt(III) iyonu sulu çözeltilerde hidroksit anyonunu hidroksit radikaline yükseltgeyen çok kuvvetli bir oksitleyici ajandır.



Aynı zamanda organik kimyasalları da tek elektron transferi ile oksitler<sup>(28-30)</sup>.



Co(III) iyonu akrilamit, akrilonitril, metilmetakrilat ve metilakrilat polimerizasyonlarında da redoks başlatıcı olarak kullanılmıştır. Genel polimerleşme mekanizması aşağıdaki gibidir.

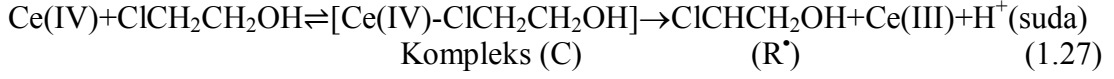


#### 1.4.2.4 Seryum (IV)

Seryum (IV) iyonu (seryum(IV) amonyum nitrat(CAN), seryum(IV) amonyum sülfat (CAS), seryum(IV) sülfat(CS) ve seryum(IV) perklorat olarak) bir çok organik kimyasalın oksidasyonunda kullanılmıştır. Seryum(IV) ile kullanılan indirgeyici ajanlar genelde alkoller, aldehytler, asit ve aminlerdir.

Seryum iyonu ortamın iyonik şiddetine ve pH değerine bağlı olarak sülfat, nitrat ve hidroksillerle (sulu çözeltilerde) kompleks oluşturmaktadır. Kendi başına<sup>(31)</sup> ya da alkollerle<sup>(32-38)</sup>, diollerle<sup>(39-41)</sup>, poliollerle<sup>(42)</sup>, aldehyt, keton ve aminlerle<sup>(43-45)</sup>, akrilamit, akrilonitril, metilmetakrilat gibi monomerlerin polimerizasyonlarında kullanılmıştır.

Alkollerin indirgeyici madde olarak kullanıldığındaki polimerleşme mekanizması aşağıda verildiği gibidir.



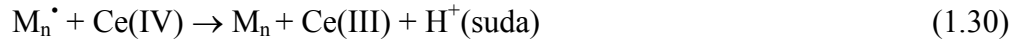
Başlama



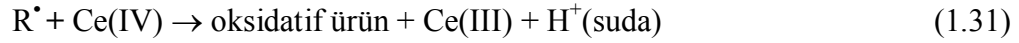
Büyüme



Sonlanma

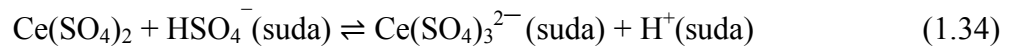
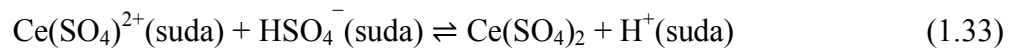


Oksidatif sonlanma

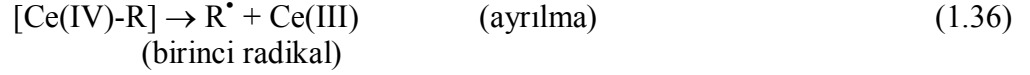


Serik iyonu, monomer ve kloroetanol derişiminin artması polimerin molekül kütesinin artmasına sebep olduğu gösterilmiştir.

İndirgeyici madde olarak asit kullanıldığında ise asit derişiminin son derece önemli olduğu gösterilmiştir.



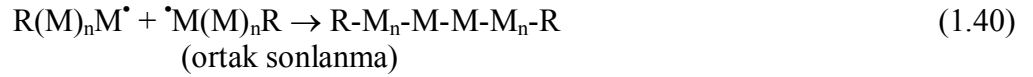
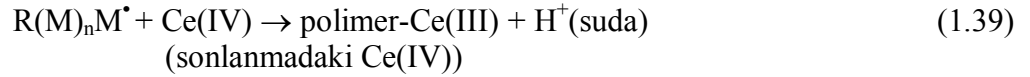
Seryum(IV) karboksilik asit<sup>(46,47)</sup>, hidroksikarboksilik asit<sup>(46-48)</sup>, aminoasit<sup>(48,49)</sup> ve poliaminokarboksilik asit<sup>(50-52)</sup> varlığında çalışılmıştır. Serbest radikallerin üretildiği, tepkime mekanizması aşağıda verilmiştir.



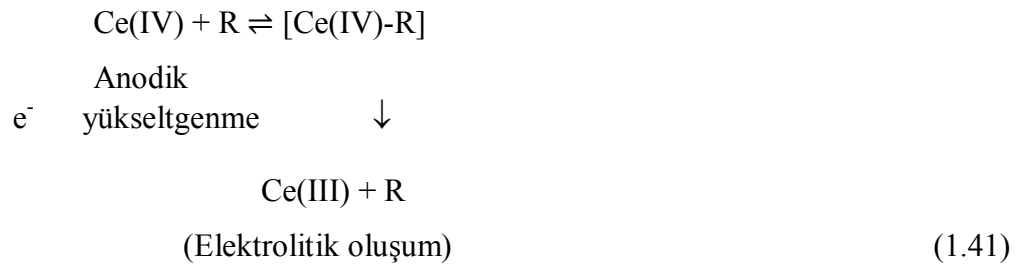
Başlama



Büyüme



Farklı elektrot sistemleri kullanarak (C, Ag, Cr/Ni, Pb, Pt gibi) Ce(IV) iyonu polimerleşme sırasında üretilmiş ve değişik monomerler bu yolla polimerleştirilmiştir. Ce(IV) + indirgeyici madde redoks sisteminde elektro üretim aşağıdaki gibidir. Elektrolitik yöntemde sonlanma yöntemi polimerik radikallerin birleşmesi ya da anodik sonlanmadır. Ayrıca elektrot tipinin polimer dönüşümüne etkisi ihmal edilebilecek boyuttadır.





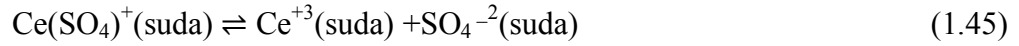
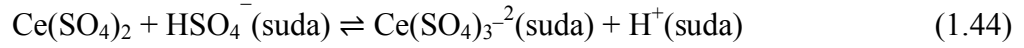
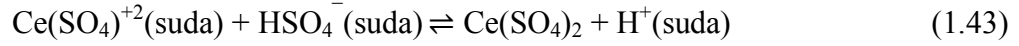
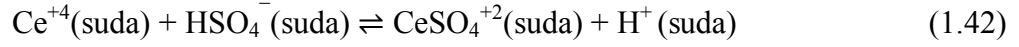
#### 1.4.2.4.1 Seryum(IV) Sülfat Tuzları ve Yükseltgen

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

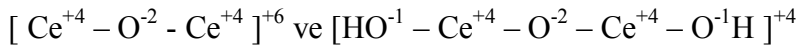
Seryum(IV) metal iyonu yükseltgen metaller arasında en büyük yükseltgenme potansiyeline sahip elementlerden biridir. Seryum(IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ortamda bulunan liganda ve ligandın derişimine bağlı olarak değişir. Örneğın 1.0 M sülfürık asitli çözeltilde  $E=1,44$  V , 1 M hidroklorık asitli çözeltilde  $E=1,28$  V, 1 M nitrik asitli çözeltilde  $E=1,61$  V, aynı molaritedeki perklorık asitli çözeltilde ise  $E=1,7$  V ölçülmüştür<sup>(53)</sup>.

Seryum(IV) ve seryum(III) çifti asidik çözeltilerde nötrale olur ve nötralizasyon esnasında seryum(IV) bazık tuzları halinde çöker. Seryum(IV) sülfat tuzlarının çözeltileri sarı renklidir. Seryum(IV) tuzları derişik sülfürık asit çözeltilinde daha koyu renkli bir çözeltil verir. Sülfürık asit derişimi arttıkça çözeltilin rengi sarıdan turuncuya doğru bir değişim gösterir. Seryum(IV) tuzlarının nötral sudaki çözeltilinin rengi ise kuvvetli yükseltgeyici gücünden dolayı sarı renkten açık yeşil-sarı renge dönüşür. Seryum(IV) sülfat tuzunun sıcak ortamda dönüşüm noktası indikatöre gerek kalmadan tespit edilebilir. Seryum(IV) tuzları sülfürık asit çözeltilinde  $(CeSO_4)^{+2}$ ,  $Ce^{+4}(SO_4)_2^{-2}$  ve  $Ce(SO_4)_3^{-2}$  komplekslerini verir. Bisülfat ayrışması ve dengesi için aşağıdaki tepkimelerin varlığında sülfürık asit

içindeki standart potansiyeli ( $E_0$ )= -1,74 V olarak hesaplanmıştır. Bu tepkimeler organik maddelerin yükseltgenmesinin açıklanmasında da önemlidir.

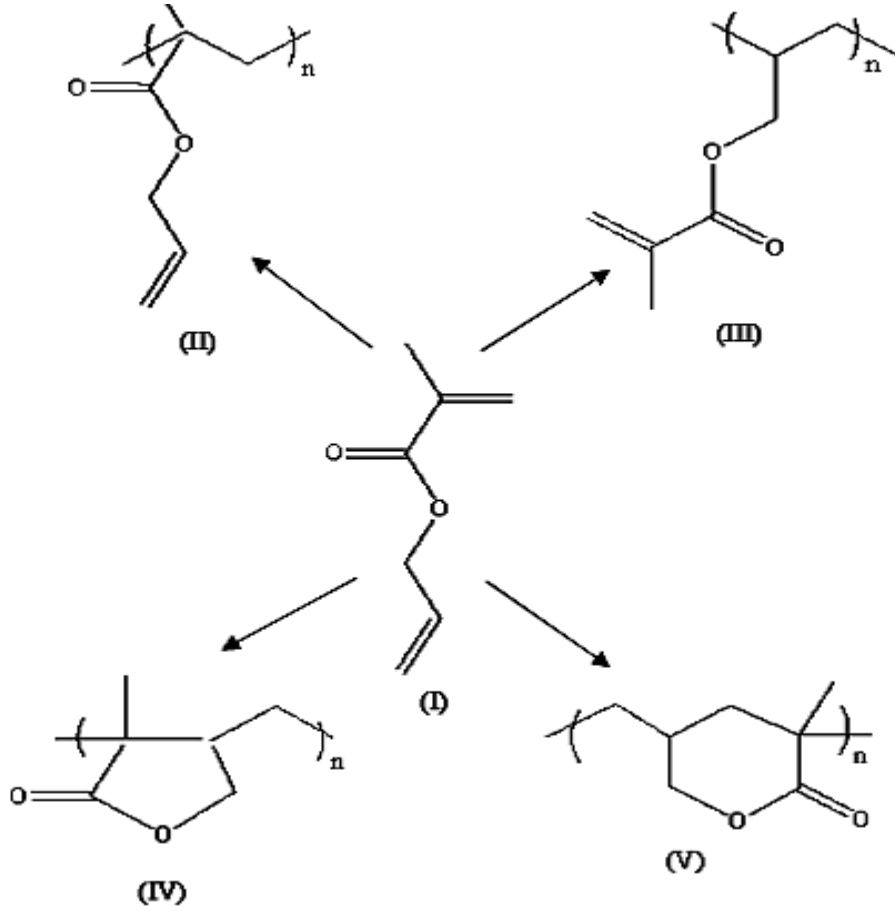


Seryum tuzları perklorik asitli ortamda ise  $[\text{Ce}^{+4}(\text{OH})_3]^{+1}$  ve  $[\text{Ce}^{+4}(\text{OH})_2]^{+2}$  hidroliz ürünleri ve Ce(IV) iyonu halinde bulunur. Polimerizasyon çözeltisinin içinde Ce (IV) derişimi yüksek olursa seryum (IV) iki şekilde dimer oluşturabilir.



### 1.5 AMA'nın Polimerleşmesi

Allil Metakrilat (AMA), farklı reaktivitedeki vinil ve allil grupları bulunan, difonksiyonel bir 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 (Eşitlik 1.47).



(1.47)

AMA ile ilk polimerleşme çalışmaları günümüzden 60 yıl evveline kadar gitmektedir ve o günlerden bu günlere AMA çok farklı teknikler ile polimerleştirilmiştir. Anyonik polimerleşme çalışmalarında doğrusal ve genel organik çözücülerde çözünebilir polimerler elde edilmiştir<sup>(54,55)</sup>. Zhang ve arkadaşları<sup>(56)</sup>, AMA'nın polimerleşmesi çalışmalarında farklı sıcaklıklarda anyonik başlatıcılar kullanmışlar, monomerdeki vinil grubunun açılmasıyla ilerleyen ve mol kütlesinin  $10^4$  civarında olduğu ürünler elde etmişlerdir. Literatürdeki AMA polimerleşme çalışmalarının çok büyük bir kısmı radikalik başlatıcılarla yapılan ve çoğu zaman çözünmeyen polimerlerin elde edildiği, jelleşmenin görüldüğü çalışmalardır<sup>(56-63)</sup>. Çözelti polimerleşmesi yöntemi ile doğrusal ve çözünebilir ürünlerin elde edildiği de görülmüştür<sup>(57)</sup>. Matsumoto ve arkadaşları<sup>(59,61-63)</sup> serbest

radikal polimerleşmesinin, genellikle çapraz bağlı ve/veya halkalaşmanın olduğu lakton tipi ve sonuçta da çözünmenin olmadığı yapılar (Eşitlik 1.47'de IV-V) verdiğini ileri sürmüşlerdir. Halkalaşmanın olmadığı daha sonraları Mennicken ve arkadaşları<sup>(64)</sup> tarafından gösterilmiş, çözünme probleminin allil gruplarının polimerleşmeye katılmasıyla zincirlerin birbirine bağlanarak oluşan çapraz bağlanmadan kaynaklandığını rapor etmişlerdir. ATRP yöntemi ile molekül kütlesi kontrol edilebilen ve ürünlerin genel organik çözücülerde çözüldüğü polimerler elde edilmiştir<sup>(65,66)</sup>. AMA'nın bir çok monomerle birlikte kopolimerleşme çalışması yapılmış diğer akrilat tipindeki monomerlerle birlikte reaktivlik oranları kıyaslanmıştır. Kopolimerlerin çoğunda allilik gruplarının polimerleşmeye katılmadığı doğrusal polimerler elde edilmiştir<sup>(64,67)</sup>. Ayrıca AMA iyonlaştırıcı radyasyon ile polimerleştirilmiş doğrusal yapıda polimer elde edilmiş ve termal davranış detaylandırılmıştır<sup>(68)</sup>. Vardareli T. ve Usanmaz A. bu çalışmalarında AMA'yı çözelti içinde vakum altında, atmosferik koşullarda gamma ışınması ile ve ATRP yöntemi ile polimerleştirmişler, oksijenli ortamdaki dönüşüm eğrilerinin S-tipinde olduğunu ve her şekilde de %100'lere varan dönüşüm eğrileri elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca PAMA'nın çözünmemesinin sebebinin polimerleşme sırasında açılan allil bağlarından kaynaklanan çapraz bağlanma olmadığını, fakat polimerin yüksek molekül kütlesinden kaynaklandığını, dönüşümün çok yüksek olduğu sistemlerde bile yapıdaki allil gruplarının hemen hemen hepsinin açılmadan durduğunu (%1-2 açılmış) gözlemlemişlerdir. Aynı araştırmacıların başka bir çalışmalarında ise AMA, CCl<sub>4</sub> içinde  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutironitril ile farklı sıcaklıklarda polimerleştirilmiş, yine aynı şekilde allil yan gruplarının polimerleşmenin sonunda açılmadan kaldığı, spektroskopik çalışmalar sonunda siklopolimerleşmenin olmadığı fakat polimerleşmenin başlarında

çözünebilen polimer elde ettiklerini, ışık saçılması yöntemiyle de moleköl kütlesinin  $1.1 \times 10^6$  g/mol olduğunu rapor etmişlerdir<sup>(71)</sup>.

Serik tuzlarının yada serik tuzu-indirgen madde sistemlerinin sulu asidik çözeltilerinin vinil polimerleşmesinde başlatıcı olarak kullanıldığı uzun bir süredir bilinmektedir. Serik tuzu ile birlikte kullanılan maddeler genellikle alkol, glikol, aldehit, keton ya da karboksilik asitlerdir. Oksitlenme-indirgenme tepkimesi serröz iyonu (Ce(III)) ile vinil polimerleşmesini başlatacak radikali üretecek kimyasal arasında geçmektedir. Serik tuzları kullanılarak akrilamit, akrilonitril gibi monomerler, nişasta, selüloz ya da ketonik reçinelere aşılantmıştır<sup>(57,69,70)</sup>. Saraç ve arkadaşları<sup>(72-82)</sup> metil metakrilatı, akrilamiti, akrilonitrili ve benzer vinilik monomerleri serik tuzlarının katalitik varlığında üretilen radikallerle polimerleştirmişler, deneysel parametrelerin polimerleşmeye etkilerini göstermişler ve mekanistik yolları ayrıntılı bir şekilde rapor etmişlerdir.

## 1.6 Çalışmanın Amacı

Literatürde AMA'nın farklı başlatıcılar kullanılarak homopolimerleşme ya da kopolimerleşme çalışmaları yapılmıştır. Sadece bir çalışmada canlı anyonik polimerleşme yapılmıştır. Çalışmaların çok büyük bir kısmı ATRP de dahil olmak üzere AIBN gibi yüksek sıcaklıklarda bozulan başlatıcılarla başlatılan polimerleşme çalışmaları ya da  $\gamma$ -ışınlarının kullanıldığı çalışmalardır. Bu çalışmanın amacı AMA'yı yüksek sıcaklıklara çıkmadan, oda sıcaklığında kolay polimerleştirmek, yüksek verim ve çözünebilen polimerler üretmektir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kimyasallar

#### 2.1.1. Çözücüler

DMF (dimetilformamid),  $H_2SO_4$  (sülfürik asit), Merck firmasından sağlanmıştır. Bunun yanında polimerleşme çalışmalarında kullanılan  $H_2O$  (su), iki kez distile edilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında ise çözücü olarak kullanılan asetonitril, Merck firmasından sağlanmış ve distile edilip kullanılmıştır.

#### 2.1.2. Monomer

%98 saflıktaki Allil metakrilat, AMA, Fluka firmasından alınmış ve vakum altında saflaştırılarak kullanılmıştır.

#### 2.1.3. Başlatıcı ( Ce(IV) )

Allil metakrilatın polimerleşmesinde başlatıcı olarak  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , DV (Dönüşümlü voltametri) ve UV ölçümlerinde ise başlatıcı olarak  $(NH_4)_2.Ce(NO_3)_6$  kullanılmıştır. Kimyasallar Merck firmasından sağlanmıştır. Kimyasallar alındıkları gibi kullanılmıştır.

#### 2.1.4. Elektrolit ( $NaClO_4$ ve $H_2SO_4$ )

Allil metakrilatın polimerleşme çalışmalarında elektrolit olarak  $H_2SO_4$ , dönüşümlü voltametri çalışmalarında ise elektrolit olarak yüksek sıcaklıkta kurutulmuş  $NaClO_4$  kullanılmıştır. Kimyasal Merck firmasından sağlanmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

## **2.2. Elektroliz Hücresi**

AMA'nın sabit gerilim elektrolizleri H tipi elektroliz hücresinde atmosfere açık olarak gerçekleştirilmiştir. Anot ve katot bölmeleri bir cam filtre ile ayrılmıştır. Yaklaşık 25 ml hacminde olan bu hücrenin anot ve katot bölmelerinde karşıt ve çalışma elektrodu olarak 1 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip Pt levha kullanılmıştır.

Sabit gerilimde elektrolizler yapılmadan önce H tipi hücre sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilmiş, termal dengeye ulaşması beklenmiş ve polimerleşme bu şekilde başlatılmıştır.

## **2.3. FTIR Ölçümleri**

Poliallil metakrilat, PAMA ve Allil metakrilat, AMA, KBr ile disk şeklinde pelet olarak hazırlanmış, FTIR spektrumları Jasco, FT-IR-480 Plus modeli FT-IR spektrofotometresi ile alınmıştır.

## **2.4. DSC Ölçümleri**

Poliallil metakrilatın değişik şartlarda elde edilmiş örnekleriyle, Perkin Elmer Diamond DSC marka cihazla DSC ölçümleri yapılmıştır. Termogramlar, 25°C–400°C arasında ısıtma hızı 10 °C/dak olacak şekilde alınmıştır.

## **2.5. Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre Sistemi (TGA+FTIR)**

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



## **2.6. UV-Vis Ölçümleri**

UV ölçümleri SHIMADZU UV-1800 model UV-Vis spektrofotometresi ile yapılmıştır. DMF, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AMA, Ce(IV)'den oluşan çözelti kuvars UV hücresine konulmuş ve 200-1100 nm aralığında farklı zamanlarda çözeltinin absorbans değerleri ölçülmüştür.

## **2.7. Dönüşümlü Voltametri**

Dönüşümlü Voltametri, DV, ölçümleri oda sıcaklığında çalışma ve karşıt elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak Ag elektrotu içeren 7 ml hacmindeki DV hücresinde, 0,5-1,5 V gerilim aralığında, 200 mV/s tarama hızında, Gamry Reference 600 marka Potensioatad/Galvanostad/ZRA cihazıyla Gamry Echem Analyst yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

## **2.8. 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.

## **2.9. Katı C-NMR**

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

## **2.10. Elementel Analiz**

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

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. Polimerleşme

Polimerleşme çalışmaları kimyasal ve elektrokimyasal olarak farklı iki ayrı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. İlk çalışmalarda H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ce(IV) iyonları bulunan çözelti hazırlanmış çözeltilere AMA eklenerek kimyasal olarak polimerleşmesi çalışılmıştır. Fakat hazırlanan çözeltilerde AMA çözünmemiş ve polimer elde edilmemiştir. Bunun üzerine, monomerin çözündüğü aynı zamanda Ce(IV) iyon- indirgeyici ajan sistemlerinde kullanılan maddeler araştırılmış ve DMF seçilmiştir. DMF'li sistemde hem monomer çözünmüş hem de DMF'nin yükseltgenmesiyle oluşan serbest radikaller polimerleşmeyi başlatması sağlanmıştır. Dolayısıyla her iki yöntemde de (kimyasal ya da elektrokimyasal) daha önceden hazırlanmış DMF, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%78 DMF, %19 0,57M H<sub>2</sub>O ve %3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) çözeltilisine, başlatıcı olarak Ce(IV) çözeltisi ve son olarak da monomer (AMA) eklenerek polimerleşme gerçekleştirilmiştir.

##### 3.1.1. Elektrokimyasal Polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmaları, yukarıda verildiği şekilde hazırlanan çözeltilere sabit gerilim (2V) 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 arasına sabit gerilim uygulanmıştır. Hesaplanan miktarlarda alınan monomer ve başlatıcı, çözücü (DMF-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) içinde çözülmüş ve termal dengeye gelmesi için sabit sıcaklık su banyosunda bir süre bekletilmiştir. Termal dengeye geldikten sonra aynı banyonun içinde bulunan H tipi hücre içine konulmuş ve gerilim

uygulanmıştır. Elektroliz hücresine uygulanan gerilim (2V) 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.

Elektroliz tamamlandıktan sonra doğru akım kaynağı kapatılmış, elektrotlar çıkarılmış, anot ve katot çözeltileri ayrı ayrı beherlere alınmıştır. Katot tarafında elde edilen çözelti + polimer üzerine çöktürücü olarak distillenmiş metanol ilave edilmiş ve en az bir gün süreyle buzdolabında (+5°C'de) bekletilmiştir. Metanol içinde çöken madde önceden tartımı alınmış Goach krozeden süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Elde edilen beyaz polimerik maddenin % dönüşüm hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır.

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

Elde edilen polimerik maddenin % dönüşümüne (kütlece) aşağıdaki parametrelerin etkisi incelenmiştir.

- Gerilim şiddetinin etkisi
- Başlatıcı derişiminin etkisi
- Monomer derişiminin etkisi
- Çözücüde bulunan DMF derişiminin etkisi

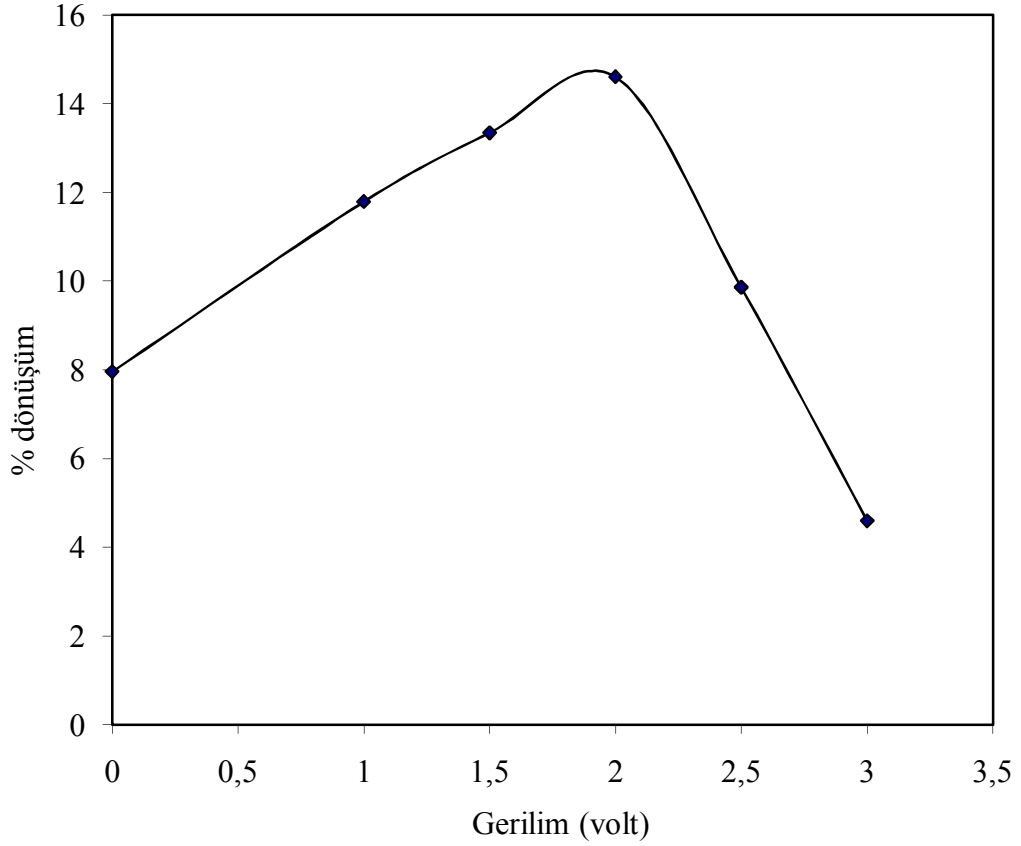
- Çözücüde bulunan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin etkisi
- Sıcaklığın etkisi
- Elektroliz hücresinin etkisi
- Işık etkisi
- N<sub>2</sub>(g) etkisi
- Polarite etkisi
- Post polimerleşme varlığı

### 3.1.1.1. Gerilim Şiddetinin Etkisi

Uygulanan gerilimin dönüşüme etkisini görmek için, iki elektrot arasına farklı gerilim şiddetleri (0 V, 1 V , 1,5 V , 2 V , 2,5 V , 3 V ) uygulanmıştır. Uygulamalar sırasında diğer bütün parametreler sabit tutulmuştur (çözücü derişimi, başlatıcı derişimi, monomer derişimi, sıcaklık ve zaman). 1 V, 1,5 V, 2 V değerlerinde gerilim arttıkça dönüşüm artmış, 2,5 V, 3 V değerlerinde ise gerilim arttıkça dönüşüm azalmıştır. (Çizelge 3.1) ve ( Şekil 3.1. )

**Çizelge 3.1.** Polimer % dönüşümüne gerilim şiddetinin etkisi

Volt	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
%Dönüşüm (Kütlece)	7,96	11,79	13,34	14,60	9,86	4,60



**Şekil 3.1.** Polimer % dönüşümüne gerilim şiddetinin etkisi

Grafikte de görüldüğü gibi gerilimin hiç uygulanmadığı durumda bile ortamdaki monomerden %8 dönüşüm değerinde polimer elde edilmiştir. Bu sonuç, bize aynı şartlar altında monomerin kimyasal olarak da polimerleşebileceğini göstermiştir. Uygulanan gerilimin artmasıyla ortamda oluşan aktif merkezlerin sayısı, dolayısıyla da % dönüşümün arttığı görülmüş ve 2,0 volt değerinde maksimum dönüşüm sağlanmıştır. Uygulanan gerilimin 2,0 volt'u aştığı durumlarda ise % dönüşüm değerlerinde azalma görülmüştür. Bu düşmenin sebebinin yüksek gerilim değerlerinde oluşan yan tepkimeler olduğu düşünülmektedir<sup>(83)</sup>. Sonuç olarak çalışmaların bundan sonraki kısımlarında uygulanan gerilim 2,0 volt değerinde sabit tutulmuştur.

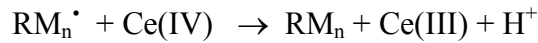
### 3.1.1.2. Başlatıcı Derişiminin Etkisi

Çalışmalarda başlatıcı olarak  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  kullanılmıştır. Başlatıcı derişiminin yüzde dönüşümüne etkisini incelemek için altı ayrı derişimde (0,0025M, 0,005 M, 0,01 M, 0,02 M, 0,04 M, 0,08 M)  $Ce(IV)$  iyon çözeltileri hazırlanmış diğer deneysel parametreler değiştirilmeden  $Ce(IV)$  iyonlarının % dönüşüme etkisi incelenmiştir (çözücü derişimi, monomer derişimi, sıcaklık, gerilim ve zaman sabit tutulmuştur). Deneylein sonuçları 0,02M  $Ce(IV)$  iyon derişiminde maksimum dönüşümün elde edildiğini göstermiştir. (Çizelge 3.2)

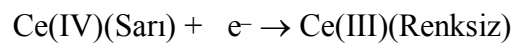
**Çizelge 3.2.** Polimer % dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisi

$M_{Ce(IV)}$	0	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200	0,0400	0,0800
% dönüşüm	0	7,47	9,86	14,56	29,40	24,58	24,14

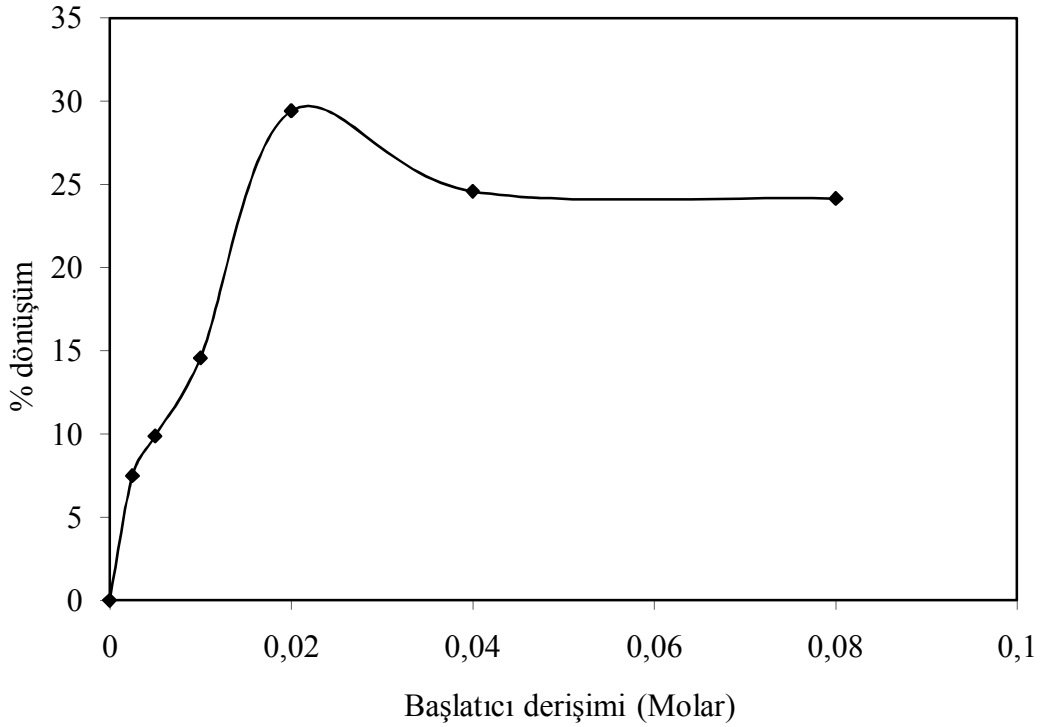
Şekil 3.2'den de görüldüğü gibi çözeltili içinde  $Ce(IV)$  iyonlarının artması % dönüşümü belli bir noktaya kadar arttırmıştır.  $Ce(IV)$  iyon derişiminin bu maksimum dönüşüm değerini elde ettikten sonra daha da arttırılması ise % dönüşümde bir miktar azalmaya ve sonrasında hemen hemen aynı değerde kalmasına sebep olmuştur. Bunun sebebi ise ortamdaki polimerleşen serbest radikallerin muhtemel  $Ce(IV)$  iyonu ile olan tepkimesidir<sup>(83)</sup>.



Başlangıçta çözeltilinin renginin sarı olmasına sebep olan  $Ce(IV)$  iyonlarının zamanla  $Ce(III)$  iyonuna dönüşmesi ise çözeltilinin 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 % dönüşüm değerinin artmasına sebep olduğunu açıklamaya yardımcı olmuştur.



**Şekil 3.2.** Polimer % dönüşümüne başlatıcı derişiminin etkisi

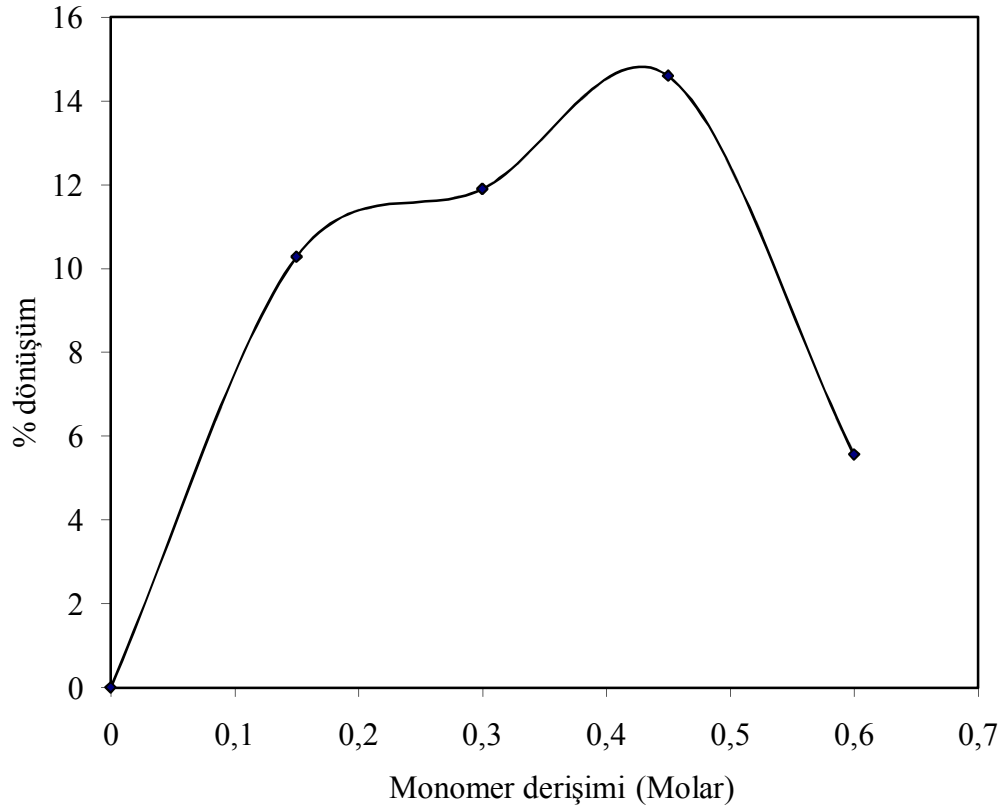
### 3.1.1.3. Monomer Derişiminin Etkisi

Sabit gerilim ve sıcaklık altında yürütülen elektroliz çalışmaları dört farklı monomer derişimi için incelenmiş ve monomer derişimlerinin polimer % dönüşümüne etkisi çalışılmıştır. 25°C sıcaklıkta uygulanan gerilimin 2,0 volt olduğu, DMF-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi 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 . Deneyler sırasında çözücü derişimi, başlatıcı derişimi (0,005 M), gerilim (2 V), sıcaklık (25°C), zaman (4 saat) sabit tutulmuştur.

**Çizelge 3.3.** Polimer % dönüşümüne monomer derişiminin etkisi

$M_{AMA}$	0,15	0,30	0,45	0,60
%Dönüşüm	10,28	11,90	14,60	5,56



**Şekil 3.3.** Polimer % dönüşümüne monomer derişiminin etkisi

Şekil 3.3'ten de görüldüğü gibi 0,45 M AMA derişimine kadar monomer derişimi arttıkça dönüşüm artmış, 0,6 M AMA derişiminde ise dönüşüm azalmıştır. Maksimum dönüşüm 0,45 M AMA derişiminde elde edilmiştir.



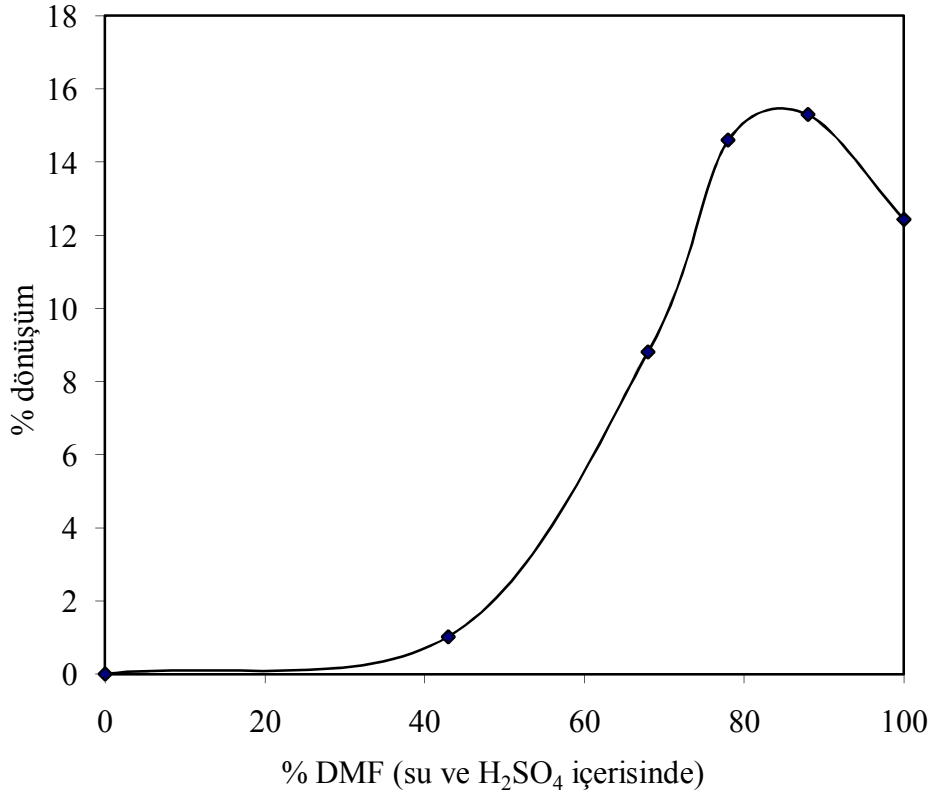
Monomer derişiminin arttırılmasının % dönüşüme etkisi literatürde de aynı sistemler için çalışılmış ve hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir<sup>(84)</sup>. Monomer derişimin artmasıyla % dönüşümün düşmesine çok sayıda radikalın elektrot yüzeyinde adsorbe olması sonucu radikallerin birleşerek polimere dönüşme hızlarının azalması ile açıklanmıştır.

#### 3.1.1.4. Çözücüde Bulunan DMF Miktarının Etkisi

Sabit gerilimde yürütülen elektroliz çalışmalarında kullanılan DMF etkisini gözlemek için DMF miktarı değiştirilerek beş ayrı değerde (%43, %68, %78, %88, %100) % dönüşüme etkisi incelenmiştir. İncelemeler sonucunda su içerisinde bulunan DMF miktarı arttıkça dönüşümün arttığı ancak %100 DMF kullanıldığında dönüşümün azaldığı gözlenmiştir. Bu deneyler sırasında başlatıcı derişimi (0,005 M), monomer derişimi (0,45 M), sıcaklık (25°C), zaman (4 saat) ve gerilim (2,0 V) sabit tutulmuştur.

**Çizelge 3.4.** Polimer % dönüşümüne çözücüde bulunan DMF miktarının etkisi

Su içindeki %DMF	43	68	78	88	100
% dönüşüm	1,02	8,81	14,60	15,30	12,44



**Şekil 3.4.** Polimer % dönüşümüne çözücüde bulunan DMF miktarının etkisi

AMA'nın su içindeki çözünürlüğü sınırlıdır. Fakat çözücü sistemi olarak DMF/su karışımı kullanıldığında, AMA karışım içinde tam olarak çözünmektedir. Çözücü olarak sadece su kullanıldığında monomer su içinde çözünmediğinden, yoğunluğu da sudan düşük olduğundan suyun üzerinde yağmsı bir tabaka olarak kalmakta ve polimerleşme görülmemektedir. Çalışmalar sırasında DMF miktarının su içerisinde azaldığında çözeltilerde monomerin çözücüye tam olarak karışmadığı ve DMF yüzdesinin azalmasıyla da % dönüşümün azaldığı görülmüştür. Saraç ve arkadaşları metil metakrilatı Ce(IV) kullanarak polimerleştirme çalışmalarında çözücü olarak su kullanmışlar ve metil metakrilatın su içindeki sınırlı çözünürlüğü ile polimer elde edememişlerdir. DMF/su karışımını kullandıklarında ise DMF/su karışımındaki DMF yüzdesinin artması % dönüşümde artma gözlemlemişler ve bu

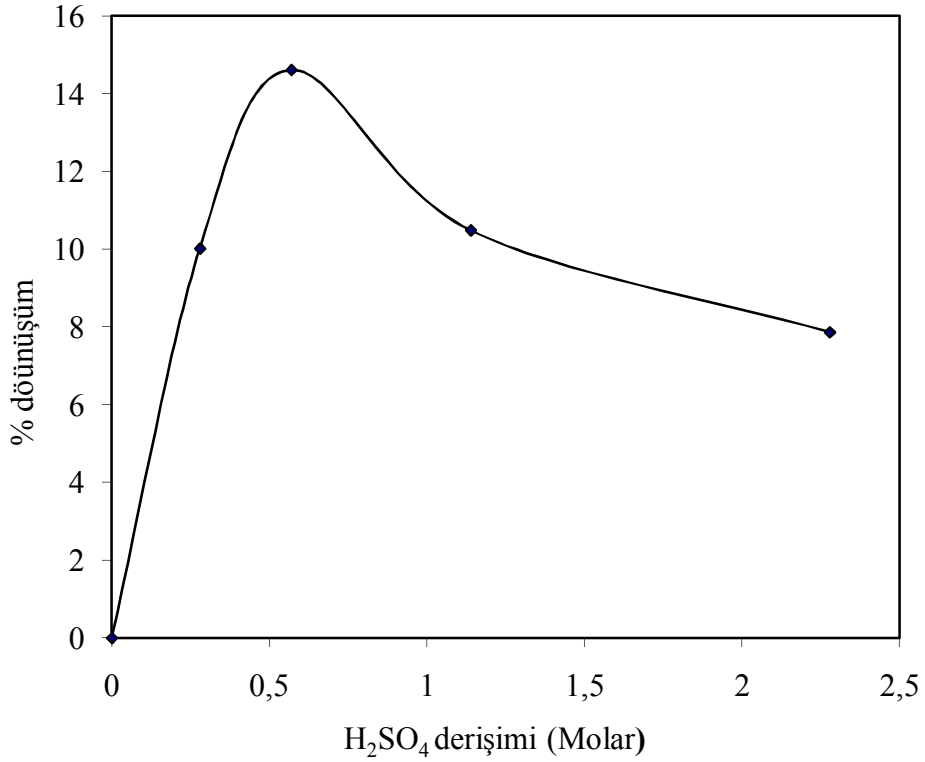
davranışı DMF yüzdesinin artması ile çözeltinin elektrostatik çekim kuvvetlerinin azalmasına ve serbest radikallerin oluşmasına olanak sağladığı şeklinde rapor etmişlerdir<sup>(85)</sup>.

### 3.1.1.5. Çözücüde Bulunan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Derişiminin Etkisi

Sabit gerilim şiddeti altında (2,0 V) gerçekleştirilen elektroliz çalışmaları çözücüde bulunan sülfürik asit dört değişik derişimde (0,28 M, 0,57 M, 1,14 M, 2,28 M) incelenmiş ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün derişiminin yüzde dönüşümüne etkisi çalışılmıştır. Çalışmalar esnasında, gerilim, sıcaklık, başlatıcı derişimi, monomer derişimi ve zaman parametreleri sabit tutulmuştur (gerilim 2,0 V; sıcaklık 25°C; başlatıcı derişimi 0,005 M; monomer derişimi 0,45 M; zaman 4 saat). Araştırmalar sonucunda sülfürik asit derişiminin artmasıyla dönüşüm bir miktar artmış, daha sonra azalmıştır. (Çizelge 3.5 ve Şekil 3.5)

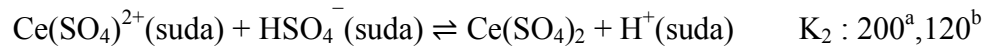
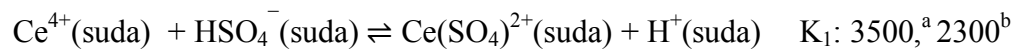
**Çizelge 3.5.** Polimer % dönüşümüne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin etkisi

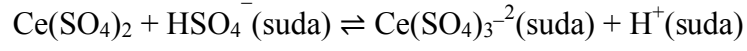
M <sub>H2SO4</sub>	0,28	0,57	1,14	2,28
%Dönüşüm	10,01	14,60	10,48	7,86



**Şekil 3.5.** Polimer % dönüşümüne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin etkisi

Sülfürik asit çözeltisinin kullanılmasının sebebi kuvvetli elektrolit olmasından akımı yüksek miktarda taşımastandır. Literatürde, aynı elektrolit benzer sistemler içinde kullanılmış ve düşük derişimlerde sülfürik asitin tam çözülmüş kuvvetli elektrolit gibi davranmakta olduğu, yüksek derişimlerde ise ortamdaki sülfat, disülfat ve trisülfat kompleks iyonunun artması sonucu bu iyonların Ce(IV) iyonu ile kompleks 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<sup>(83)</sup>.





$K_3: 20,^{a5^b}$

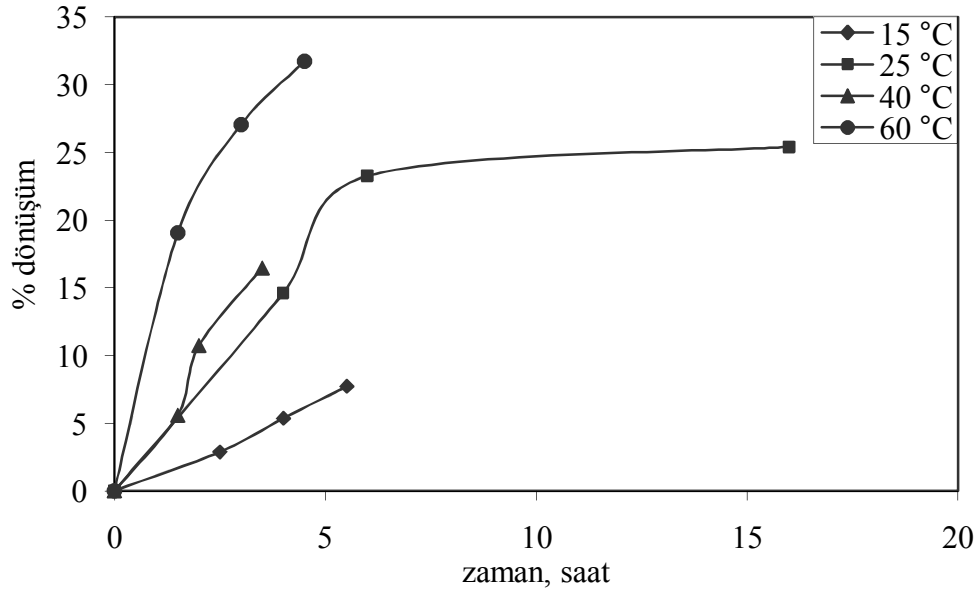
<sup>a</sup> İyonik şiddet: 2     T: 25°C

<sup>b</sup> İyonik şiddet: 1

Şekil 3.5 incelendiğinde 0,57 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimine kadar dönüşüm artmış, 1,14 M ve 2,28 M'da derişime bağılı olarak dönüşüm azalmıştır. Masimum dönüşüm 0,57M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminde elde edilmiş ve çalışmalar bu derişimde yürütülmüştür.

### 3.1.1.6. Sıcaklığın Etkisi

Sabit gerilim altında yürütülen polimerleşme çalışmaları 4 farklı sıcaklıkta (15°C, 25°C, 40°C, 60°C) tekrarlanmış ve sıcaklığın polimerleşme % dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Ayrıca tepkime kinetiği ve Arrhenius parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elektrolizden elde edilen sonuçlar polimerleşme % dönüşümünün sıcaklıkla arttığını göstermiştir.



Şekil 3.6. 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

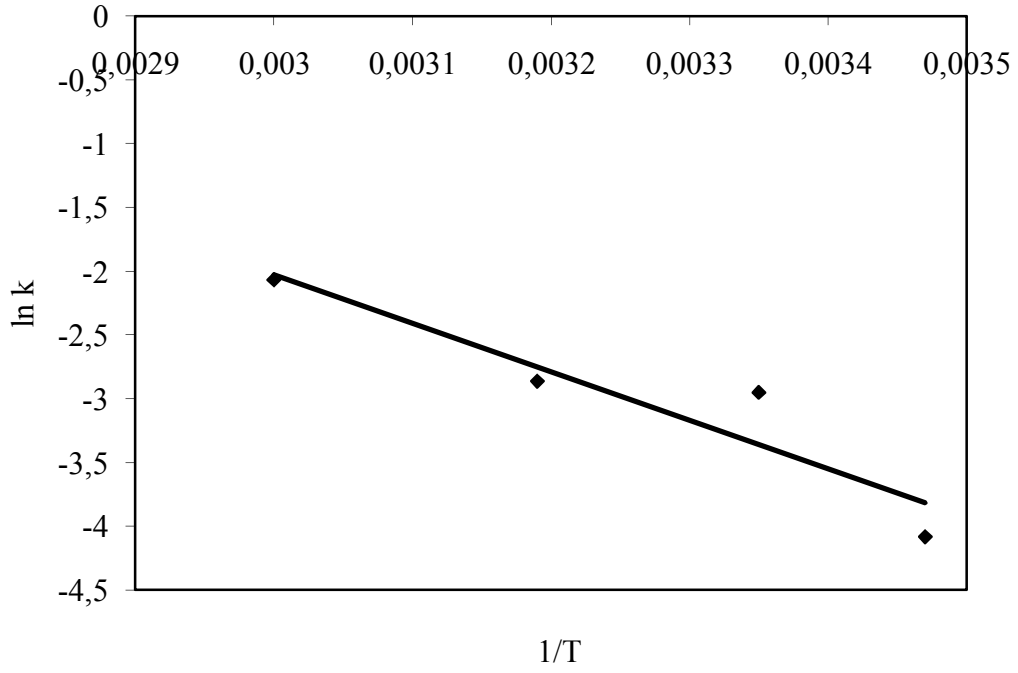
Dönüşüm =  $(M_0 - M) / M_0 = 1 - (M / M_0)$  ise,

$\ln (M_0/M)$  yada  $\ln (1/1 - \text{dönüşüm})$  zamana karşı grafiğe geçirildiğinde, elde edilen eğrilerin başlangıç eğimlerinden tepkimelerin hız sabitleri, k, elde edilmiştir (Çizelge 3.6).

**Çizelge 3.6.** Değişik sıcaklıklardaki hız sabiti, k, değerleri

Sıcaklık,(°C)	15	25	40	60
k, (saat <sup>-1</sup> )	0,0169	0,0523	0,0572	0,1264

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 31,655 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. (Şekil 3.7)



**Şekil 3.7.** lnk – 1/T grafiği

Bulunan aktivasyon enerjisinden, polimerleşme mekanizmasının eşleşmemiş elektronları bulunan iyon ya da atomlardan alıcı moleküle elektron transferi ve bağ açılması ile redoks başlama türünde olduğu söylenebilir. Sıcaklığın artmasıyla polimerleşme hızının, dolayısıyla % dönüşümün artması, polimerleşme tepkimesinin aktivasyon enerjisinin pozitif değerde olması ise radikalik polimerleşmenin karakteristik özelliğidir.

### 3.1.1.7. Elektroliz Hücresinin Etkisi

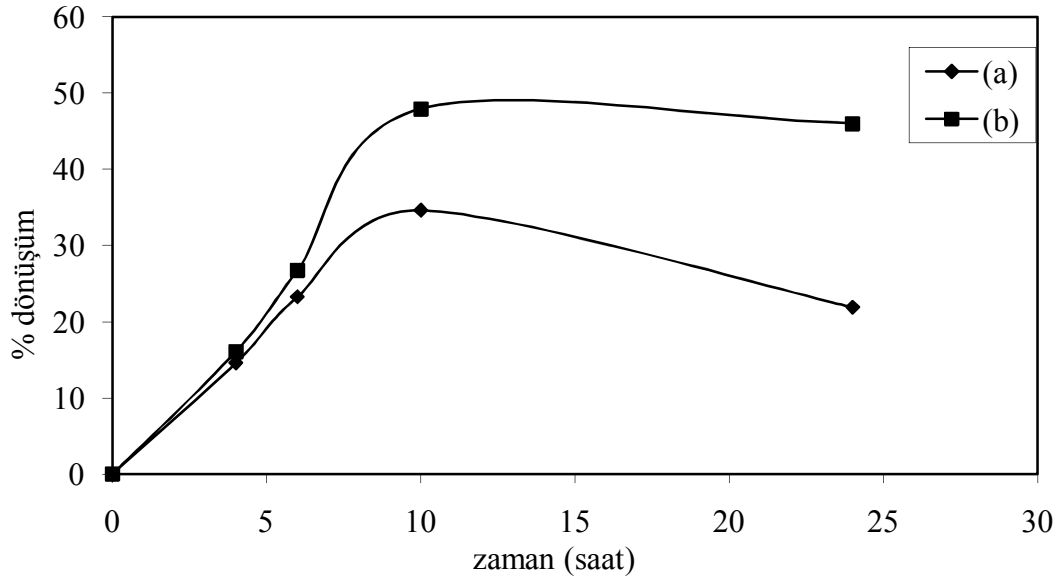
Elektroliz hücre tipinin yüzde dönüşümüne etkisinin incelenmesi için iki çeşit elektroliz hücresi kullanılmıştır.

Birinci hücre olarak H tipi, iki bölme arasında anot ve katot çözeltilerini birbirinden ayıran filitreli (içerisinde sıkıştırılmış cam bulunan) hücre, ikinci hücre olarak yine H tipi ancak filitresiz hücre kullanılmıştır.

Aynı şartlarda hazırlanan çözeltiler (çözücü derişimi, başlatıcı derişimi, monomer derişimi, zaman, sıcaklık ve gerilim) aynı koşullarda iki ayrı hücreye konulmuş ve bir dizi zaman aralıklarında katot ve anot çözeltilerinin birbirine karıştığı ve karışmadığı durumlarda % dönüşüme etkisi incelenmiştir. Hücreler içersinde gerçekleşen polimerleşmelerin yüzde dönüşüm değerleri Çizelge 3.7’de verilmiştir.

**Çizelge 3.7.** Elektroliz hücre tipinin % dönüşümüne etkisi . (a) Filtreli hücre  
(b) Filtresiz hücre

Zaman (saat)	4	6	10	24
%dön (a)	14,6	23,26	34,6	21,88
%dön (b)	16,07	26,71	47,92	45,98



**Şekil 3.8.** Hücre tipinin polimer yüzde dönüşümüne etkisi. (a) Filtreli hücre  
(b) Filtresiz hücre



Bilindiği üzere Ce(IV) iyonu katot yüzeyinde elektron alarak ya da monomerden elektron alarak Ce(III) iyonuna dönüşmektedir. Monomerden elektron transferiyle oluşan radikal polimerleşmeyi başlatmakta ve tepkime sırasında oluşan Ce(III) iyonu hücrenin diğer tarafına yani anot tarafına göç etmektedir. Bu göç sırasında da sıkıştırılmış camdan geçmekte anot tarafında tekrar yükseltgenerek Ce(IV) iyonuna dönüşmekte ve tekrar indirgenmek üzere hücrede negatif yük kaplı katot yüzeyine doğru hareket etmektedir. Bu olay devam ettiği sürece de elektrot yüzeyi devamlı temiz kalmakta ve katot yüzeyindeki Ce(IV) iyonu devamlı olarak polimerleşmeyi başlatmaktadır.

DMF’li ortamda ise Ce(IV) iyonu AMA ve nükleofil varlığında (bu nükleofil, hidroksil radikali, bisülfat ya da sülfat anyonu DMF ya da formik asit gibi DMF yükseltgenme ürünü olabilir) önce kompleks yapıyı oluşturmakta sonra kompleks yapının açılmasıyla nükleofilin monomere bağlanmasıyla oluşmuş radikal ve Ce(III) iyonu olmaktadır. Ce(III) iyonu tekrar anot tarafına sıkıştırılmış camdan geçerek göç etmekte yükseltgenip katot kısmına dönmektedir. Bu redoks tepkimesi devam ettiği sürece de polimerleşme başlamakta ve devam etmektedir.

Şekil 3.8’den de görüldüğü gibi filitresiz H tipi hücre içerisinde gerçekleşen polimerleşmede, filitreli H tipi hücre içerisinde gerçekleşen polimerleşmeye göre daha fazla yüzde dönüşüm elde edilmiştir.

### **3.1.1.8. Işık ve Havanın Etkisi**

Bilindiği üzere, Ce(IV) iyonu ışıklı ortamda ve suyun varlığında, AMA’nın polimerleşmesini başlatacak hidroksil radikallerini aşağıdaki tepkimeye göre üretebilir.



Deneysel sonuçlara hava ve ışığın etkisini anlamak için, seçilen deneysel koşullarda , karanlıkta, karanlık odada 40 watt (tungsten lambası) ışık kaynağı ve mor ötesi lambası (250 nm) altında çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra tüm deneyler azot gazı ortamında tekrarlanmıştır. Deneyler sırasında 40 watt'lık ışık kaynağı ve mor ötesi lambası hücreden yaklaşık 20 cm. uzağa konulmuştur. Azot gazı derişik sülfürik asit çözeltisi içinden geçirilmiştir.

Elektroliz çalışmaları karanlıkta, karanlıkta 40 watt ışık altında ve karanlıkta UV lambası altında gerçekleştirilmiştir. Her ışık ortamı için elektrolize başlamadan önce hazırlanmış çözeltinin içinden 5 dakika süresince N<sub>2</sub>(g) geçirilmiştir. Elektroliz başladığı andan itibaren ise, H tipi hücrenin her iki bölmesinden atmosferinin N<sub>2</sub>(g) olması sağlanarak elektroliz yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.8'de verilmiştir.

**Çizelge 3.8.** Işık etkisinin yüzde dönüşüme etkisi (karanlıkta 40 watt ışık kaynağı altında, karanlıkta UV lambası altında ve karanlıkta)

Deneysel	% Dönüşüm, Hava	% Dönüşüm N <sub>2</sub> (g)
Karanlıkta	4.72	6.43
Karanlık + 40 watt ışık kaynağı altında	5.33	9.24
Karanlık + UV lambası altında	7.95	11.01

Çizelge 3.8'den de görüldüğü gibi diğer bütün parametreler sabit tutulduğunda en fazla yüzde dönüşümün karanlıkta UV lambası altında yapılan elektroliz çalışmalarında elde edilmiştir.

### 3.1.1.9. Polarite Etkisi

Bilindiği üzere Ce(IV) iyonu katotta polimerleşmeyi direk olarak ya da indirgen maddeler yardımıyla başlattıktan sonra, Ce(III) iyonuna dönüşecek ve bu iyon da anot kısmına göç ederek tekrar Ce(IV) formuna yükselgenecek ve yeniden katot elektrotu tarafına göç edecek ve bu olay polimerleşme süresince devam edecektir. Bu sırada da polimerleşmenin olduğu katot yüzeyi temiz kalacaktır. Aynı amaç için katot yüzeyinde polimer kaplanmasını önlemek için deney sırasında her beş dakikada bir, güç kaynağının polarite düğmesi yardımıyla elektrotların kutupsallığı değiştirilmiştir. Kaynak 84’de verildiği üzere Albeck ve arkadaşları da aynı amaç için aynı deneyi yapmışlar ve çok yüksek monomer derişimlerinde bile %15 gibi düşük dönüşüm değeri elde etmişlerdir.

Çözücü derişimi, monomer derişimi, başlatıcı derişimi, sıcaklık, zaman parametreleri sabit tutularak yapılan elektroliz çalışmalarında, elektroliz ortamında 2 V gerilimde polarite sabit tutulduğunda elde edilen % dönüşüm ile polarite beş dakikada bir değiştirilerek elde edilen yüzde dönüşümler Çizelge 3.9’da verilmiştir.

**Çizelge 3.9.** Polarite etkisinin yüzde dönüşüme etkisi. (a) 2 V gerilimde polarite beş dakikada bir değiştirildiğinde, (b) 2 V gerilimde polarite sabit tutularak

Zaman (saat)	4
% dönüşüm (a)	11,71
% dönüşüm (b)	14,6

### 3.1.1.10. Post Polimerleşme

Dimetilformamid, su ve sülfürik asit çözücüsü içerisinde 0,005 M  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ve 0,45 M AMA konularak 25°C'da, 2 V gerilim altında 4 saat elektroliz yapılmış ve sürenin sonunda doğru akım kaynağı kapatılarak 24 saat çözelti elektroliz hücresi içinde bekletilmiştir. 24 saat sonunda çözelti hücreden ayrılmış metanol ile çöktürülmüş ve buz dolabında 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda Goach krozede süzölmüş ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde kurutulmuştur. Gravimetrik olarak yapılan ölçümler sonucunda kütlece %14,6 olan dönüşüm değeri kütlece %23,42'ye çıkmıştır. Buradan çözeltiden geçen akım kesildikten sonra da polimerleşmenin devam ettiği anlaşılmaktadır. Başka bir deneyde ise aynı deneysel koşullar hazırlanmış ve yukarıda verilen deney süresinde polimerleştirme yapılmış ve sürenin sonunda polimerleşme ortamının güç kaynağı kapatılmış ve ortama derişimi 0.01 M olacak şekilde hidrokinon çözeltisi eklenmiş ve 24 saat aynı ortamda bekletilmiştir. 24 saat sonunda polimer yukarıda verilen şekilde elde edilmiş ve yüzde dönüşüm değeri 16.17 olarak bulunmuştur. Bu sonuçtan polimerleşme mekanizmasının radikalik olduğu söylenebilir.

**Çizelge 3.10.** Post polimerleşmenin yüzde dönüşüme etkisi. (a) 4 saat elektroliz yapıldığında, (b) 4 saat elektroliz yapıp 24 saat bekletildiğinde, (c) 4 saat elektroliz yapıp 0,01 M hidrokinon eklenip 24 saat bekletildiğinde

Zaman (saat)	4
%dönüşüm (a)	14,6
% dönüşüm (b)	23,42
% dönüşüm (c)	16,17

### 3.1.2. Kimyasal Polimerleşme

Kimyasal polimerleşme çalışmalarında tıpkı elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında olduğu gibi, DMF, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'den oluşan çözücüye Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O başlatıcısı ve AMA eklenmiştir. Gerilim uygulanmadan H tipi elektroliz hücresi içinde polimerleşme gerçekleşmiştir.

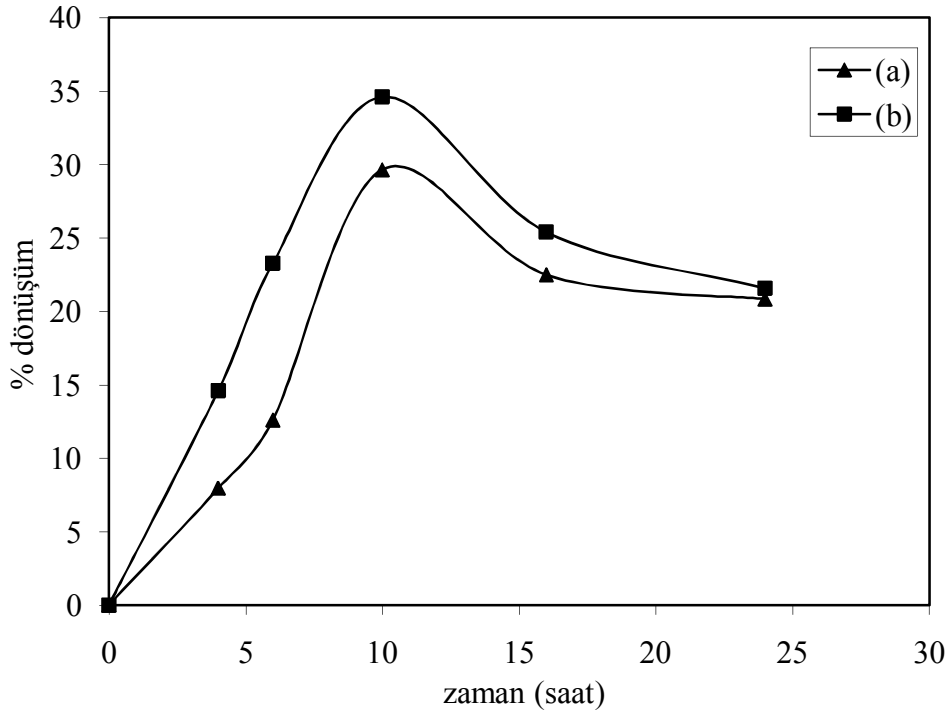
Kimyasal polimerleşme başladıktan sonra koyu sarı Ce(IV) renginin zamanla açılmaya başladığı, hücrenin bir bölümünün bulanıklaştığı ve yaklaşık 1 saat sonra da hücre içersinde beyaz renkli polimerik maddeler olduğu gözlemlenmiştir.

Kimyasal polimerleşme tamamlandıktan sonra hücre içersindeki çözelti behere alınmış ve üzerine metanol eklenerek buzdolabında (+5°C) 1 gün süreyle bekletilmiştir. Metanol içinde çöken madde önceden tartımı alınmış Goach krozeden süzülüş, sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde kurutulmuş ve kütlece yüzde dönüşüm daha evvel de verildiği gibi hesaplanmıştır.

Çözücü, başlatıcı, monomer derişimi ve sıcaklık sabit tutularak yapılan elektrokimyasal polimerleşme ile kimyasal polimerleşme sonucunda elde edilen kütlece yüzde dönüşüm değerleri Çizelge 3.11 ve Şekil 3.9'da verilmiştir.

**Çizelge 3.11.** (a) Kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm,  
(b) 2 V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm

Zaman (saat)	4	6	10	16	24
%dönüşüm (a)	7,96	12,61	29,66	22,50	20,85
%dönüşüm (b)	14,60	23,26	34,60	25,40	21,58



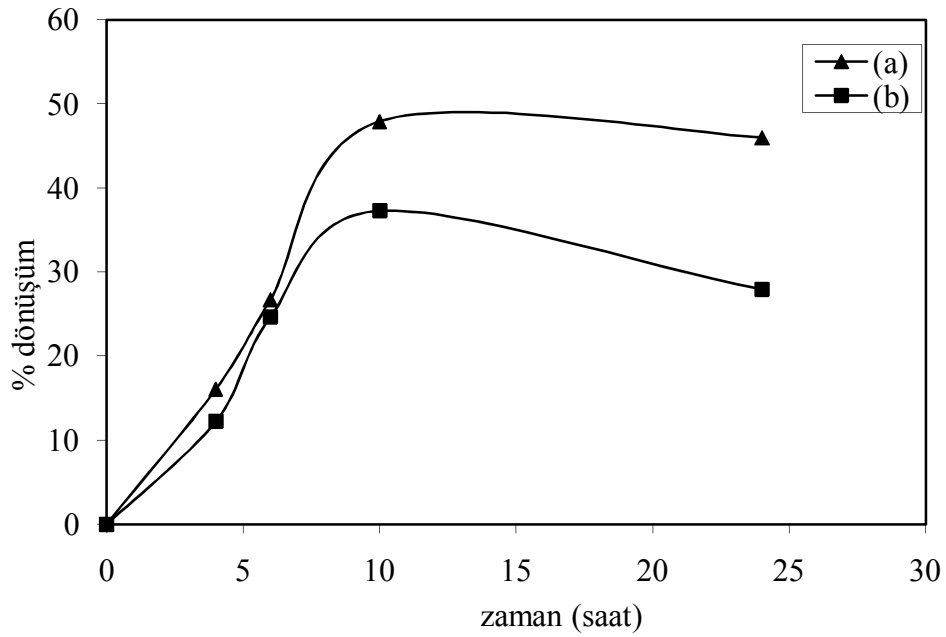
**Şekil 3.9.** (a) Kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) 2V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm

Çizelge 3.11 ve Şekil 3.9 incelendiğinde aynı şartlarda yapılmış olan kimyasal ve elektrokimyasal deneylerde, elektrokimyasal olarak yapılmış olan deneylerdeki % dönüşüm değerlerinin kimyasal olarak yapılan deneylerdeki % dönüşüm değerlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Elektrokimyasal polimerleşme çalışmaları ile kimyasal polimerleşme çalışmalarının kıyaslanması için yapılan bir diğer çalışma ise, aynı çözücü, monomer, başlatıcı derişiminde, 25°C’de, içersinde gözenekli cam bulunmayan H tipi hücre içersinde gerçekleştirilen kimyasal polimerleşme ve 2 V gerilimde gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşmedir.

**Çizelge 3.12.** Filtresiz hücre ile gerçekleştirilen (a) elektrokimyasal ve (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşümler

Zaman (saat)	4	6	10	24
%dönüşüm (a)	16,07	26,71	47,92	45,98
%dönüşüm (b)	12,25	24,65	37,29	27,92

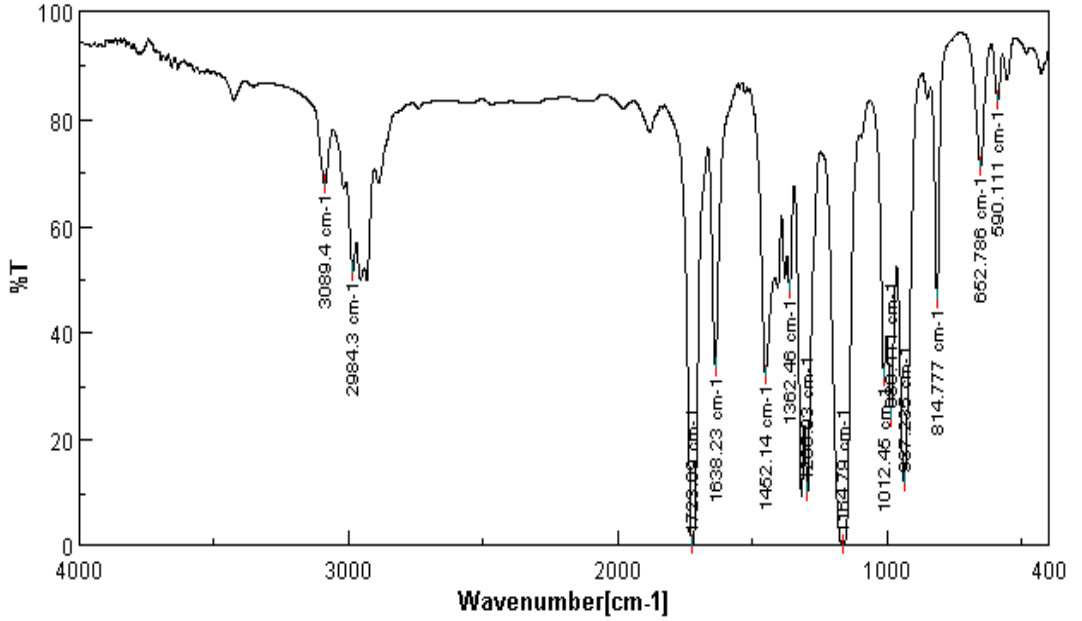


**Şekil 3.10.** Filtresiz hücre ile gerçekleştirilen (a) elektrokimyasal ve (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşümler

Çizelge 3.12 ve Şekil 3.10'da da görüldüğü gibi elektrokimyasal polimerleşmede kimyasal polimerleşmeye göre daha yüksek kütlece % dönüşüm elde edilmiştir.

### 3.1.3. FTIR Analizi

Elektroliz yöntemiyle elde edilen ürünlerin yapısal analizleri FTIR spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu amaçla, elektroliz ürünleriyle karşılaştırmak üzere önce monomerin spektrumu alınmıştır. Şekil 3.11’de görülen Allilmetakrilatın FTIR spektrumudur.



Şekil 3.11. Monomerin (Allilmetakrilat) FTIR spektrumu

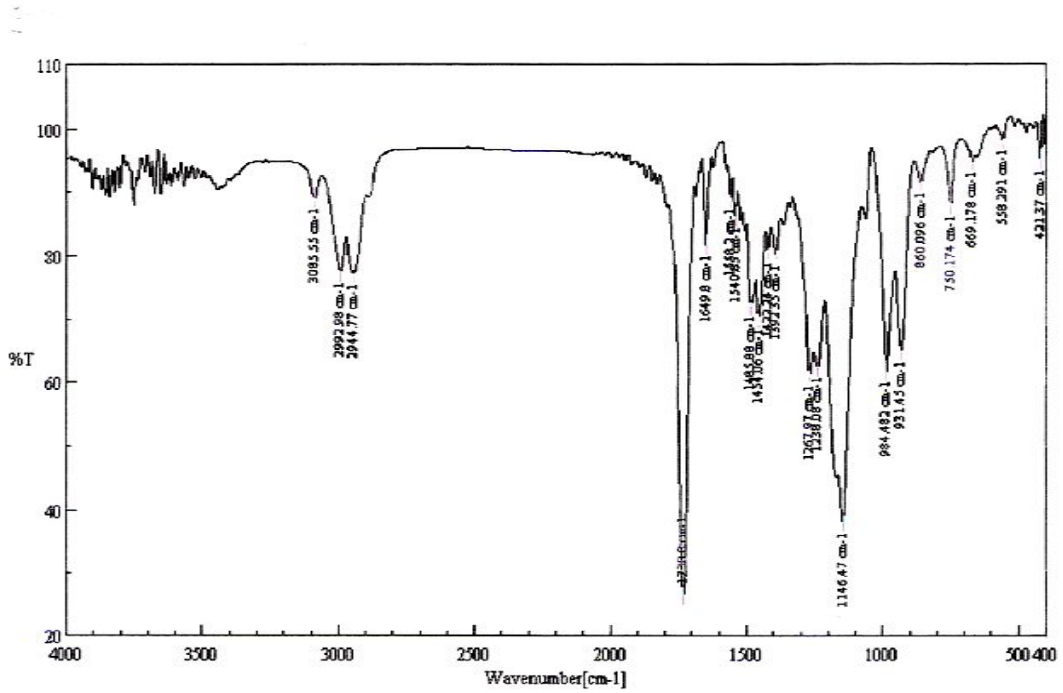
Allilmetakrilatın FTIR spektrumunda  $3089\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik, ( $=\text{CH}-$ ) pikidir.  $2984\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki ayrı pik ( $-\text{CH}_3$ )'deki C-H pikleri,  $2932\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ( $-\text{CH}_2-$ )'deki C-H piki,  $2888\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ( $-\text{OCH}_2-$ )'deki C-H pikidir.  $1723\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise karbonil ( $-\text{C}=\text{O}$ ) pikidir.  $1638\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik vinilik ve allilik ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) pikidir.  $1452\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ( $-\text{CH}_2-$ ) pikidir.  $1379\text{-}1362\text{-}1310\text{-}1297\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen dört pik ( $-\text{CH}_3$ )'e ait piklerdir.  $1164\text{ cm}^{-1}$ 'de ise ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ) bağına ait pikler



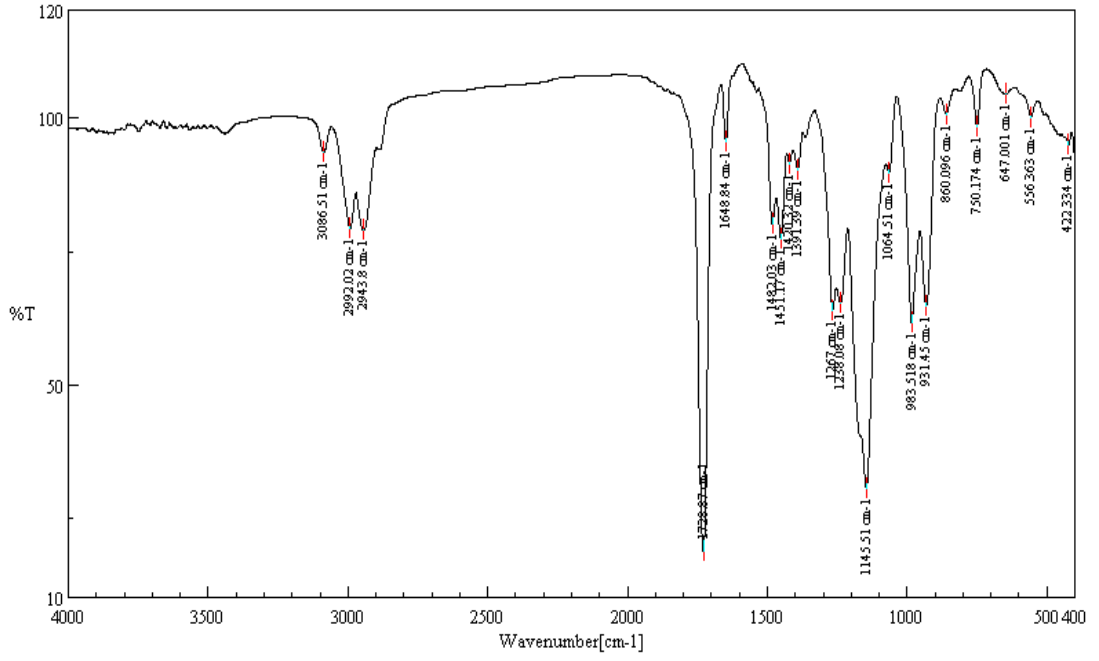
görülmektedir.  $986\text{ cm}^{-1}$ 'de allilik gruba ait ( $-\text{CH}=\text{C}-$ ) piki,  $814\text{ cm}^{-1}$ 'de ise vinilik gruba ait ( $-\text{CH}=\text{C}-$ ) piki görülmektedir.

Çözücü derişimi, monomer derişimi,başlatıcı derişimi sıcaklık ve elektroliz süresi sabit tutularak 2 V, 2,5 V, 3 V gerilimlerinde elektroliz çalışmaları yapılmıştır. Elektroliz tamamlandıktan sonra daha önce belirtildiği gibi çözücüsünden ayrılmış, metanol ile çöktürölmüş, Goach krozeden süzölmüş ve sabit tartıma gelene kadar vakum etövünde kurutulmuş polimerlerin (PAMA) spektrumları KBr kullanarak pelet olarak hazırlanmış ve katı halde spektrumları alınmıştır.

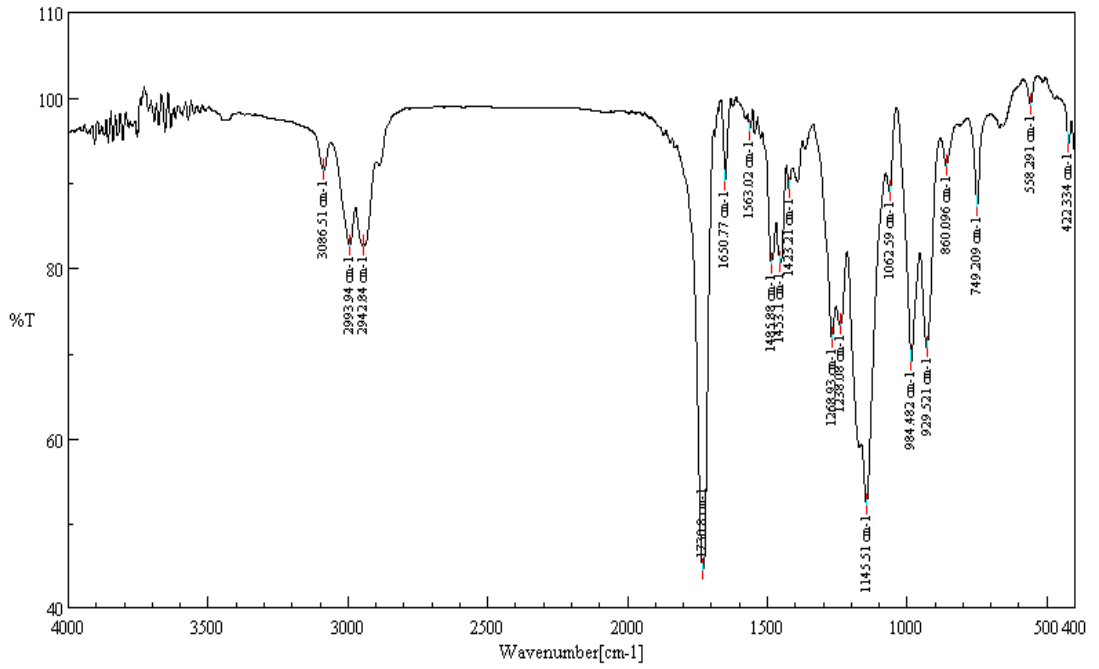
Gerilim değiştirilerek yapılan elektroliz çalışmalarında elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları şekil 3.12, şekil 3.13, şekil 3.14'de verilmiştir.



şekil 3.12. 2,0 V gerilim uygulanarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu



Şekil 3.13. 2,5 V gerilim uygulanarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu

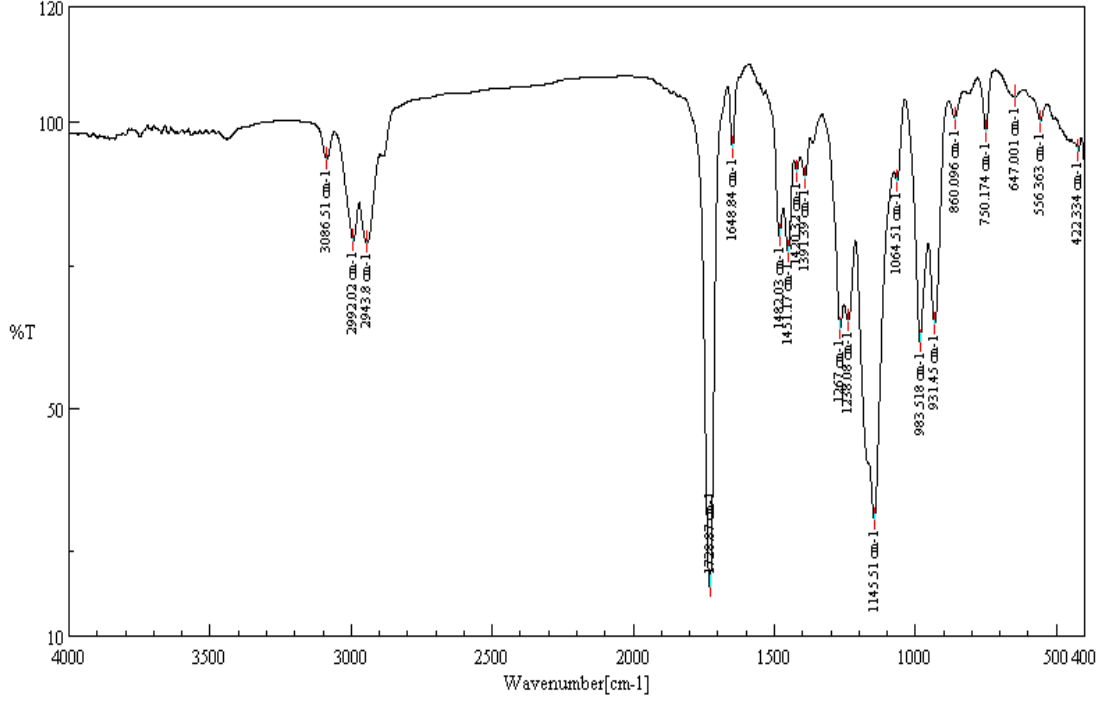


Şekil 3.14. 3 V gerilim uygulanarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu

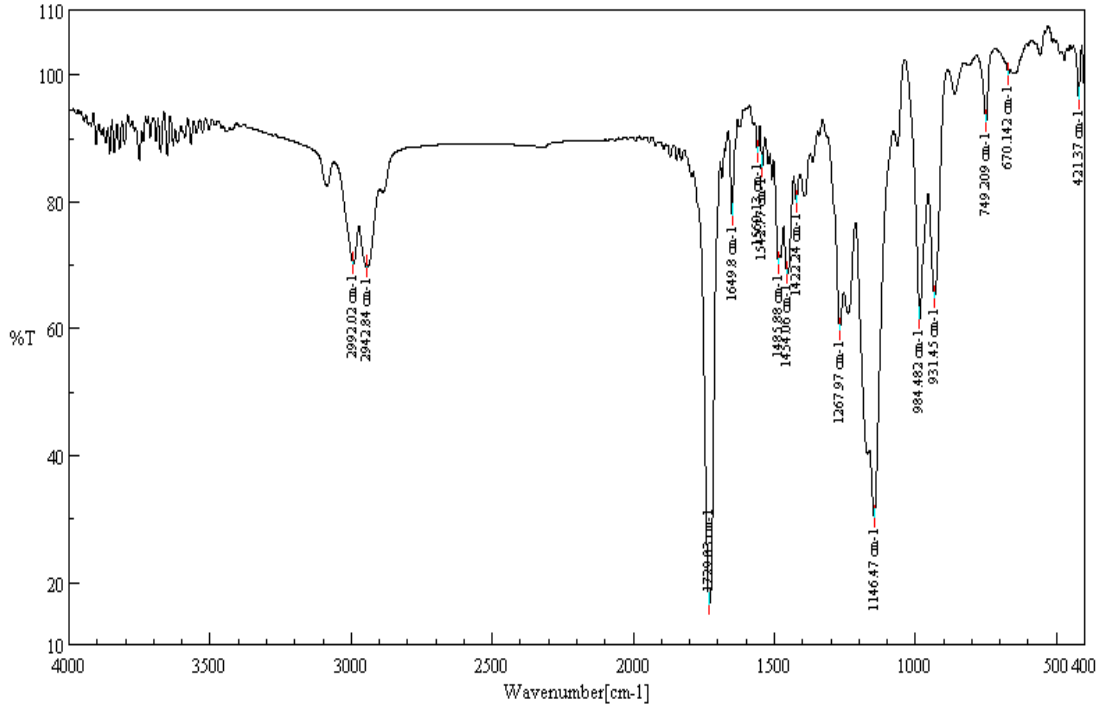
Değişik gerilim değerlerinde yapılan polimerleşme çalışmalarından elde edilen polimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde monomer spektrumunda  $1638\text{ cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon yapan allil-vinil pikinin  $1648\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  değerine kaydığı ve şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Monomer spektrumunda  $814\text{ cm}^{-1}$  de görülen vinil piki ise tamamen kaybolmuş,  $986\text{-}937\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen allil pikleri ise  $984\text{-}931\text{ cm}^{-1}$  arasına kaymış fakat olduğu gibi spekturumlarda gözlemlenmiştir. Monomerde görülen diğer pikler ise polimer spektrumlarında küçük kaymalarla birlikte yerlerini korumuşlardır. Monomer spektrumu ve farklı gerilim şiddetlerinde yapılan elektroliz çalışmaları sonucunda gerilim şiddetinin polimerleşme mekanizmasını etkilemediği ve vinil bağının açılmasıyla ilerleyen allil gruplarının polimerleşmeye büyük oranda katılmadığı ürünlerin elde edildiği gözlemlenmiştir.

Başlatıcı derişiminin mekanizmaya etkisini gözlemek için, çözücü derişimi, monomer derişimi, gerilim, sıcaklık ve elektroliz süresi sabit tutularak Ce(IV) derişiminin  $2,5 \times 10^{-3}\text{ M}$  ve  $5,0 \times 10^{-3}\text{ M}$  olduğu çözeltilerde elektroliz çalışmaları yapılmıştır. Daha önce verildiği üzere PAMA çözeltiden çöktürülerek elde edilmiş ve kurutularak sabit tartıma getirilmiştir. KBr kullanarak pelet hazırlanmış ve katı halde spektrumları alınmıştır.

İki değişik başlatıcı derişiminde elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da verilmiştir. Spektrumlar monomer spektrumu ile kıyaslandığında allil pikinin yerinde durduğu ( $983\text{-}931\text{ cm}^{-1}$ ) fakat monomer spektrumunda  $814\text{ cm}^{-1}$  de görülen vinil pikini tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir.

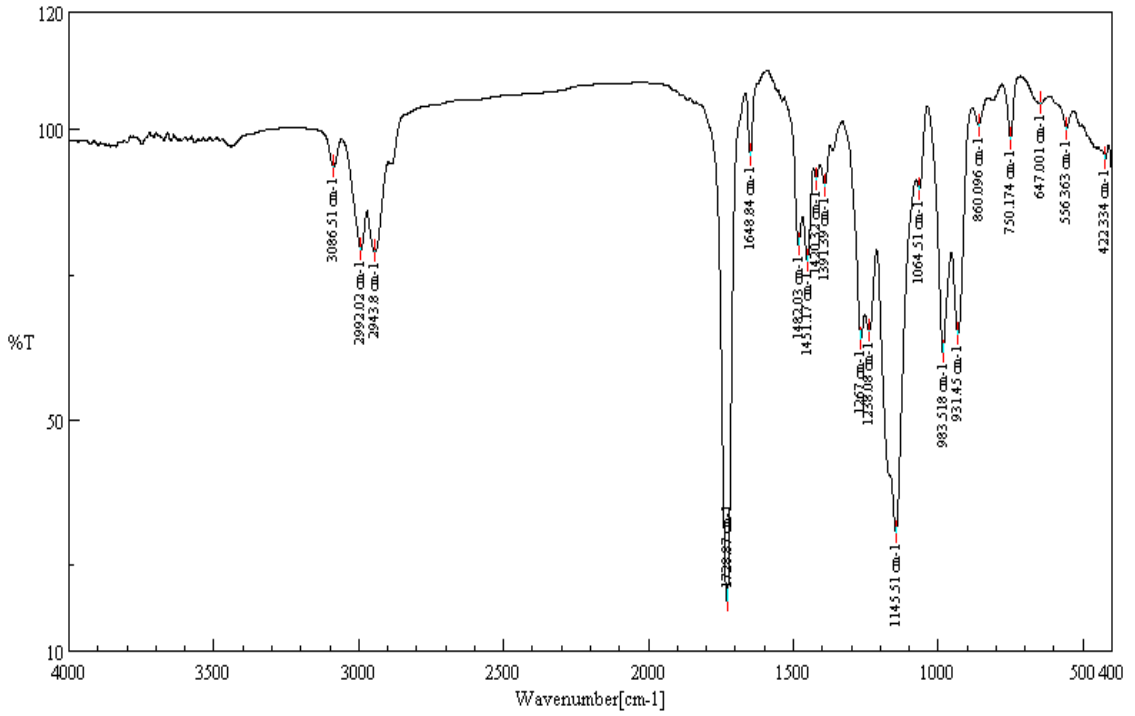


**Şekil 3.15.**  $5,0 \times 10^{-3}$  M başlatıcı derişimi kullanılarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu

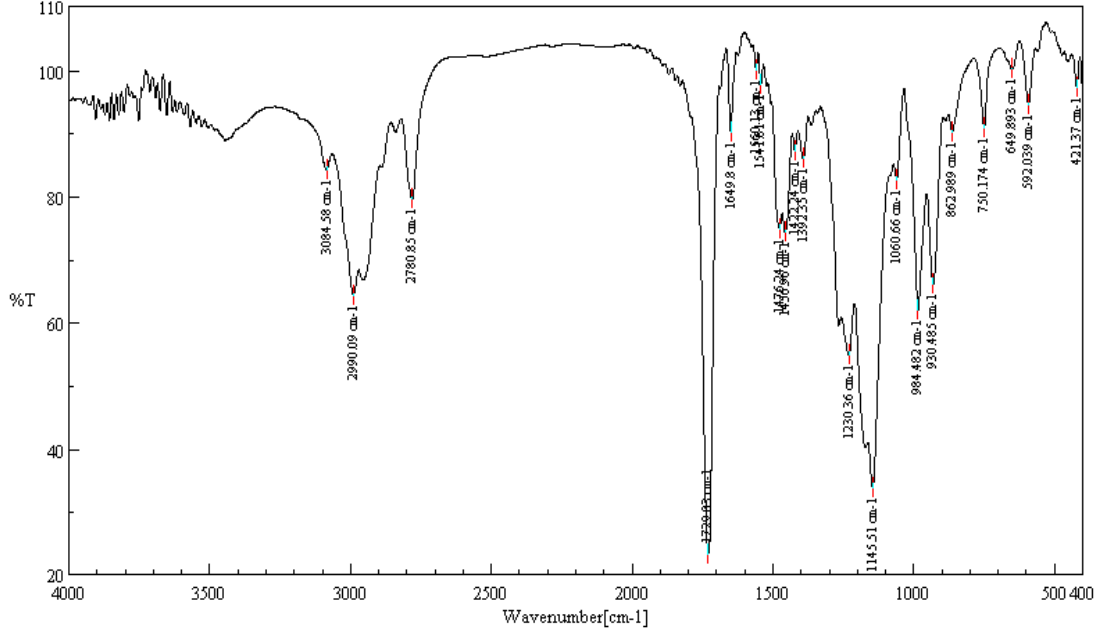


**Şekil 3.16.**  $2,5 \times 10^{-3}$  M başlatıcı derişimi kullanarak elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu

Polimerleşme mekanizmasına başlatıcı derişiminin ve uygulanan gerilimin etkisinin olmadığı görüldükten sonra, polimerleşme süresinin polimerleşme mekanizmasına etkisi (allil gruplarının zamanla açılıp polimerleşmeye katılabilecekleri), çözücü derişimi, monomer derişimi, başlatıcı derişimi, gerilim, sıcaklık sabit tutularak iki ayrı elektroliz süresinde (4 saat ve 24 saat) elektrokimyasal polimerleşme yapılmıştır. Daha önce verilen yöntemler uygulanarak elde edilen polimerler KBr ile pelet haline getirilmiş ve FTIR spektrumları alınmış ve Şekil 3.17 ve Şekil 3.18’de verilmiştir



Şekil 3.17. 4 saat elektroliz sonucunda elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu

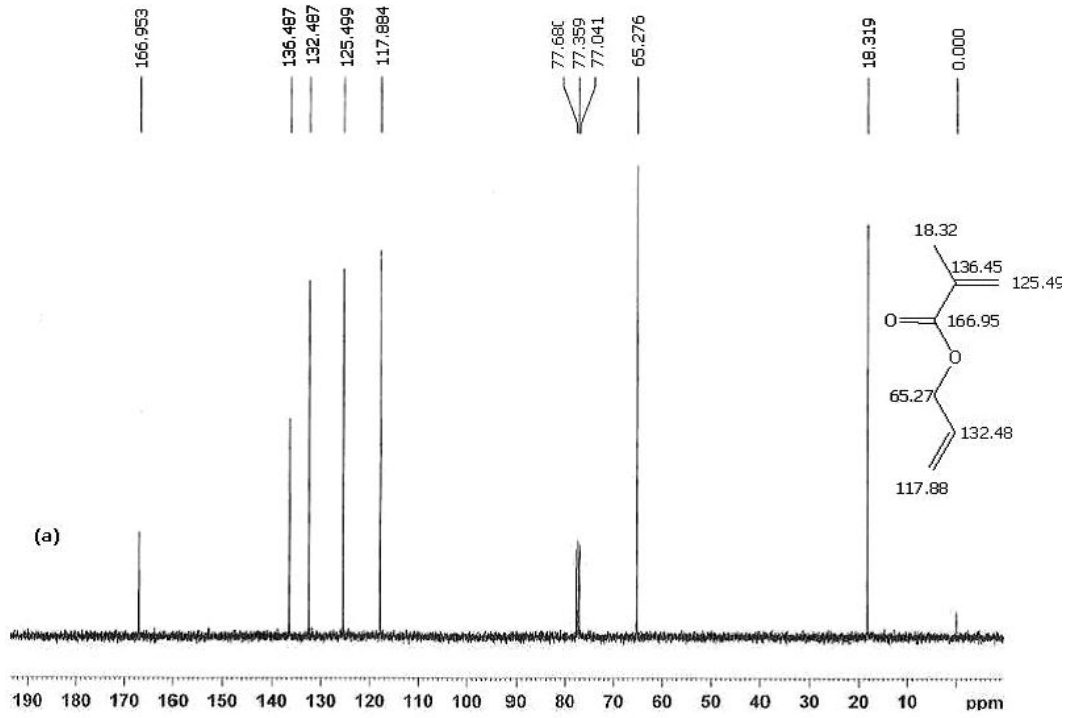


**Şekil 3. 18.** 24 saat elektroliz sonucunda elde edilen PAMA'nın FTIR spektrumu

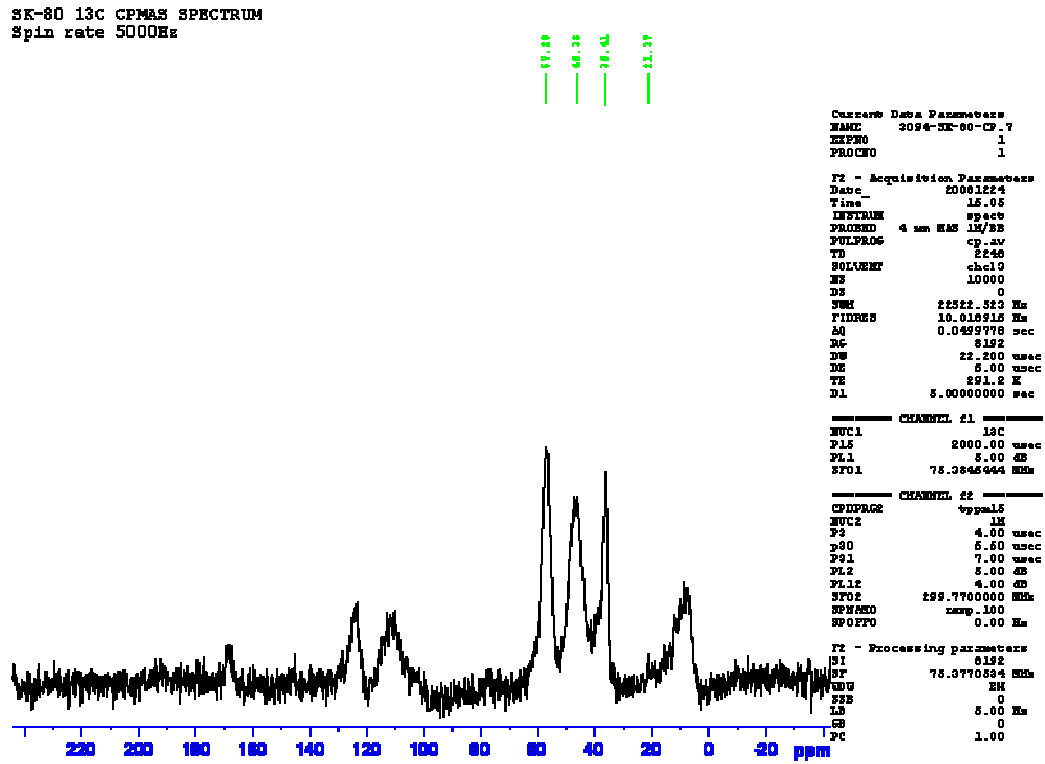
Elde edilen spektrumların sonucunda mekanizma olarak allilmetakrilat vinil bağının açılmasıyla polimerleşmekte olduğu ve standart olarak seçilen 4 saatlik polimerleşme zamanının 6 katı sürede bile mekanizmaya allil gruplarının katılmadığı görülmüştür.

### 3.1.4. <sup>13</sup>C-NMR Çalışması

FTIR çalışması sonucunda bulunan allil gruplarının polimerleşmeye katılmadığını desteklemek amacıyla, elde edilen örneklerin NMR spektrumları alınmaya çalışılmıştır fakat polimer örnekleri herhangi bir çözücüde çözünmediği için, örneklerin katı hal karbon-13 NMR spektrumları alınmıştır. Aşağıdaki şekilde (Şekil 3.19) monomer spektrumu verilmektedir. Spektrum üzerinde görülen piklerin ppm değerleri ve monomerdeki karbonların yerleri de aynı şekilde üzerinde verilmiştir.



Şekil 3.19. Monomer (AMA) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.20. 40 °C sıcaklıkta elde edilen PAMA'nın <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

**Çizelge 3.13.** AMA ve 40 °C sıcaklıkta elde edilen PAMA'nın <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Fonksiyonel Grup	Kayma (ppm) AMA	Kayma (ppm) PAMA
-CH <sub>3</sub>	18,32	12,05
-OCH <sub>2</sub> -	65,27	63,42
-CH=C <sub>H</sub> 2	117,88	116,66
C <sub>H</sub> 2=C(CH <sub>3</sub> )-	125,49	-
-C <sub>H</sub> 2-C(CH <sub>3</sub> )-	-	46,38
-CH=CH <sub>2</sub>	132,48	130,13
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-	136,45	-
-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )-	-	52,96
-C=O	166,95	174,33

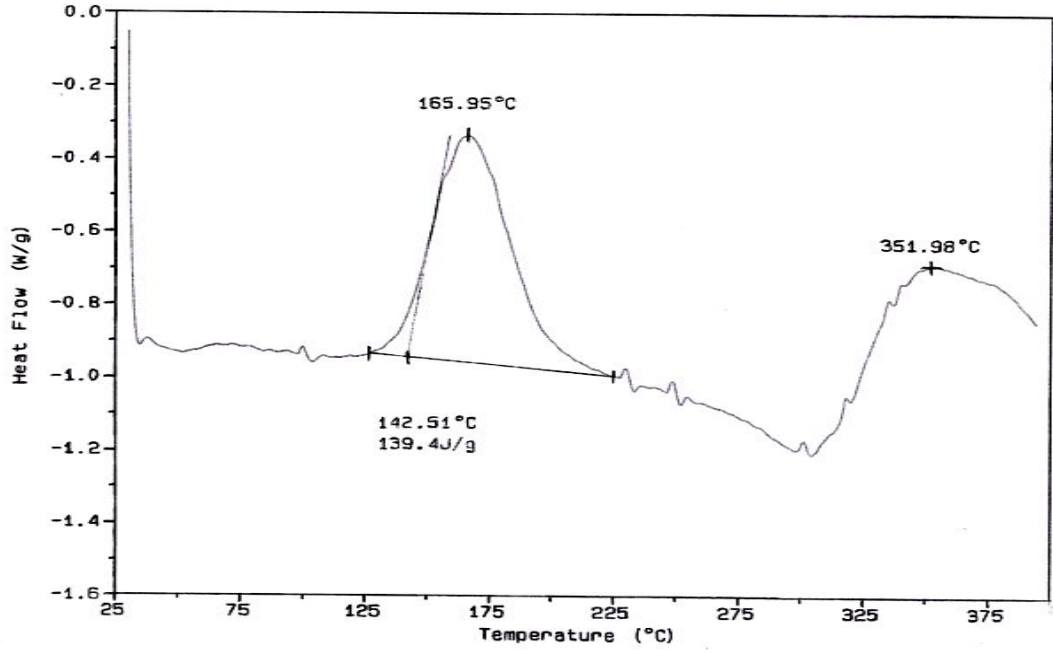
Çizelge 3.13'de görüldüğü gibi monomer AMA'daki 125,49 ve 136,45 ppm'de gelen vinil pikleri 46,38 ve 52,96 ppm'e kaymıştır. Allil gruplarının AMA spektrumundaki 132,48 ve 117,88 ppm'deki pikleri ise, PAMA spektrumunda küçük kaymalarla birlikte (130,13, 116,66 ppm) yerlerini korumuşlardır. Bu sonuçlara bakarak vinil gruplarının polimerleşmeye katıldığı allil gruplarının ise polimerleşme sonunda hala polimerin üzerinde olduğu, açılmadığı ya da herhangi bir polimerleşmeye katılmadığı söylenebilir. Ayrıca farklı şartlarda elde edilen polimer örneklerin <sup>13</sup>C-NMR spektrumları incelendiğinde, fonksiyonel grupların yerlerinde ufak kaymalar görülmekle birlikte allil gruplarının polimerleşmeye katılmadığı gözlemlenmiştir.



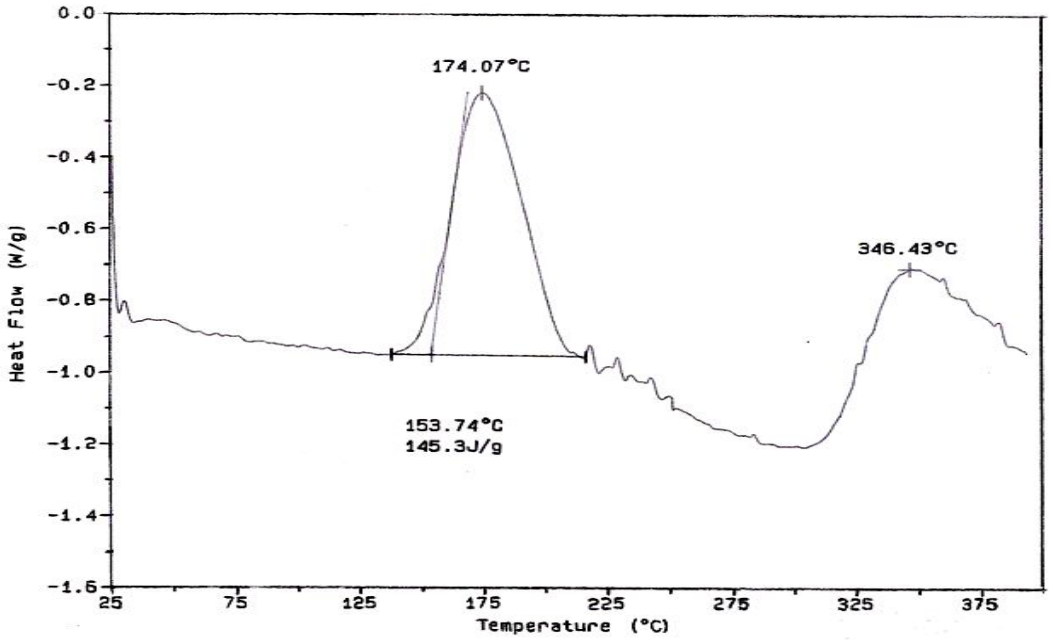
### 3.1.5. DSC Çalışması

Çözücü, başlatıcı ( $5,0 \times 10^{-3}$  M) ve monomer (0,45 M) derişimleri sabit tutularak  $25^{\circ}\text{C}$ 'de kimyasal yolla 10 saat polimerleşme yapılmıştır. Elde edilen ürünün termal davranışı Şekil 3.21'de verilmiştir. Başka bir deneyde ise, çözücü, monomer (0,45 M), başlatıcı ( $5,0 \times 10^{-3}$  M) derişimleri sabit tutularak  $25^{\circ}\text{C}$ , 10 saat 2 V gerilim altında elektrokimyasal polimerleşme çalışması yapılmış elde edilen ürünün termal davranışı Şekil 3.22'de ve son olarak da aynı çözücü, başlatıcı, monomer derişimlerinde  $60^{\circ}\text{C}$ 'de, 1,5 saat, 2 V gerilim altında elektrokimyasal polimerleşme yapılmış, elde edilen polimerin (PAMA) termogramları ısınma hızı  $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$  olacak şekilde alınmış ve Şekil 3.23'de verilmiştir. Tüm ölçümler  $\text{N}_2$  atmosferi altında yapılmıştır.

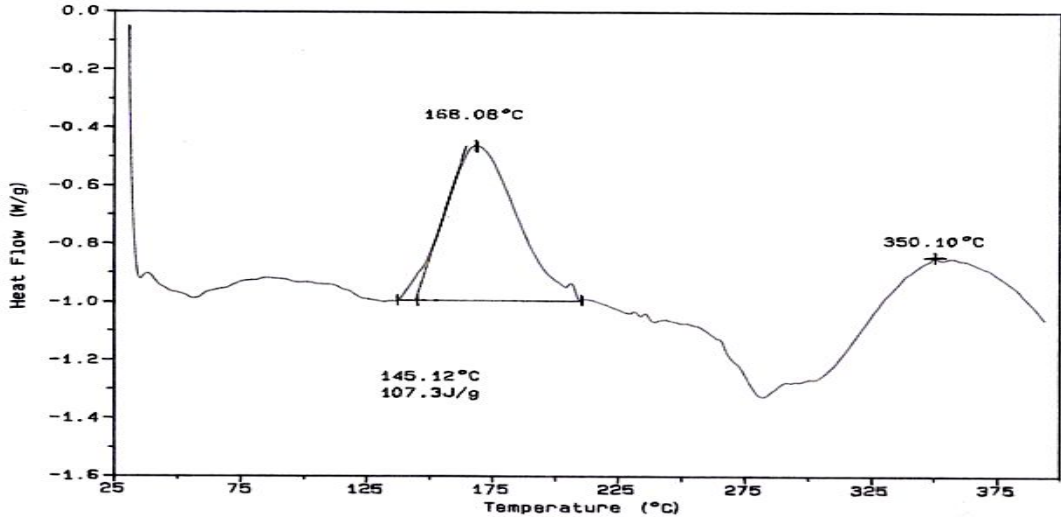
Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'ten görüldüğü gibi  $165\text{-}175^{\circ}\text{C}$  civarında geniş bir endotermik pik vardır. Bu pik yüksek sıcaklık da termal polimerleşme sonucu allil gruplarının da polimerleşmeye katılmasıyla olabilecek ve çapraz bağlanma sonrasında görülen pişirme pikidir ve olası Tg pikiyle çakıştığı için camsı geçiş sıcaklığını göstermemektedir. 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<sup>(85)</sup>.



Şekil 3.21. 25°C, 10 saat kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen ürünün DSC termogramı



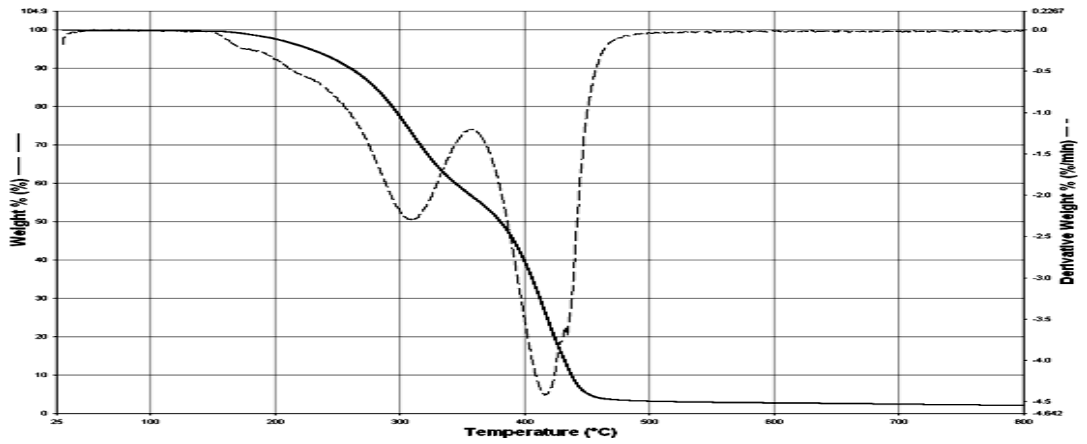
Şekil 3.22. 25°C, 10 saat, 2 V gerilim uygulanarak elde edilen ürünün DSC termogramı



**Şekil 3.23.** 60°C, 1,5 saat, 2 V gerilim uygulanarak elde edilen ürünün DSC termogramı

### 3.1.6. Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre Sistemi (TGA+ FTIR)

Çözücü derişimi sabit tutularak  $5 \times 10^{-3}M$  başlatıcı, 0,45M monomer kullanılarak 40°C'de 2V gerilimde 3,5 saat elektroliz yapılmıştır. Elde edilen ürünün TGA+FTIR analizi, 25-800°C aralığında 5°C/dakika ısıtma hızıyla alınmış ve aşağıdaki şekillerde (Şekil 3.24-3.28) verilmiştir.

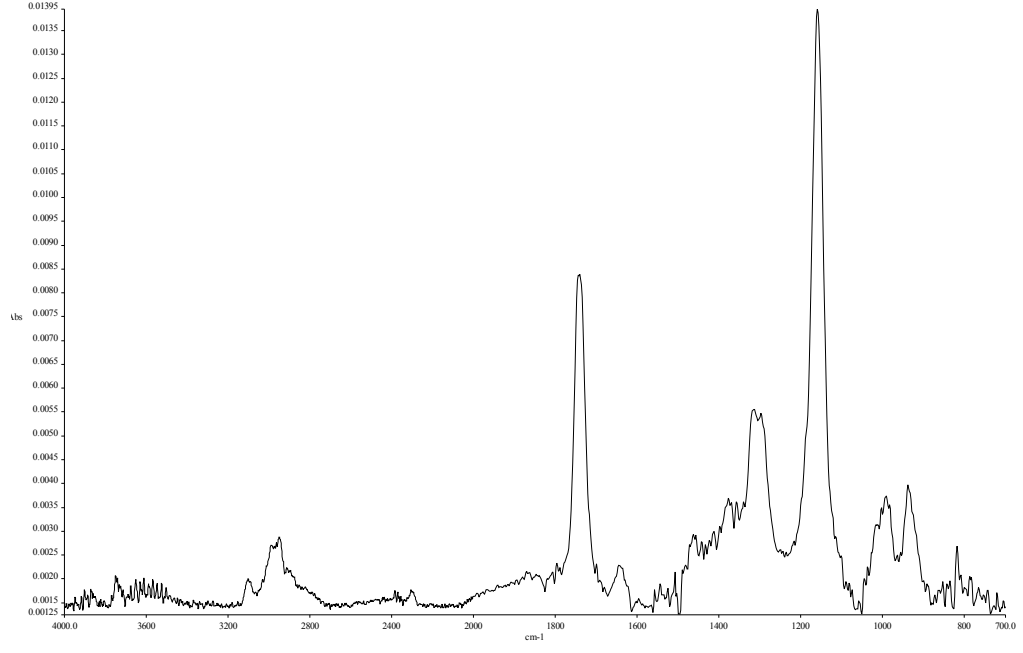


**Şekil 3.24.** Elektrolizle elde edilen PAMA'nın TGA Analiz sonucu

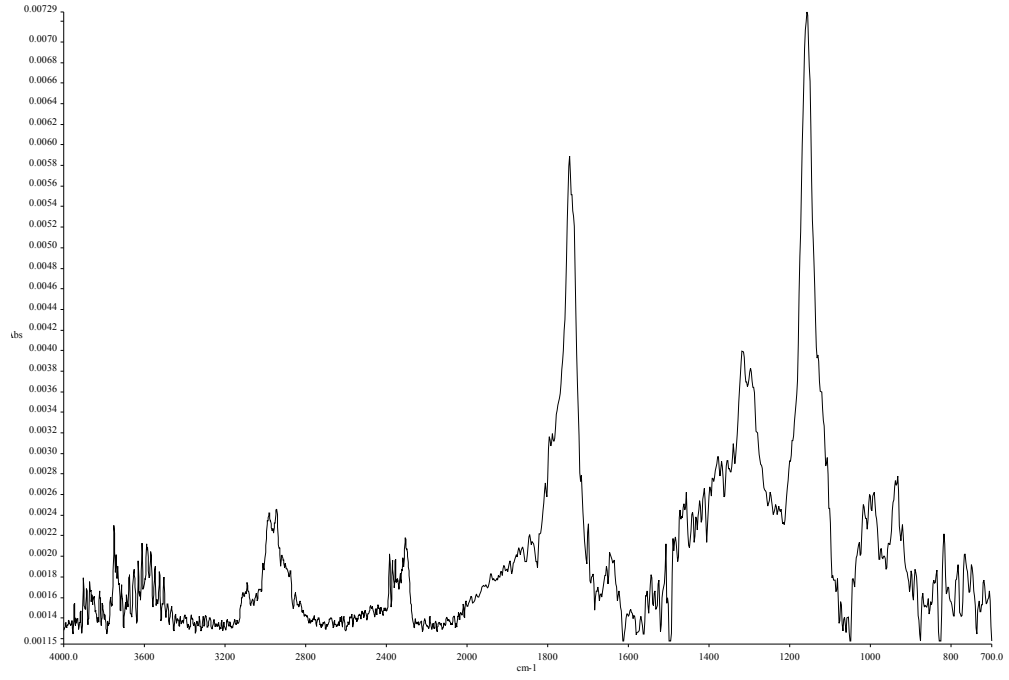
PAMA'nın TGA termogramı Şekil 3.24' de verilmiştir. 180°C'a kadar örneğin kütlesinde herhangi bir azalma görülmemiştir. Kırılma 180°C civarında başlamış 250°C'a kadar düşük hızda, maksimum görüldüğü 310°C'a kadar ise yüksek hızda devam etmiştir. Bu sıcaklıktan ikinci bir maksimum görüldüğü 410°C kadar kırılma devam etmiştir. 450°C'dan sonra ise %4'lük kısım kırılmadan kalmıştır.

TGA termogramı alınırken farklı sıcaklıklarda kırılan ürünlerin FTIR spektrumları alınmış ve bunlardan bazıları aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Şekil 3.25, 180°C'da kırılma başladıktan sonra 234°C'da alınan spektrumdur. Bu spektrumda polimerin yapısındaki allil gruplarının koptuğu görülmektedir. Spektrumda 3050 cm<sup>-1</sup> civarındaki pik H-C=, 2900cm<sup>-1</sup> daki pik H-C, 1700 cm<sup>-1</sup> deki pik C=O, 1630 cm<sup>-1</sup> daki pik ise allil grubunu yani CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> grubunu temsil etmektedir. Ayrıca 980 – 930cm<sup>-1</sup>'da görülen pikler yine allil grubunun -CH=C- karakteristik soğurma pikleridir.

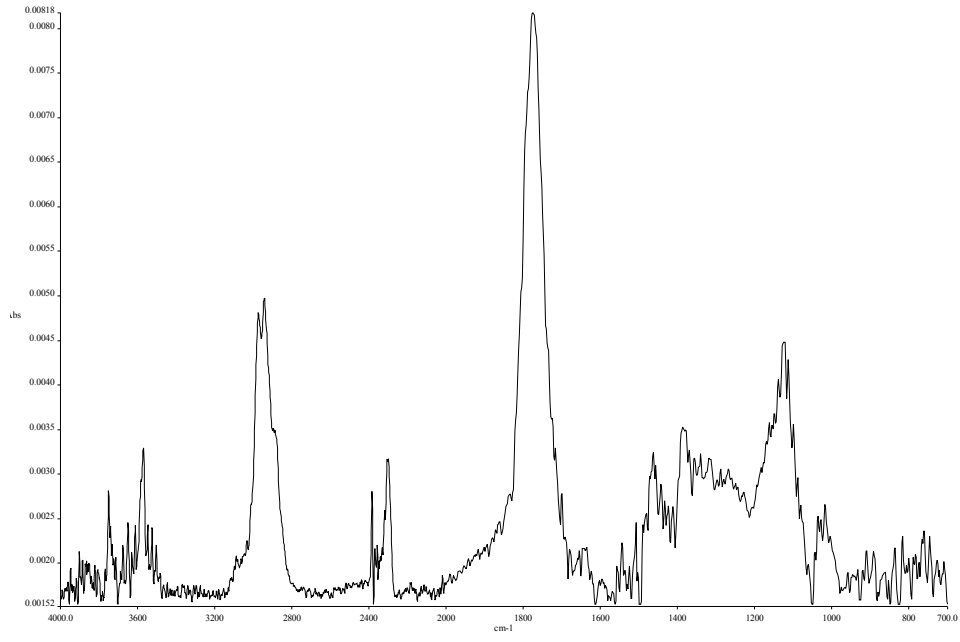
Şekil 3.24'de verilen termogram incelendiğinde bu tip kırılmanın 360°C kadar devam ettiği görülmektedir. Şekil 3.26'da verilen 309°C'da alınan ve Şekil 3.27'de verilen 358°C'da alınan FTIR spektrumları sıcaklığın artmasıyla hemen hemen aynıdır. Şekil 3.28'de verilen 500°C sıcaklıkta ikinci basamak kırılmada ise polimerin yapısındaki allil gruplarının yapıdan kopması ile anhidrit oluşumu ve anhidritin kırılması ile ortaya çıkan ürünlerin CO ve CO<sub>2</sub> olduğu düşünülmektedir. Vardareli T. ve arkadaşları<sup>(87)</sup> PAMA'nın ısıl kırılmasını MS ve TGA yöntemleriyle detaylı incelemişler, elde ettikleri ürünlerin yüksek sıcaklıklarda döngüselleşme ile anhidrit ve laktone dönüşüklerini rapor etmişlerdir.



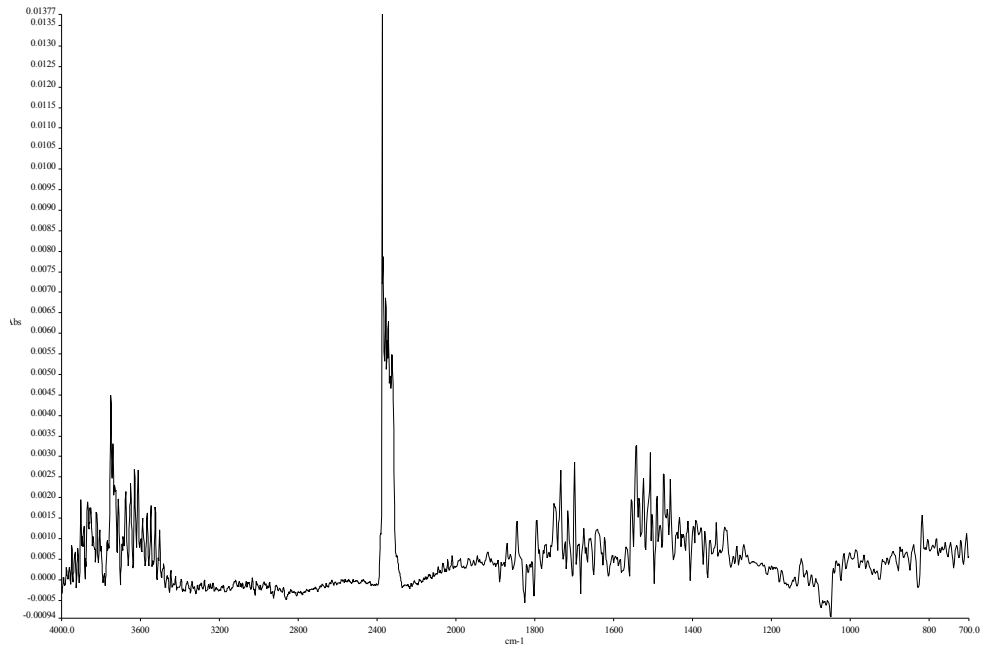
**Şekil 3.25.** Elektrolizle elde edilen PAMA'nın 234°C'deki FTIR spektrumu



**Şekil 3.26.** Elektrolizle elde edilen PAMA'nın 309°C'deki FTIR spektrumu



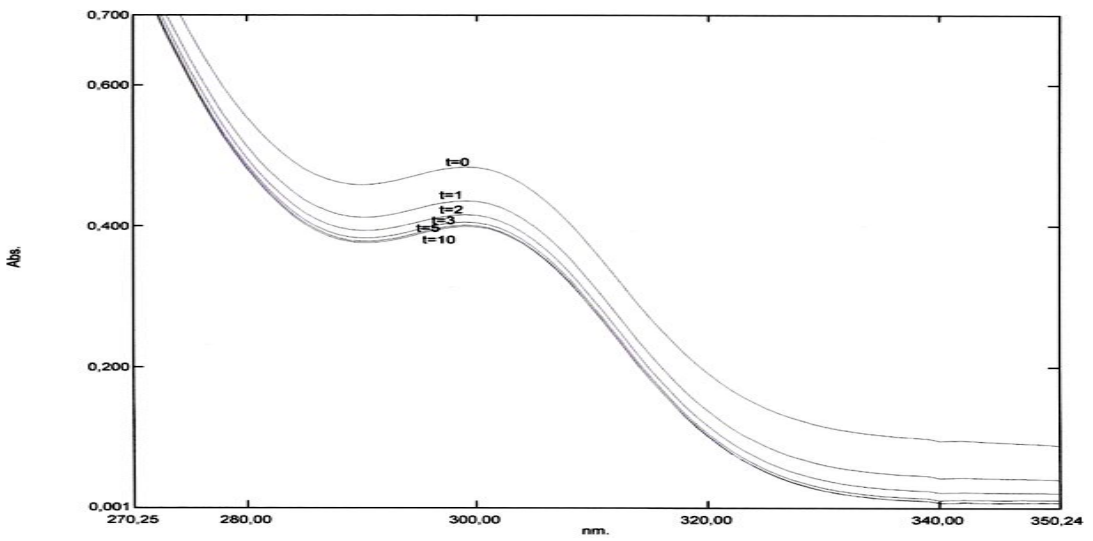
**Şekil 3.27.** Elektrolizle elde edilen PAMA'nın 358°C'deki FTIR spektrumu



**Şekil 3.28.** Elektrolizle elde edilen PAMA'nın 500°C'deki FTIR spektrumu

### 3.1.7. UV-Vis Sonuçları

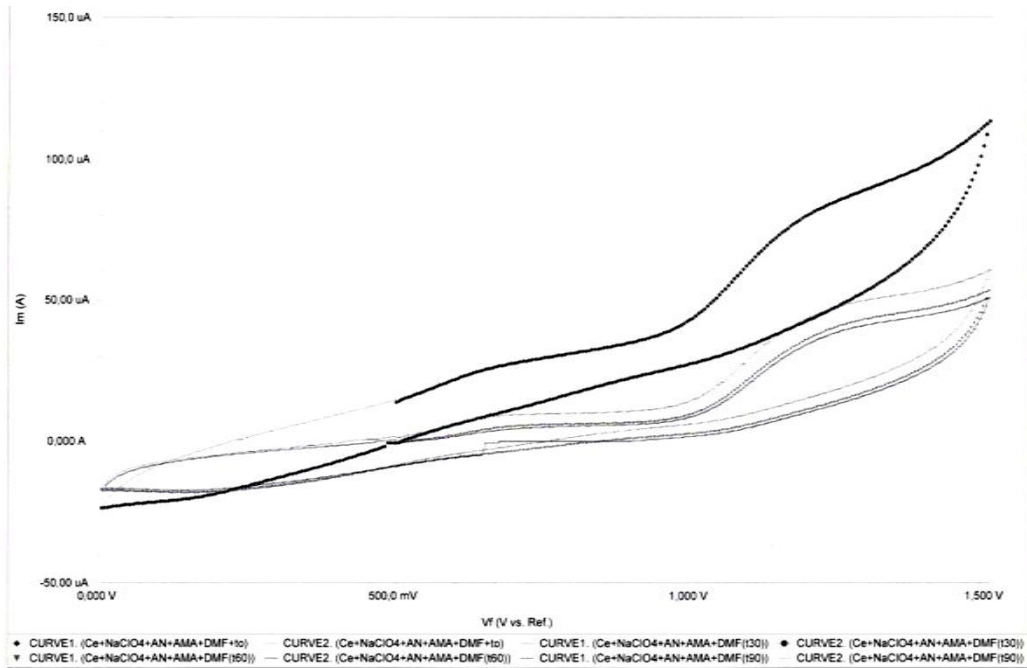
AMA ve Ce(IV) arasındaki tepkime mor ötesi-görünür bölge spektrofotometresi ile (UV-Vis) takip edilmiştir. Bu amaç için içinde DMF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O çözücüsü bulunan kör hazırlanmış ve bir kuvars hücreye konulmuş, diğer hücreye ise DMF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O çözücüsü içine 5,0x10<sup>-4</sup> M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> ve 9,0x10<sup>-3</sup> M AMA eklenmiştir. 200 nm–1100 nm aralığında t=0 dak, t=1 dak, t=2 dak, t=3 dak, t=5 dak ve t=10 dak için ölçüm yapılmış ve Şekil 3.29 elde edilmiştir. Ce(IV) iyonunun maksimum absorpsiyonu 301 nm bulunmuş ve aşağıdaki şekilde t=0 dakikadaki spektrum olarak verilmiştir. Aynı koşullarda monomer eklenmeden yapılan deneylerde absorbans değerlerinde herhangi bir değişme görülmez iken, monomer eklendiğinde maksimum absorbansta zamanla azalma görülmüştür. Bu azalma monomer ile ortamdaki Ce(IV) arasındaki tepkimeyi ifade etmektedir. Ce(IV) ve monomer derişimi bu deney için özel olarak seçilmiştir. Monomerin ve Ce(IV) derişiminin daha yüksek olduğu çözeltilerde absorbans değeri maksimum sınırını geçmiş ve spektrumu kesmiştir



Şekil 3.29. Alilmetakrilatın UV-Vis ölçümleri

### 3.1.8. Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

Dönüşümlü voltametri çalışmaları asetonitril çözücüsü içine 0,1M NaClO<sub>4</sub>, 5,0x10<sup>-2</sup> M DMF, 0,1 M AMA, 5,0x10<sup>-3</sup> M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> eklenmiş DV hücresi içinde 0,5-1,5 V gerilim aralığında, 200 mV/s tarama hızında, oda sıcaklığında, t=0 dak, t=30 dak, t=60 dak, t=90 dak için dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen eğriler Şekil 3.30'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi zamanla, tersinir olmayan oksitlenme pikinde azalma olmuştur. Bu azalma Ce(IV) ile DMF ve AMA'nın arasında bir tepkimenin olduğunu göstermektedir. AMA'nın olmadığı ortamda ise Ce(IV) iyonunun yükseltgenme piki görülmüş fakat zamanla pik boyunda azalma görülmemiştir.

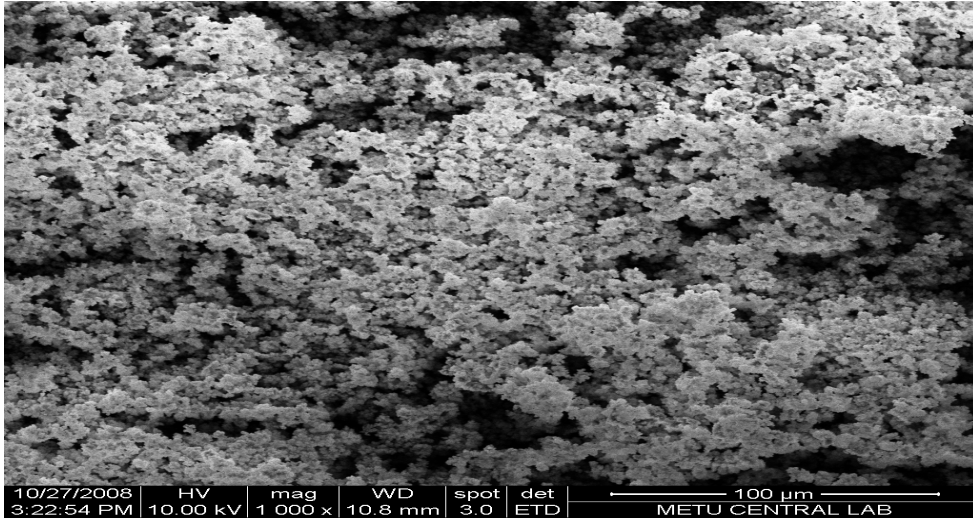


Şekil 3.30. Alilmetakrilatın Asetonitril içerisindeki dönüşümlü voltamogramı

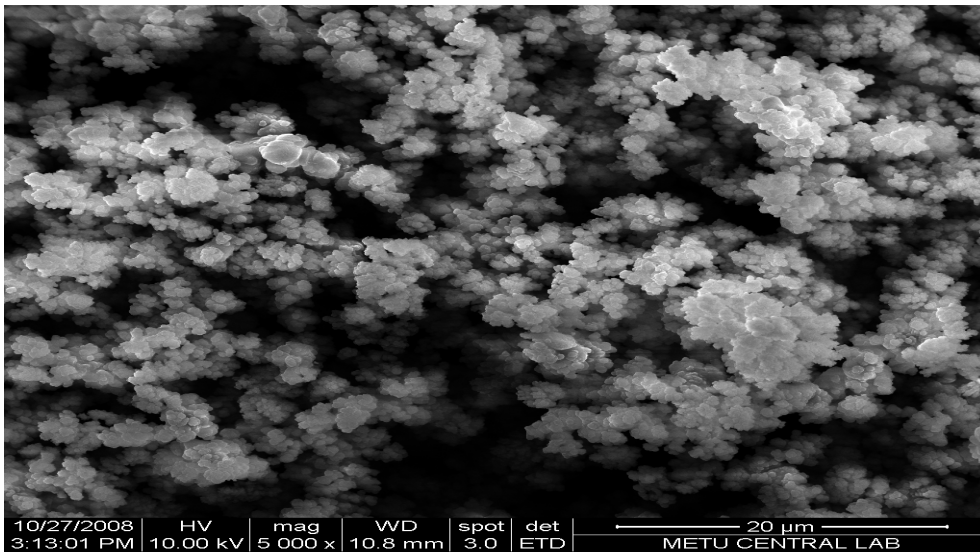


### 3.1.9. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Sonuçları

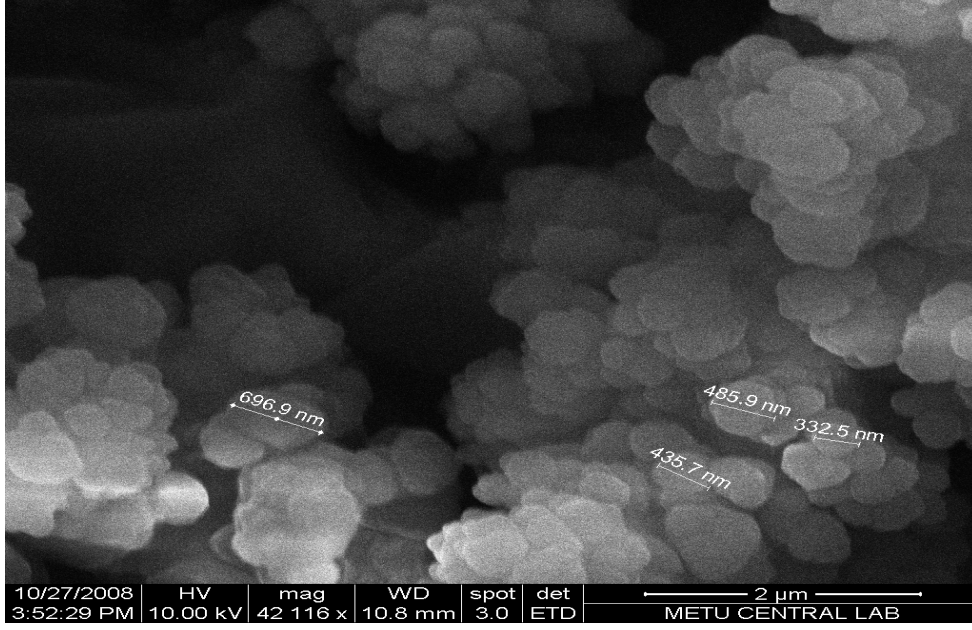
Çözücü derişimi, başaltıcı derişimi, monomer derişimi sabit tutularak 40°C, 2 V gerilimde, 16 saat elektroliz sonucu elde edilen polimer örneğinin (PAMA) taramalı elektron mikroskop görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



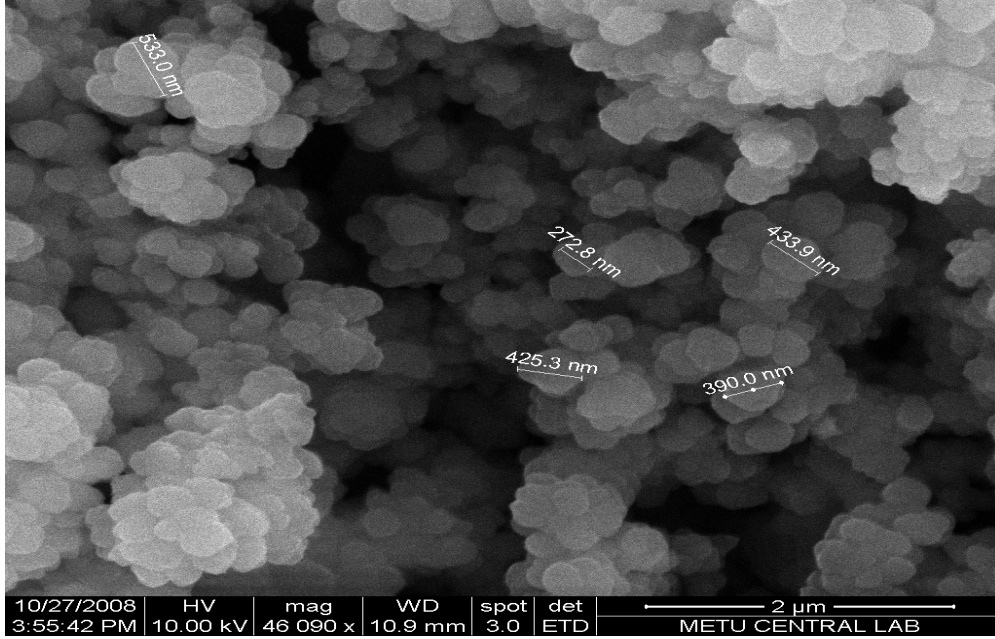
Şekil 3.31. 1000 defa büyütölmüş polimer örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 3.32. 5000 defa büyütölmüş polimer örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 3.33. 42116 defa büyütülmüş polimer örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 3.34. 46090 defa büyütülmüş polimer örneğinin SEM görüntüsü

Yukarıda verilen şekillerden de görüldüğü gibi polimer zincirleri plakalar halinde rastgele kümelenmiş ve birbirlerinin üzerine yığılmışlardır.

### 3.1.10. Elementel Analiz

2,0290g polimer örneği elementel olarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 3.14 ve Şekil 3.35’de verilmiştir. Polimerin hesaplanan yüzde bileşimi ile deneysel sonuçların büyük bir uyumluluk içinde olduğunu görülmüştür.

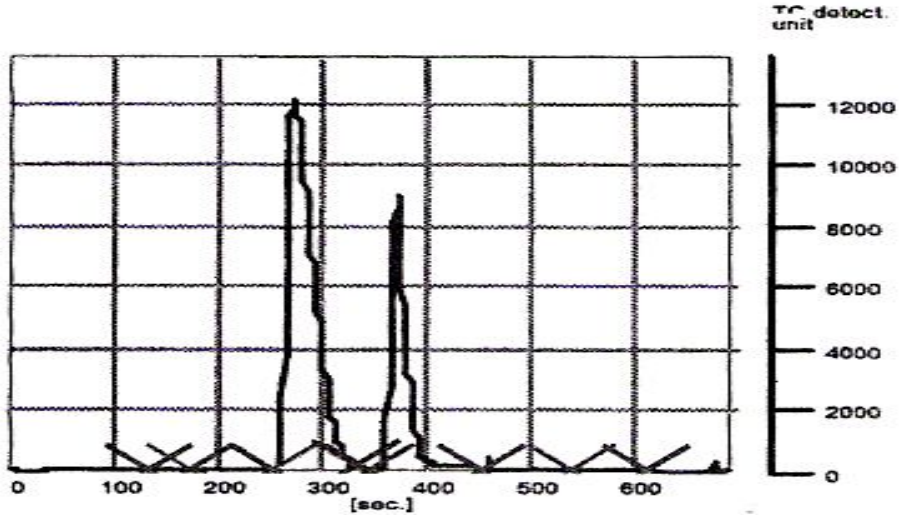
Sabit oranlar yasası uygulanarak yapılan hesaplamalar aşağıda gösterilmiştir.

$$\% C = [(7 \times 12) / 126] \times 100 = \%66,66$$

$$\% H = [(10 \times 1) / 126] \times 100 = \%7,93$$

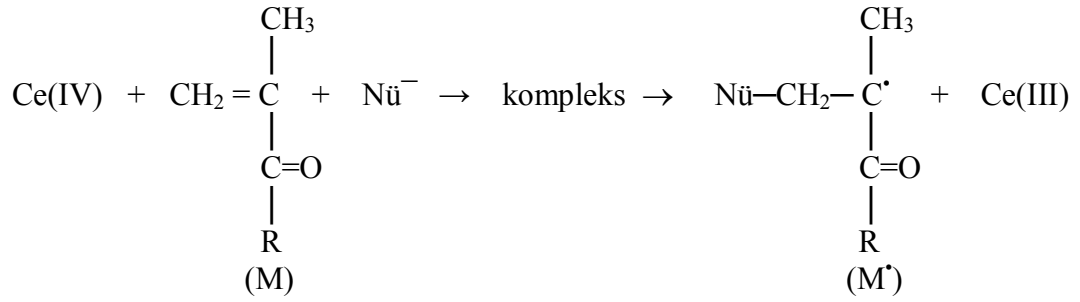
Çizelge 3.14. Elementel analiz sonuçları

	C(%)	H(%)	C alanı	H alanı	C çarp.	H çarp.
Analiz	66.57	7,890	35 242	13758	1,0189	1,0122
Teorik	66,66	7,93				

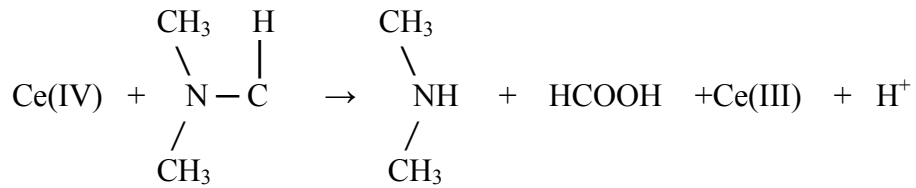


Şekil 3.35. Elementel analiz sonuçları

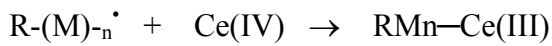
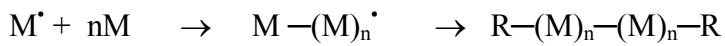
### 3.1.11. Polimerleşme Mekanizması



Nükleofil olarak kullanılacak ürünlerin üretilme mekanizmaları aşağıda verildiği gibidir.



Sonlanma tepkimeleri aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



#### 4. SONUÇLAR

1. Allil metakrilat, Ce(IV) varlığında DMF'li 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 31.6 kJ/mol'dur.
4. Polimerleşmenin yüzde dönüşümüne; uygulanan gerilimin, Ce(IV) iyonunun, monomer, DMF, sülfürik asit derişiminin etkisi, belirli bir değere kadar artan sonra ya azalan ya da sabit kalan bir değer şeklindedir.
5. Büyük oranda polimerleşme sırasında allil grupları polimerleşmeye katılmamaktadır. Polimerleşme vinilik bağın açılmasıyla olmaktadır.
6. Polimerleşmeyi hidrokinon durdurmaktadır.
7. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı olası pişme sıcaklığı ile çakıştığı için gözlenmemiştir.
8. 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.
9. Polimer plakalar şeklinde kümelenmiş ve birbirleri üzerine yığılmışlardır
10. Polimerleşme, sayfa 62'de verilen mekanizmada görüldüğü gibi monomer, Ce(IV), DMF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O varlığında oluşmaktadır.

## KAYNAKLAR

1. B. Baysal, Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, ISBN, 975, 429, 064, 4, Ankara, 1994.
2. M. Saçak, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, ISBN, 975, 8640, 27, 5, Ankara, 2004.
3. G. Akovalı, Polimer Temel ve Uygulamalı Polimer Yaz Okulu Notları, Edi, Ankara, 1984.
4. R. Joel Fried, Prentice Hall Boks, Polymer Science and Technology, 2nd Edi, ISBN 0, 13, 018168, 4.
5. A.S. Saraç, Redox Polymerization, Prog Polym Sci, 24, 1149, 1204 (1999).
6. J.H. Baxendale MC Evans, J.K. Kilham, Trans Faraday Soc, 42, 668 (1946).
7. W.G. Baro, J.H. Baxendale, P. George, K. Hargraxe, Trans Faraday Soc, 47, 462 (1951).
8. F.S. Dainton, J Phys Colloid Chem, 52, 490 (1948).
9. K.L. Berry, J.H. Peterson, J Am Chem Soc, 73, 5195 (1951).
10. S.R. Palit, T. Guha, Polym. Sci., A-1, 877 (1963).
11. S.P. Manickam, V.C. Singh, K. Venketrao, N. Subbaratnam, Polymer, 20(7), 917 (1979).
12. L.J. Wolfram, J.Menkart, Am Dystuff Repr, 56, 110 (1967).
13. G. Manivannan, P. Maruthamuthu, Makromol Chem, Rapid Commun, 6, 613 (1985).
14. D.L. Ball, J.O. Edwards, J Am Chem Soc, 78, 1125 (1956).
15. D.L. Ball, J.O. Edwards, J Phys Chem, 62, 343 (1958).
16. S.S. Hariharan, A. Meenakshi, Curr Sci, 46(20), 708, (1977).

17. P.L. Nayak, S. Lenka, M.K. Mishra, *J Polym Sci*, 18(7), 2247 (1980).
18. S.S. Hariharan, E. Meenakshi, *J Polym Sci Polym Lett*, 15(1), 1 (1977).
19. S.S. Hariharan, E. Meenakshi, *Macromol Chem*, 180(9), 2175 (1979).
20. G.S. Misra, J.J. Rebello, *Macromol Chem*, 176, 2203 (1975).
21. G.S. Misra, J.J. Rebello, *Macromol Chem*, 175,3117 (1974).
22. G.S. Misra, J.J. Rebello, *Macromol Chem*, 177, 21 (1976).
23. G.S. Misra, U.N.D. Bajpai, *Macromol Sci Chem A-13*(8), 1135 (1979).
24. F. Haber, J. Weiss, *R. Proc, Soc London Ser A*, 147, 333 (1934).
25. N. Uri, *Chem Rev*, 50,375 (1952).
26. W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, *Trans Faraday Soc*, 47, 462 (1951).
27. J.H. Baxendale, M.G. Evans, G.S. Park, *Trans Faraday Soc*, 42, 155 (1946).
28. C.E.H. Bown, A.G. White, *J Chem Soc*, 331, 339 (1951).
29. W.A. Waters, *Mechanism of oxidation of organic compounds*, London, Methven, 1964.
30. K. Jijie, M. Samtappa, V. Mahadevan, *J Polym Sci*, A-1, 4, 377 (1966).
31. V.S. Ananthanarayanan, M. Santappa, *J Appl Polym Sci*, 9, 2347 (1965).
32. S.B. Hana, W.R. Carrol, S. Attiga, W.H. Webb, *Z. Naturforsch, B Anorg Chem*, 30, 409 (1975).
33. G. Renders, G. Broze, R. Jerome, Teyssie Ph. *J Macromol Sci Chem A*, 16(8), 1399 (1981).
34. M. Fernandez, T. Fernandez, M.J. Fernandez, G.M. Guzman, *J Polym Sci Chem Ed* 22, 2729 (1984).
35. K.C. Gupta, K. Behari, *J Polym Sci*, 24, 767 (1984).
36. M.N. Fernandez, G.M. Guzman, *J Polym Sci* 27,2427 (1989).

37. M.N. Fernandez, G.M. Guzman, J Polym Sci, 27, 2703 (1989).
38. M.N. Fernandez, A. Pelayo, T.F. Otero, G.M. Guzman, J Polym Sci, Polym Lett Ed, 23, 79 (1985).
39. N. Mohanyt, B. Pradhan, M.C. Mohanta, Eur Polym J, 15, 743 (1979).
40. N. Mohantriy, B. Pradhan, M.C. Mohanta, J Macromol Sci, A 19(2), 283 (1983).
41. A. Jayakrishnan, M. Haragopal, V. Mahadevan, J Polym Sci, 19, 1147 (1981).
42. A. Raut, S.P. Raut, B.C. Shing, M. Santappa, Macromol Chem, 178, 639 (1977).
43. S.U. Subramanion, M. Santappa, Macromol Chem, 112, 1 (1968).
44. S.U. Subramanion, M. Santappa, J Polym Sci Pat A-1, 6, 493 (1968).
45. S.K. Saha, A.K. Chavdhuri, J Polym Sci, Polym Chem Ed, 10, 797 (1972).
46. A.S. Saraç, H. Başak, A.B. Soydan, A. Akar, Die Angew, Macromol Chem, 198, 191 (1992).
47. C.D. Erbil, B. Ustamehmetoğlu, G. Uzelli, A.S. Saraç, Eur Polym J 30, 149 (1994).
48. A.S. Saraç, B. Ustamehmetoğlu, C. Erbil, Polym Bull, 32, 91 (1994).
49. S. Büyüklen, A.S. Saraç; Zeit for Phys Chem, 205,181 (1998).
50. C. Erbil, A.B. Soydan, A.Z. Aroğuz, A.S. Saraç, Die Angew, Macromol Chem, 213, 55 (1993).
51. C. Erbil, C. Cin, A.B. Soydan, A.S. Saraç, J Appl Polym Sci, 47, 1643 (1993).
52. A.S. Saraç, C. Erbil, A.B. Soydan, J Appl Polym Sci, 47,877 (1992).
53. N. Köken, Seryumla Organik Fonksiyonel Uç Gruplu Polimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul, 1992.
54. E.R. Blaut, B.E. Osterberg, J Polym Sci, 1,230 (1946).



55. G.F. D'alelio, T.R. Hoffend, *J Polym Sci Part A-1*, 5, 323-337 (1967).
56. H. Zhang, E. Ruckenstein, *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, 35, 2901-2906 (1997).
57. S.G. Chen, D.B. Sparrow, *J Polym Sci*, 3, 693-703 (1948).
58. J.P.J. Higgins, K.E. Weale, *J Polym Sci Part A-1*, 6, 3007-3013 (1968).
59. A. Matsumoto, H. Ishido, M. Oiwa, *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 20, 3207-3217 (1982).
60. F. Heatley, P.A. Lovell, J. Mc Donald, *Eur Polym J*, 29, 255-268 (1993).
61. A. Matsumoto, S. Asai, H. Aota, *Macromol Chem Phys*, 201, 2735-2741 (2000).
62. A. Matsomoto, S. Asai, S. Shimizu, H. Aota, *Eur Polym J*, 38, 863-868 (2002).
63. A. Matsumoto, M. Fujihaski, H. Aota, *Eur Polym J*, 39, 2023-2027 (2003).
64. M. Mennicken, R. Nagelsdiek, H. Keul, H. Höcker, *Macromol Chem Phys*, 205, 2429-2437 (2004).
65. R. Paris, J.L. de la Fuente, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, 43, 2395-2406 (2004).
66. T. Hirano, T. Kitayama, J. Cao, K. Hatada, *Polym J*, 32, 961-969 (2000).
67. R. Nagelsdiek, M. Mennicken, B. Maier, H. Keul, H. Höcker, *Macromolecules*, 37, 8923-8932 (2004).
68. Y. Liu, R. Mao, M.B. Huglin, *Polymer*, 37, 1437-1441 (1996).
69. A. Matsumoto, *Macromol Symp*, 179, 141-152 (2002).
70. S. Zulfigar, K. Masud, A. Piracha, and I.C. Mc Neill, *Polym Degrad Stab*, 55, 257-263 (1997).
71. A. Usanmaz, T.K. Vardereleli, S. Keskin, 45, 302-311 (2008).

72. C.F. Fanta and E.B. Bagley, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, H.F. Mark, E.D. Wiley, New York, Suppl. Vol.2, p.665 (1997).
73. T. Takahashi, Y. Hori, and I. Sato, J polym. Sci. A-1, 6, 2091 (1968).
74. A. Akar, O. Galioğlu, A. Göçmen and A.S. Saraç, J Appl Polym. Sci, 39,1657 (1990).
75. A.S. Saraç, B. Ustamehmetoğlu, H. Yıldırım, J Appl Polym Sci, 84, 723-728 (2002).
76. A.S. Saraç, S. Özkara, B. Ustamehmetoğlu, and E. Sezer, J Macromol Sci, Part A-Pure and applied Chemistry 40, 2, 193-207 (2003).
77. A.S. Saraç, C. Erbil and A.B. Soydan, J Appl Poly Sci, 44, 877-881 (1992)
78. E. Erbil, C. Cin, A.B. Soydan and A.S. Saraç, J Appl Polym Sci, 47, 1643-1648 (1993).
79. A.S. Saraç, C. Erbil and B. Ustamehmetoğlu, Polym Bull, 33, 535-540 (1994).
80. A.S. Saraç, A.B. Soydan, and V. Coka, J Appl Polym Sci, 62, 111 (1996).
81. C. Özeroğlu, O. Güney, A.S. Saraç, and M.I. Mustafaev, J Appl Polym Sci, 60, 759 (1996).
82. B. Ustamehmetoğlu, M.I. Mustafaev, A.S. Saraç, Polymer News, 23, 393 (1998).
83. A.S. Saraç, S. Özkara, B. Ustamehmetoğlu, G. Özgür, J Polyr Sci, Part A: Polym. Chem., 37, 2319-2327 (1999).
84. A.S. Saraç, Ş. Özkara, B. Ustamehmetoğlu, and E. Sezer, Journal of Macromolecular Science, Part A-Pure and Applied Chemistry Vol 40, 2, 193-207 (2003).
85. A.S. Saraç, Ş. Özkara, Macromolecular Chem. Phys. 201, 2742-2746 (2000).

**86.** A. Usanmaz, F. Türker, A. Doğan and N. Akkaş, *J Appl Polym Sci*, 65, 1409-1417 (1998).

**87.** T.K. Varderele, S. Keskin and A. Usanmaz, *Journal of Macromolecular Science Part A:Pure and Applied Chemistry*, 43, 1569-1581 (2006).