

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**REDOKS YÖNTEMİ İLE POLİAKRİLONİTRİL  
MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
BLOK KOPOLİMER ELDESİNDE KULLANILMASI**

**Edip TAŞKESEN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA**

**2008**

Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ danışmanlığında, Edip TAŞKESEN'nin hazırladığı "**Redoks Yöntemi İle Poliakrilonitril Makrofotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu Ve Blok Kopolimer Eldesinde Kullanılması**" konulu bu çalışma 22/01/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRKMEN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEN

**Bu Tezin Kimya Anabilim Dalı'nda Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.**

**Prof. Dr. İbrahim BOLAT**  
Enstitü Müdürü

**Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.**  
**Proje No: 776**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Redoks Polimerizasyonu.....	4
2.1.1. Redoks polimerizasyonlarının özellikleri.....	4
2.1.2. Redoks başlatıcıları.....	5
2.1.3. Seryum tuzları takkında genel bilgi.....	6
2.2. Fotopolimerizasyon.....	8
2.2.1. Fotobaşlatıcılar.....	12
2.2.1.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar.....	12
2.2.1.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar.....	16
2.2.2. Dönüşüm (Transformasyon) tepkimeleri.....	21
2.2.2.1. Direk Dönüşüm.....	23
2.2.2.2. Katyonik ve anyonik direk dönüşüm.....	23
2.2.2.3. Radikalden katyona direk dönüşüm.....	24
2.2.2.4. İndirek dönüşüm.....	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	27
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	27
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	28
3.2. Yöntem.....	29
3.3. Sentez.....	30
3.3.1. Poliakrilonitril Makrofotobaşlatıcısının Redoks Polimerizasyon yöntemiyle sentezi.....	30
3.3.2. Fotokimyasal radikalik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi.....	32
3.3.2.1. Poliakrilonitril(PAN) – poli(metil metakrilat) blok kopolimeri.....	32
3.3.2.2. Poliakrilonitril(PAN)- poliakrilamid blok kopolimeri.....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	34
4.1. Reaksiyon Mekanizması.....	34
4.2. Başlatıcı (HE-HMPP,Irgacure 2959) etkisi.....	39
4.3. Ce (IV) etkisi.....	40
4.4. Monomer (Akrilonitril) etkisi.....	41
4.5. Asit (HNO <sub>3</sub> ) etkisi.....	43
4.6. Sıcaklık etkisi.....	45
4.7. Sentezlenen maddelerin spektroskopik yöntemler ile açıklanması.....	46
4.7.1. Poliakrilonitrilin karakterizasyonu.....	46
4.7.2. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu.....	50
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	58
ÖZET.....	59
SUMMARY.....	61

## ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

### REDOKS YÖNTEMİ İLE POLİAKRİLONİTRİL MAKROFOTOBASLATICISININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BLOK KOPOLİMER ELDESİNDE KULLANILMASI

Edip TAŞKESEN

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENÇİ  
Yıl: 2008, Sayfa: 62

Yeni DMF (dimetil formamid) çözünebilir zincir ortası fotoaktif poliakrilonitril (PAN) makrofotobaslatıcısı redoks polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. İki hidroksi fonksiyonuna sahip 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (HE-HMPP, Irgacure 2959) fotobaslatıcısı ile birlikte seryum (IV) amonyum nitrat ile başlatılan akrilonitril (AN) polimerizasyonu sulu nitrik asitli ortamda incelenmiştir. HE-HMPP, AN ve Ce(IV) konsantrasyonlarının polimerizasyon hızına, polimerlerin mol kütesine, monomerin yüzde dönüşümüne ve polimerlerin intrinsik vizkozitelerine etkileri incelendi. Fotodegradasyon, IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV ve floresans spektroskopik çalışmaları, zincir ortasında istenen fotobaslatıcı fonksiyonuna sahip poliakrilonitrilin sentezlenmiş olduğunu gösterdi. Elde edilen bu poliakrilonitril ön polimeri metil metakrilat (MMA) ve Akrilamid (AAm) monomerleri varlığında fotokimyasal başlatılmış serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerler elde etmek için kullanıldı.

**ANAHTAR KELİMELER:** Poliakrilonitril, Redoks Polimerizasyonu, Makrofotobaslatıcı, Blok Kopolimer

## **ABSTARCT**

**MSc Thesis**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NOVEL MID-CHAIN MACROPHOTOINITIATOR OF POLYACRYLONITRILE BY Ce(IV)/HNO<sub>3</sub> REDOX SYSTEM**

**Edip TASKESEN**

**Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa DEGIRMENCI  
Year: 2008, Page: 62**

A new DMF (dimethyl formamide) soluble mid-chain macrophotoinitiator of polyacrylonitrile (PAN) has been synthesized by redox polymerization. The polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by di hydroxy functional photoinitiator namely, 2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl propane-1-one (HE-HMPP), Irgacure 2959, in combination with cerium(IV) ammonium nitrate has been investigated in aqueous nitric acid. The effects of HE-HMPP, AN, and Ce(IV) concentrations on the polymerization rate, molecular weight of polymers, monomer conversions and intrinsic viscosities of polymers were investigated. The photodegradation and IR, H-NMR, UV, and fluorescence spectroscopic studies revealed that polyacrylonitrile with desired photoinitiator functionality in the middle of the chain was obtained. This prepolymer was used in photoinduced free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) and Acrylamide (AAm) to produce block copolymers.

**KEYWORDS:** Polyacrylonitrile, Redox polymerization, Macrophotoinitiator, Block copolymer

## TEŞEKKÜR

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım Harran Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın **Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ**'ye en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bize bu çalışmamızda maddi olarak destekte bulunan HÜBAK' a teşekkür ederim.

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren ailemin tüm fertlerine, en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması.....	8
Şekil 2.2. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı.....	11
Şekil 2.3. İzobutilvinilelerin N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu.....	11
Şekil 2.4. Benzoinin,benzoil radikali ve $\alpha$ -süstitüe benzil radikalioluşturması.....	13
Şekil 2.5. Benzoin aril eterin $\alpha$ ve $\beta$ bölünme reaksiyonu.....	13
Şekil 2.6. Benzoin esterin yan reaksiyonları.....	14
Şekil 2.7. Süstitüe benzil radikalleri ve reaksiyonları.....	14
Şekil 2.8. Benzofenonun tersiyer amin ile reaksiyonu.....	18
Şekil 2.9. Michler ketonu.....	19
Şekil 2.10. Michler ketonunun uyarılma reaksiyonu.....	19
Şekil 2.11. Tiyo oksantanın yapısı .....	19
Şekil 2.12. Direk transformasyon mekanizması.....	22
Şekil 2.13. İndirek dönüşüm reaksiyonu.....	22
Şekil 2.14. Anyonik ve katyonik polimerizasyon.....	23
Şekil 2.15. Anyonik ve katyonik sistemler arasında elektron transferi.....	23
Şekil 2.16. THF'nin blok kopolimeri.....	24
Şekil 2.17. p-metoksisitiren ve siklohekzen oksit bir blok kopolimer eldesi.....	25
Şekil 3.1. Yöntemlerin şematik olarak gösterimi.....	29
Şekil 3.2. PAN makrofotobaşlatıcısının sentezi tepkimesi.....	31
Şekil 3.3. Deney düzeneği fotoğrafı.....	31
Şekil 3.4. PAAm-PMMA blok kopolimeri sentezi tepkimesi.....	32
Şekil 3.5. PAAm-PAN blok kopolimer sentezi tepkimesi.....	33
Şekil 4.1. Poliakrilonitril(PAN) makrofotobaşlatıcısının sentezi ile ilgili reaksiyon mekanizması.....	36
Şekil 4.2. Başlatıcı konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik vizkoziteye etkisi.....	39
Şekil 4.3. Ce(IV) konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik vizkoziteye etkisi.....	41
Şekil 4.4. AN konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik vizkoziteye etkisi.....	42
Şekil 4.5. HNO <sub>3</sub> konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik vizkoziteye etkisi.....	43
Şekil 4.6. Sıcaklığın monomer dönüşümü ve intrinsik vizkoziteye etkisi.....	45
Şekil 4.7. PAN'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (D <sub>2</sub> O içinde).....	47
Şekil 4.8. HE-HMPP-PAAm bileşiğin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.9. DMF'de alınmış HE-HMPP Uv spektumları.....	48
Şekil 4.10. DMSO'da alınmış HE-HMPP floresans spektrumları.....	49
Şekil 4.11. PAN makrofotobaşlatıcısının fotopolimerizasyon ile ilgili reaksiyon mekanizması.....	50
Şekil 4.12. PAN-b-PMMA'nın FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.13. PAN-b-PMMA'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> içinde).....	64
Şekil 4.14. PAN-b-PAAm'nin FT-IR spektrumu .....	52
Şekil 4.15. PAN-b-PAAm'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO-d <sub>6</sub> içinde).....	53

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 2.1. Bazı unimoleküler fotobaşlatıcılar.....	16
Çizelge 2.2. Bazı bimoleküler fotobaşlatıcılar.....	20
Çizelge 2.3. Blok kopolimer sentezinde kullanılan dönüşüm reaksiyonları.....	26
Çizelge 4.1. Başlatıcı (HEHMPP),Ce(IV) ve AN konsantrasyonlarının polimerizasyon hızına etkileri.....	38
Çizelge 4.2. HNO <sub>3</sub> konsantrasyonunun ve sıcaklığın polimerizasyon hızına etkileri	38
Çizelge 4.3. Artan başlatıcı konsantrasyonuna karşılık molekül ağırlıkları.....	40
Çizelge 4.4. Artan Ce(IV) konsantrasyonuna karşılık molekül ağırlıkları.....	41
Çizelge 4.5. Artan AN (Akrilonitril) konsantrasyonuna karşılık molekül ağırlıkları.....	43
Çizelge 4.6. Artan HNO <sub>3</sub> konsantrasyonuna karşılık molekül ağırlıkları.....	44
Çizelge 4.7. Sıcaklığa karşılık molekül ağırlıkları.....	46



## SİMGELER DİZİNİ

AAm	: Akrilamid
AN	: Akrilonitril
Ag <sup>+</sup>	: Gümüş +1 iyonu
CAN	: Amonyum seryum(IV) nitrat
Ce(IV)	: Seryum +4 iyonu
Cu <sup>+2</sup>	: Bakır +2 iyonu
Cr <sup>+2</sup>	: Krom +2 iyonu
D <sub>2</sub> O	: Döteryumlu su
dk	: Dakika
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DTA	: Diferensiyel termal analiz
FB	: Fotobaşlatıcı
Fe <sup>+2</sup>	: Demir +2 iyonu
Fe <sup>+3</sup>	: Demir +3 iyonu
FTIR	: Fourier Transform Infrared
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
HE-HMPP	: 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik Asit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen peroksit
hν	: Işın
I	: Başlatıcı
<i>k</i>	: Tepkime hız sabiti
KBr	: Potasyum bromür
kcal	: Kilokalori
<i>k<sub>d</sub></i>	: Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti
M	: Monomer
MMA	: Metilmetakrilat
<i>M<sub>n</sub></i>	: Aktif polimer zinciri
<i>M<sub>v</sub></i>	: Kütlece ortalama molekül ağırlığı
Mo <sup>+3</sup>	: Molibden +3 iyonu
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NH <sub>3</sub>	: Amonyak
[η]	: İntristik vizkozite
PAAm	: Poliakrilamid
PAN- <i>b</i> -PMMA	: Poliakrilonitril-polimetil metakrilat blok kopolimeri
PAN- <i>b</i> -PAAm	: poliakrilonitril-Poliakrilamid blok kopolimeri
PAN	: Poliakrilonitril(PAN)
ppm	: Milyonda bir
PVC	: Poli(vinil klorür)
R <sup>·</sup>	: Başlatıcı radikali
<i>R<sub>p</sub></i>	: Polimerizasyon hızı
<i>T<sub>g</sub></i>	: Camı geçiş sıcaklığı
Ti <sup>+3</sup>	: Titan +3 iyonu
%T	: Yüzdece geçirgenlik
U <sup>+2</sup>	: Uranyum +2 iyonu
UV	: Ultra Viyole

## 1. GİRİŞ

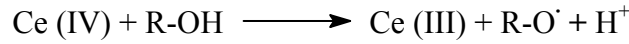
Serbest Radikalik Polimerizasyon tepkimeleri birçok başlatıcı sistemi ile gerçekleşmektedir. İyi bir başlatıcı ısıtıldığında, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerden daha fazla aktif olan radikaller oluşturma özelliğine sahip bir bileşiktir. Bunlardan en önemlileri peroksitler, azo bileşikleri, radyoaktif ışınlar, X-ışınları ve redoks çiftleridir. Başlatıcıdan oluşan radikallerin, monomerle tepkimeye girip aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gerekir.

Redoks polimerizasyonu yönteminde -OH veya -COOH gibi fonksiyonel bir gruba sahip olan bileşikler başlatıcı olarak kullanılabilir. Seryum amonyum nitrat ve seryum amonyum sülfat tuzları alkol, amin ve aldehit gibi bir indirgen varlığında etkili redoks sistemleri oluşturdukları bilinmektedir (Mino, 1959; Saha ve Chaudhuri, 1972; Riaz, 1978). Bu yöntem, uç grubunda -OH veya -COOH bulunan polimerlere uygulandığında blok kopolimerler, yan gruplarda -OH veya -COOH bulunan polimerlere uygulandığında ise graft (aşı) kopolimerler sentezlemek mümkündür. Ce(IV)-alkol Ce(IV)-organik asit redoks sistemi ile başlatılan vinilik monomerlerin (akrilonitril, akril amit, metil metakrilat gibi) polimerizasyonu ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur (Tunca, 1989; Erim, 1992; Andrzej, 1999; Chowdhury ve Pal, 1999; Arslan ve Hazer, 1999; Öz ve Akar, 2000; Nayak ve Singh, 2001; Oz, 2001; Yagci ve Yildiz, 2005; Wang, 2005).

Son yıllarda, seryum (IV) ve bir indirgen çifti varlığında gerçekleştirilen redoks polimerizasyon yöntemi ilgili çalışmalarda büyük bir artış gözlenmiştir. Seryum tuzlarının yaygın olan değerlikleri +3 ve +4 dir. Seryum (IV) -seryum (III) redoks çiftinin oldukça yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahip olması, onun çok

hızlı elektron transferi yapabilen oldukça kuvvetli yükseltgen bir madde olduğunu gösterir ve bu özelliklerinden yararlanılarak serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmaktadır.

Ce (IV)  $\longrightarrow$  Ce (III)'e indirgenirken serbest kalan tek elektron, bir alkol, amin veya organik asit ile kolayca serbest radikal verir ve polimerizasyonu başlatır. Örneğin organik madde olarak alkol alındığında aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi radikal oluşur ve oluşan bu radikal polimerizasyonu başlatır.



Bu şekilde polimerizasyon çok kolay ve düşük sıcaklıklarda bile oldukça verimli olarak gerçekleşmektedir. Polimerizasyon esnasında Seryum (IV) , Seryum (III)'e indirgenerek Seryum (III) veya Seryum (III)-sülfat halinde polimerizasyonu sonlandırabilmektedir (NARITA, H. , and MACHIDA, S. , 1966).

Makrofotobaşlatıcı kavramı **makro** moleküler ve **fotobaşlatıcı** kelimelerinin kısaltılmış şeklidir. Genellikle bir makrofotobaşlatıcı, ana zincir veya zincir ucunda polimerizasyon reaksiyonlarının başlatılmasını sağlayan bir fotoaktif grup içeren makromolekülü ifade etmektedir. Macrofotobaşlatıcılar UV-sertleştirme uygulamalarında kullanılmaları ve aynı zamanda fotoaktif grubun konumuna bağlı olarak graft ve blok kopolimerlerin sentezinde başlatıcı fonksiyonu görmelerinden dolayı bilimsel ve teknolojik olarak büyük bir öneme sahiptirler. Polimerik fotobaşlatıcılardan beklenen avantajlar iyi uyumluluk, göçme olaylarının az olması ve istenmeyen kokulara neden olan düşük mol ağırlıklı analoglarına göre az uçucu olmalarıdır. Macrofotobaşlatıcıların sentezi ile ilgili olarak farklı araştırmacılar tarafından yapılan birçok çalışmayı literatürde bulmak mümkündür (Carlini, 1995; Degirmenci, 2002; Corrales, 2003; Degirmenci, 2004; Degirmenci, 2005). Bu yöntemlerin bir kısmı Kontrollü/Yaşayan polimerizasyon (Matyjaszewski ve Xia, 2001), diğerleri de normal geleneksel polimerizasyon yöntemleridir.

Blok kopolimerler üstün mekanik ve dayanım özelliklerinden dolayı sanayide oldukça geniş bir uygulama alanı olan polimerlerdir. Bunların sentezi ile ilgili olarak literatürde şimdiye kadar birçok metot önerilmiştir (Yagci ve Mishra, 1994). Bu metotlardan bir tanesi de Dönüşüm polimerizasyonu yöntemidir (Yagci ve Mishra, 1996; Yagci ve Reetz, 1997). Dönüşüm polimerizasyonu metodu ile aynı mekanizmayla polimerleşmeyen birçok monomerden farklı polimerizasyon yöntemlerini birleştirerek blok kopolimerler sentezlemek mümkündür. Zincir ortasında veya uç grubunda fotoaktif grup içeren bir polimerik fotobaşlatıcının (makrofotobaşlatıcı) başlatıcı olarak kullanılmasıyla dönüşüm polimerizasyonu metodu uygulanarak blok kopolimer sentezlenmesi bilinen ve uygulanan bir yöntemdir. Son zamanlarda dönüşüm polimerizasyonu yöntemi kullanılarak, blok kopolimer sentezi ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Düz ve Yagci, 1999; Yildirim, 1999; Degirmenci, 2002; Degirmenci, 2005).

Bu çalışmada, zincir ortasında fotoaktif grup içeren poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısının Ce(IV), HNO<sub>3</sub> ve 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon fotobaşlatıcısı varlığında redoks polimerizasyonu yöntemi ile sentezi, karakterizasyonu ve blok kopolimer eldesinde kullanılması amaçlanmıştır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Redoks Polimerizasyonu

Bir redoks reaksiyonu neticesinde ara ürün olarak elde edilen serbest radikallere redoks polimerizasyonunu başlatan maddeler denilmektedir. Oksidan madde "katalizör" veya "başlatıcı", redüktan madde ise "aktivatör" veya "hızlandırıcı" olarak adlandırılmaktadır.

Sulu ve emülsiyon polimerizasyonlarında kullanılan dissosiyel başlatıcılar, tek başlarına kullanıldıklarında indüksiyon periyotları uzun olarak gözlenir. Bunun üzerine, ilk önce Almanya ve daha sonra da Amerika ve İngiltere'de redoks başlatıcılarının kullanılması yaygınlaşmıştır.

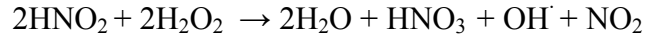
#### 2.1.1. Redoks polimerizasyonlarının özellikleri

- a) İndüksiyon periyotları çok kısadır,
- b) Termal başlamanın ~30 kcal/mol mol olan aktivasyon enerjisine göre aktivasyon enerjisi düşüktür. Aktivasyon enerjisinin düşük olması polimerizasyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlar ayrıca oluşan ürünün özelliklerini değiştirebilen yan reaksiyonların gerçekleşme olasılığını azaltır.
- c) Polimerizasyon reaksiyonu düşük sıcaklıkta kolay kontrol edilerek yüksek verimle molekül ağırlıkları büyük olan polimerler çok kısa bir sürede elde edilebilir.
- d) Redoks reaksiyonlarında elde edilen ara radikal ürünlerin var olması redoks polimerizasyonunun meydana geldiğinin bir kanıtıdır. Polimerlerin uç grupları olan bu radikallerin gösterilmesi, redoks reaksiyonların reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesinde yardımcı olmaktadır.

### 2.1.2. Redoks başlatıcıları

Redoks ile başlatılan polimerizasyonlar ilk defa 1937 yılında Almanya'da bulunmuş olup, daha sonra 1945'te Amerika'da ve 1946 tarihinde ise İngiltere'de oksidan başlatıcısına bir indirgeyici madde ekleyerek sulu veya emulsiyon polimerizasyonundaki indüksiyon periyodunu uzaklaştırma girişiminde bulunmuştur. Sulu polimerizasyon için bir redoks çifti oluşturan bileşiklerin asıl özelliği, sudaki çözünürlükleri, aktif, kararlı ve oldukça hızlı radikaller üretmeleridir.

Polimer zincirinde hidroksil gruplarının diğer kimyasal yollarla olduğu kadar boya etkileşimi ile saptanması bu gerçeği doğrulamaktadır. Akrilonitril polimerizasyonunda polimerizasyon hızının maksimum olabildiği sulu çözeltide  $Fe^{+2}/H_2O_2$ 'nin oranı optimum olabilir. Kritik oranın üzerinde, redoks reaksiyonu ile oluşan fazla  $Fe^{+3}$  iyonları, hızlı zincir sonlandırılması ile hızı geciktirebilecektir.  $H_2O_2$  ile beraber kullanılan diğer indirgeyici maddeler ise;  $NH_3$ , nitro, asit v.b.'dir. Gritsenko ve arkadaşları tarafından ise kısmen hidroperoksit sulu çözeltilerdeki akrilonitrili polimerize etmek için kullanılabilir.

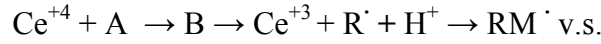


Peroksidisülfat sistemleri; Peroksidisülfatlar aşağıdaki herhangi bir elementle reaksiyona girerek güçlü redoks başlatıcıları oluşturmaktadır.  $Ag^+$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ti^{+3}$  gibi metal katyonlar, ferrisiyanid ve kobalt kompleksleri gibi kompleks iyonlar, iyonlar, hidrazin, hidroksilamin, hidrojen ve polihidrik fenoller, gümüş için ilk basamağın trivalan duruma oksidasyon olduğu,  $Ag^{+3}$ ,  $H_2O$  ile hidroksil radikalleri oluşturmak üzere reaksiyona girdiği düşünülmektedir.



Bu durum sulu polimerizasyonun etkili başlatıcısı olan +3 değerlikli gümüş kompleksinin, hidroksil uç grupları içeren polimer oluşturduğu gözlenmiştir. Metal iyonları ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{I}^-$  v.s) yukarıdaki redoks çiftlerinin birçoğunun başlangıç aktivitesini artırmaktadır. Evans ve arkadaşları  $\text{Ti}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{U}^{+2}$  veya  $\text{Mo}^{+3}$  gibi metal iyonlar varlığında hidroksilamin kullanarak akrilonitrili polimerize etmişler.  $\text{Fe}^{+2} - \text{H}_2\text{O}_2$  sistemine benzer bir sisteme dayanarak,  $\text{NH}_2$  radikal ( $\text{NH}_2\text{O} + \text{Ti}^{+3} \rightarrow \text{Ti}^{+4} + \text{NH}_2\cdot + \text{OH}^-$ ) polimerizasyondan sorumlu olduğunu düşünmüşlerdir.

Mino ve arkadaşları ise alkol, tioller, glikoller, aldehitler ve aminler gibi indirgen maddeler varlığındaki seryumnitrat ve sülfat tuzlarının, akrilonitril için seryum iyonunun kendisinden daha etkili başlatıcılar olduğunu göstermişlerdir.  $\text{Ce}^{+4} - 3\text{-kloropropanol}$  çifti kullanıldığında, polimerlerin klor atomlarını içerdiği gözlenmiştir. Onlar aşağıdaki başlangıç mekanizmasını ileri sürüp, burada A alkol molekülü, B alkol iyon kompleksi, R oluşan serbest radikal ve M monomerdir.



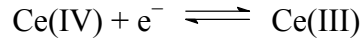
Palit ve arkadaşları ise  $\text{KMnO}_4$ -Oksalik asit redoks çifti ile vinil monomerlerinin polimerizasyonunu incelemişlerdir. Uç grup analizi karboksilik uç gruplarının varlığını göstermiştir. Sistemde  $\text{Mn}^{+3}$ 'ten kaynaklanan kırmızımsı renk kaybolduktan sonra bile polimerizasyonun devam ettiğini görmüşlerdir. Bu etkinin serbest radikal kaynağı olarak hareket etmektedir. Ve oksalik asit radikalleri içeren oldukça kararlı komplekslerden ileri geldiği kanısına varmışlardır.

### 2.1.3. Seryum tuzları hakkında genel bilgi

Seryum tuzları kuvvetli oksitleyici olup, halojen asitleri, oksalik asit, demir tuzları, sülfürik asit, asit çözeltisindeki hidrojen peroksit ile kolaylıkla indirgenme reaksiyonu verirler. Seryum tuzları asit çözeltileri içerisinde gümüş katalizli amonyum persülfat, sodyum bismuthat, kurşun dioksit ile bazikleştirilmiş çözeltilerde ise alkali permanganat ve hipokloritlerle oksitlenmektedirler.

Elektrot potansiyeli,  $Ce^{+3} \rightleftharpoons Ce^{+4} + e^{-}$  reaksiyonu için, ortam koşulların farklılığına göre değişmektedir.  $E_{298}$  için elde edilen değerler 2 NHCl içinde -1,7 V şeklindedir. Ce(IV) ile çeşitli anyon türleri arasındaki ilişki bu değerlerin farklı olmasına neden olmaktadır. İyi bir yükseltgen olan seryum(IV)sülfat çözeltisinin yararları hakkında genel olarak aşağıdakileri söyleyebiliriz.

- a) Seryum(IV) sülfat çözeltileri uzun zaman bekletilse bile kolay kolay bozunmadan kalabilir. Ayrıca bu tür çözeltiler çok kararlıdır. Çözelti derişiminde ciddi bir değişiklik olmadığı sürece kısa zaman kaynatılabilirler. Öyle ki, bir litresinde 10–40 ml derişik sülfirik asit bulunduran Seryum(IV)sülfat çözeltileri bile oldukça kararlıdır.
- b) Yüksek derişimlerdeki HCl çözeltilerinde indirgen madde tayinlerinde kullanılabilir.
- c) 0,1 N Seryum(IV)sülfat çözeltileri büret ya da diğer volumetrik cihazlarda okuma yanlışlıklarına neden olmayacak oranda sarı renge sahiptirler.
- d) İndirgen maddelerle Seryum(IV)sülfatın reaksiyonunun bir elektron alışverişı ile oluşturduğu bilinmektedir.



Bu nedenle Seryum(IV)sülfatın eşdeğer ağırlığı mol ağırlığına eşittir ve bu da işlem yaparken kolaylık sağlamaktadır

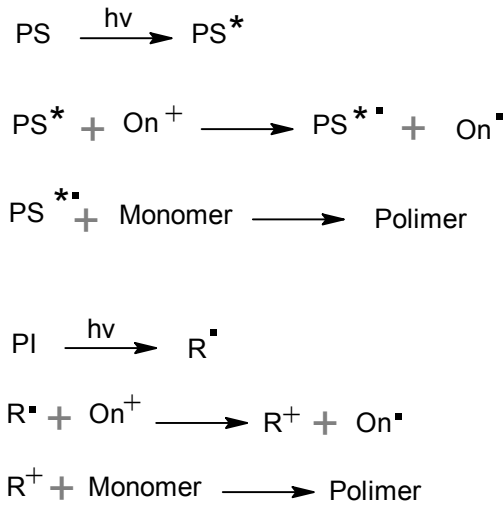
- e) Seryum(III) iyonları renksizdir. Bu nedenle Seryum(IV) konsantrasyonlarındaki değişim kolaylıkla izlenebilir.
- f) Arsenik oksit, sodyum okzalat, saf demir veya susuz potasyum ferro siyanür gibi birçok madde ile kolaylıkla nötrale edilebilir.
- g) Seyreltik sülfirik asit çözeltileri ile hazırlanan Seryum(IV) sülfat çözeltileri bile kaynama sıcaklığında dahi kararlıdır.



## 2.2. Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon ışık altında bir başlatıcının serbest radikal veya katyonik tanecikler oluşturulmasıyla başlar. Isısal ve fotokimyasal olarak onyum tuzları varlığında gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonlar, kaplama, baskı mürekkebi gibi endüstriyel uygulamalarından ve resist teknolojisindeki kullanımlarından dolayı büyük öneme sahiptirler.

Diaril iyodonyum, triaril sülfonyum, N-alkoksi piridinyum tuzları, siklik eter ve alkil vinil eterlerin katyonik polimerizasyonunda etkin bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu tuzlar absorpsiyon dalga boylarının kullanılan ışığın dalga boyuna uygunluğuna göre doğrudan ya da dolaylı polimerizasyonu başlatabilirler. Kullanılan ışığın emisyon dalga boyunda tuzun etkinlik kazanabilmesini sağlamak için fotobaşlatıcılar ve fotouyarıcılar kullanılır. Böylece kullanılan tuzun spektral duyarlılığı daha uzun dalga boylarına kaydırılabilir.



Şekil 2.1. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması

Dışarıdan ısı veya ışık gibi bir etki uygulanarak başlatılan katyonik polimerizasyonlar şu avantajlara sahiptirler. Polimerizasyon zamanı istenildiği şekilde ayarlanabilir. Özellikle kaplama teknolojisinde kaplanacak malzeme yüzeye yayıldıktan sonra, sertleştirme işlemi daha sonra gerçekleştirilebilir. Isısal ya da

fotokimyasal polimerizasyonda büyüyen zincir sayısı sırasıyla sıcaklığın ya da ışık yoğunluğunun değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Böylece polimerizasyon hızı da kontrol edinilebilir. Son yıllarda katılma-bölünme mekanizması ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyon yöntemi önem kazanmıştır.

Başlamanın ilk aşamasında dışarıdan bir etki ile oluşturulan serbest radikaller allil onyum tuzu üzerine çift bağa katılırlar. Bunu başlatıcı katyonun oluşumuna neden olan parçalanma aşaması takip eder. Serbest radikallerin oluşumu için tüm radikal kaynakları uygulama koşullarına uygun olarak kullanılabilir. Bu nedenle, başlama hem ışık etkisiyle hem de ısı etkisiyle gerçekleştirilebilir.

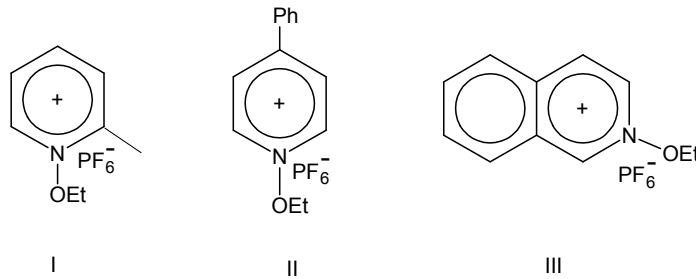
Dışarıdan etkilenmiş başlatıcı sistemlerinden olan onyum tuzları doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde etkinlik kazanabilirler. Fakat bu iki şekilde ortaya çıkan başlatıcı kısımlar birbirinin aynı değildir. Doğrudan etkilenmiş sistemde, enerji onyum tuzu tarafından absorplanır ve parçalanır. Bunun aksine dolaylı sistemde enerji, sisteme ilave edilen bir başka bileşik tarafından absorplanır. Enerji absorblayan bileşik, ya onyum tuzu ile reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkların oluşumuna neden olur ya da enerjisini onyum tuzu moleküllerine transfer eder. İlave edilen bileşiğin seçimi ile polimerizasyon sistemindeki tercih edilen sıcaklık ya da dalga boyu kontrol edilebilir.

Onyum tuzları genel olarak dışarıdan bir etki olmadığı sürece polimerizasyonu başlatmazlar. Ancak çok az bir kısmı karanlıkta ve oda sıcaklığında polimerizasyon başlatabilir (Wang ve Matyjaszewski, 1995).

Arildiazonyum, diariliyodonyum, sülfonyum ve fosfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmasına rağmen sentetik güçlükleri, sağlığa zararlı özellikleri ve uygun olmayan spektral özellikleri sebebiyle birtakım dezavantajlara sahiptirler. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan aydınlatma kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300

nm civarında ışığı absorblamaktadır. Bu uyumsuzluk nedeni ile bu tuzlar yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu nedenle tuzların ışık absorpsiyonunu yüksek dalga boyuna taşımak için yoğun bilimsel araştırmalar sürmektedir. Son yıllarda laboratuarda basit bir yöntemle sentezlenebilen piridinyum tuzları kullanılmaktadır.

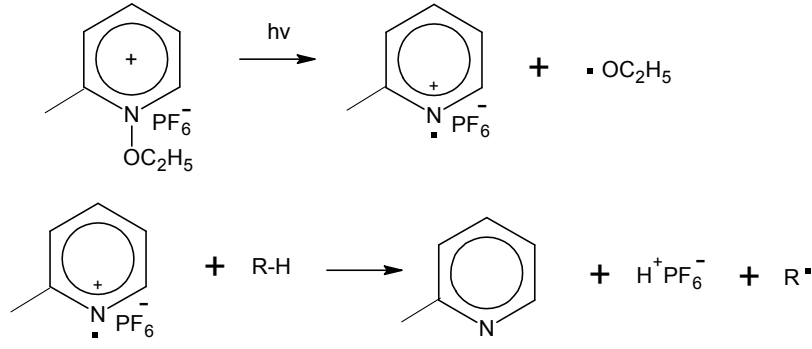
**Piridinyum tuzları:** Piridinyum tuzları yapısında bağlı bulunan gruplara göre geniş bir dalga boyunda aktivite göstermektedir. Bu tuzlar, katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak siklohekzen oksit gibi halkalı eterlerin ve N-bütül vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. N-alkoksi piridinyum ve N-alkoksi kinolinium tuzlarının genel yapıları aşağıda verilmiştir (Yağcı, 1992).



- (I) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorofosfat  
 (II) N-Etoksi-4-Fenilpiridinyum-Hekzaflorofosfat  
 (III) N-Etoksi-izokinolinyum-Hekzaflorofosfat

**N-alkoksi piridinyum tuzları:** N-alkoksi piridinyum tuzları, piridin N-oksitler ile trietiloksonyum tuzlarının metilklorür veya kloroform içinde tepkimeye girmesi ile yüksek verimde elde edilebilir. Her iki durumda da, trietiloksonyum tuzu nükleofilik olmayan bir karşıt iyonuna sahip olduğu için iyon değişimi yapmaya gerek yoktur.

Piridinli başlatıcıların absorpsiyon bandları uzak UV bölgesindedir. Katyonik yolla polimerleşebilen monomerler varlığında UV ışığını absorblayan piridinyum tuzları polimerleşmeyi başlatır. Bunun için önerilen iki mekanizma, başlatıcı olarak kullanılan N-etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorofosfat (EMP<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) ile açıklanmıştır (Yağcı ve Schnabel, 1993).

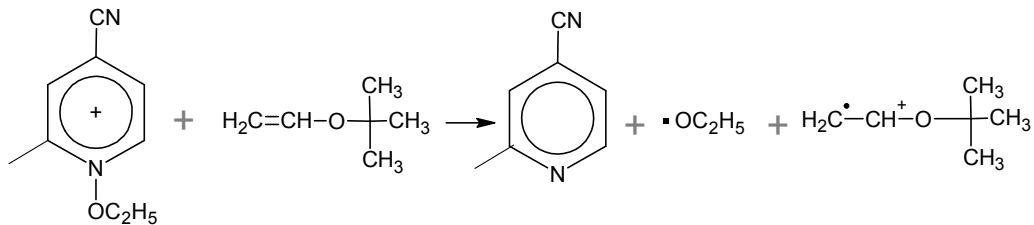


Şekil 2.2. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı

Işık etkisiyle başlatıcıdaki azot-oksijen bağı piridinyum radikal kationu ve alkoksi radikali oluşturacak şekilde kopar. Radikal kationun yanında, hidrojen veren bileşikler varlığında (çözücü, monomer ) polimerizasyonu başlatabilen Bronsted asiti de oluşur

N-etoksi-2-metilpiridinyum (  $EMP^+$  ), N-etoksi-4-sionopiridinyum (  $EPP^+$  ) ve N-etoksiisokinolinyum (  $ETQ^{+1}$  ) tuzlarının ayrıca karanlıkta polimerizasyonu denenmiştir (Yağcı ve Mishra, 1994).

İlk bahsedilen tuz uygun monomerlerle karanlıkta polimer vermezken diğer iki tuz izobutilvinileter ve N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu başlatmışlardır. Bununla birlikte siklohekzenoksit monomeri için tuzların üçü de karanlıkta polimerizasyon vermez. Karanlıkta polimerizasyonun gerçekleşmesi, monomer molekülünden onyum tuzuna elektron transferi ile açıklanabilir. Katyonik polimerleşebilen monomerin polimerizasyonu başlattığı kabul edilir.



Şekil 2.3. İzobutilvinileterin N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon piridinyum tuzlarının varlığında iki şekilde gerçekleşebilir.

- Doğrudan başlatılan Fotopolimerizasyon
- Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon

### 2.2.1. Fotobaşlatıcılar

#### 2.2.1.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar

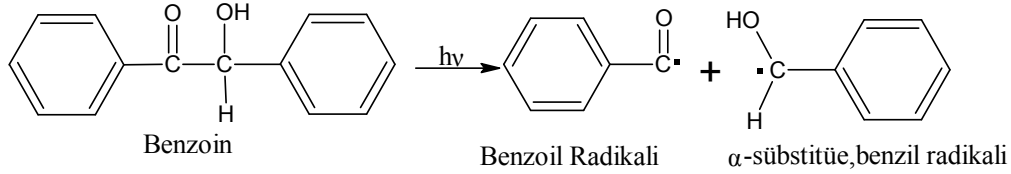
Bu tür başlatıcılar ışığı absorbladıklarından homolitik bağ kırılmasına uğrarlar. Radikal oluşumuna neden olan bölünme, unimoleküler bir reaksiyondur. Başlatıcıların çoğunluğu uygun süstitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak foto parçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa  $\alpha$ -bölünmesi, eğer bağ  $\beta$  pozisyonunda ise  $\beta$ -bölünmesi gerçekleşir.

Fotobaşlatıcı moleküllerdeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun, karbon-karbon bağının  $\alpha$ -bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır (Allen ve Rabek, 1985). Kullanılan unimoleküler fotobaşlatıcılar aşağıda verilmiştir.

**Benzoin ve türevleri:** Benzoin ve türevleri etkili birer fotobaşlatıcılardır. Özellikle eter türevleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. 300-400 nm arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptirler. Çok hızlı reaksiyon verirler.

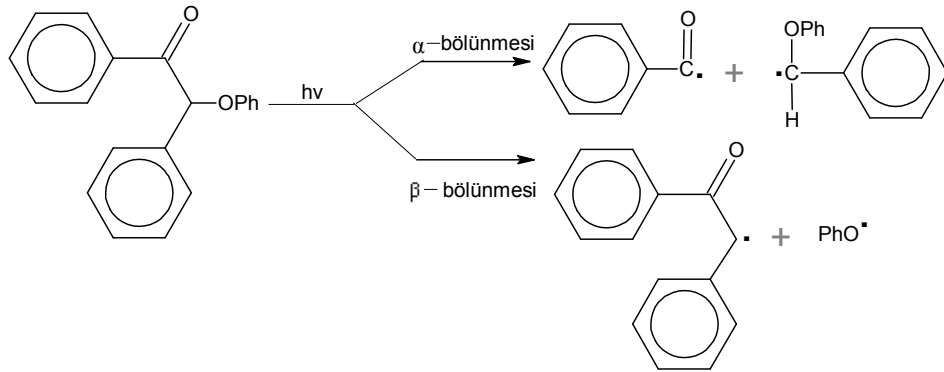
Genellikle mekanizması  $S^1$  ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) şekline uyarılmasını, sonra sistemler arası geçişi ile  $T^1$  ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) hale gelmesini içerir. Ürün analizi, radikal yakalanması,  $^1H$ -NMR spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle

yapılan incelemeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve  $\alpha$ -süstitüe benzil radikali olduğu saptanmıştır (Şekil 2.4) (Dietliker, 1991).



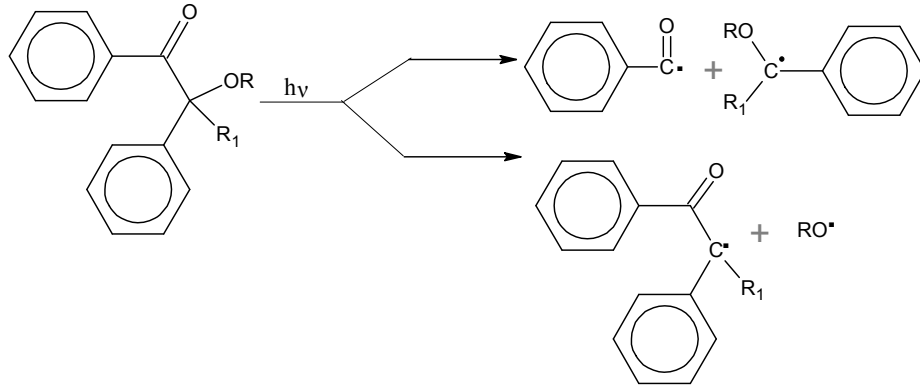
Şekil 2.4. Benzoinin, benzoil radikali ve  $\alpha$ -süstitüe benzil radikali oluşturması

Oluşan benzoil radikali akrilatların metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır.  $\alpha$ -süstitüe benzil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın reaktif olmadığı ve akrilatların kürleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışa sahip olduğu gözlenmiştir. Aril eterleri çok yaygın olarak kullanılımsalar da bazı ilginç fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu bileşikler  $\alpha$  ve  $\beta$  bölünme reaksiyonlarının her ikisini de verirler (Şekil 2.5) .



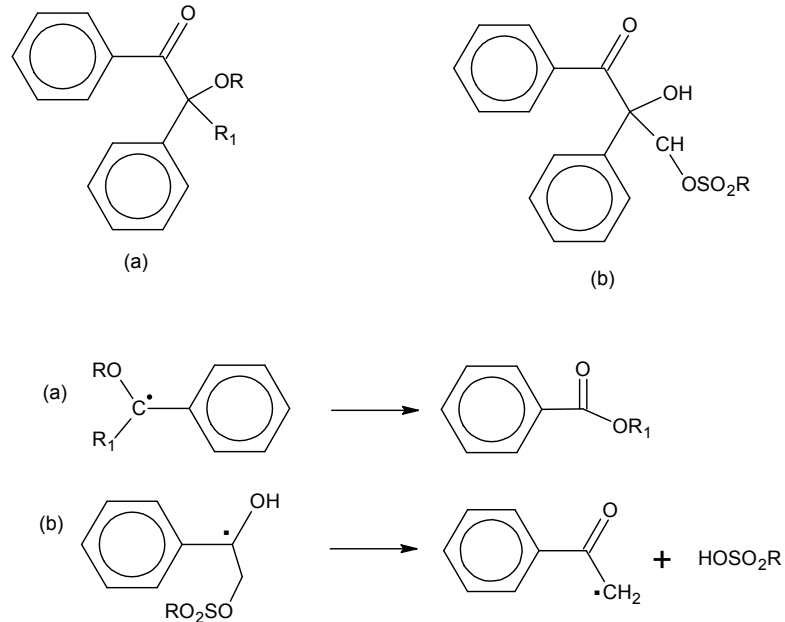
Şekil 2.5. Benzoin aril eterin  $\alpha$  ve  $\beta$  bölünmesi reaksiyonu

Her benzoin türevi birer fotobaşlatıcı gibi davranmaz (Şekil 2.6). Örneğin benzoin esterler, furan türevlerini oluşturan yan reaksiyonlara uğrarlar. Aril esterlerde  $\alpha$ -bölünmesi, fenoksi radikaller veren  $\beta$ -bölünmesi ile yarışmaktadır.  $\alpha$ -H'ne sahip benzoin türevleri kendiliğinden yükseltgendikleri için raf ömürleri sınırlıdır.



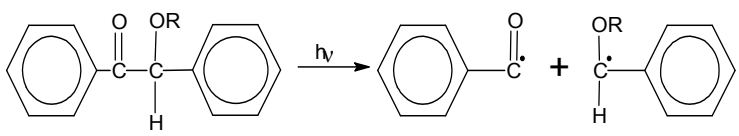
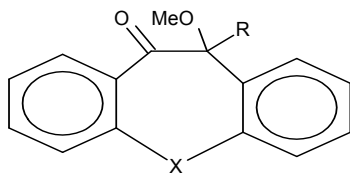
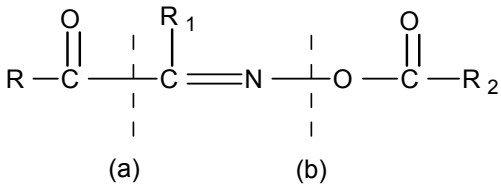
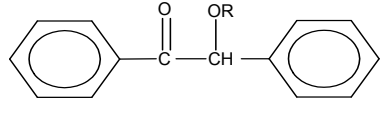
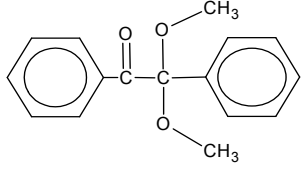
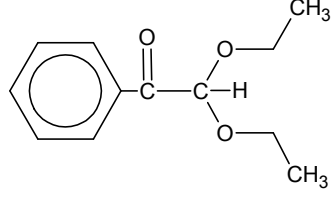
Şekil 2.6. Benzoin esterin yan reaksiyonları

Oldukça kararlı radikallerin oluşturulması ile ilgili problemler  $\alpha$ -alkoksi ve  $\alpha$ -metil sülfonil türevlerinin azalması ile ilgilidir (Şekil 2.7). Her ikisinin  $\alpha$ - bölünmesi sonucunda oluşan sübstitüe benzil radikalleri kolayca bölünmeye uğrayarak daha reaktif radikaller verir.



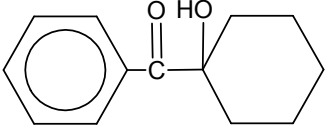
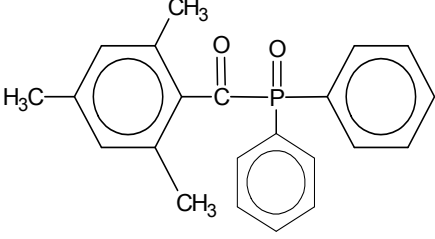
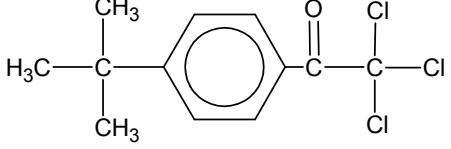
Şekil 2.7. Sübstitüe benzil radikalleri ve reaksiyonları

Çizelge 2.1. Bazı unimoleküler fotobaşlatıcılar

Aril alkil ketonlar	
Halkalı fotobaşlatıcılar	 <p>(a) R: H, X: O, S (b) R: OMe, X: CCH<sub>2</sub>, S</p>
Oksimo ketonlar	 <p>(a) (b)</p>
Benzoin türevleri	 <p>R: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Benzoin etil eter R: i-Pro, Benzoin izopropil eter R: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Benzoin n-bütül eter R: i-Bü, Benzoin izobütül eter</p>
Benzil dimetil ketal (BDK) (2,2-dimetoksi-1,2-difeniletanon)	
$\alpha,\alpha$ -Dietoksiasetofenon (2,2-dietoksi-1-feniletanon)	



Çizelge 2.1. (devamı)

1-Hidroksi sikloheksil-fenilketon	
2,4,6-Trimetilbenzoil-difenil- fosfinoksit	
2,2,2,-Trikloro-1-[4-(1,1- dimetiletil)fenil]-etanon	

### 2.2.1.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar

Bu tür başlatıcılar I-tipi reaksiyonu vermezler. Çünkü sahip oldukları uyarılma enerjileri bağın kırılması için gerekli olan enerjiden daha düşüktür. Buna karşın uyarılmış molekül, karışımda bulunan bir yardımcı başlatıcı (ko-başlatıcı) ile etkileşerek polimerizasyonu başlatacak radikalleri oluşturur.

II-Tipi başlatıcıları benzofenon, Michler ketonu ve tiyooksanto, kinon ve 3-ketokumarinlerde olduğu gibi diaril ketonlar içerir. Bağımsız bir şekilde başlatıcı radikalleri oluşturan I-Tipi fotobaşlatıcılarının tersine, II-Tipi fotobaşlatıcılar genellikle hidrojen donörler ile bimoleküler bir reaksiyon verir.

Başlatıcı serbest radikallerin etkin bir şekilde üretilmesi için bimoleküler hidrojen abstraksiyonu, uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının oksijen veya monomer tarafından bimoleküler giderici ile yarışmaması gerekir.

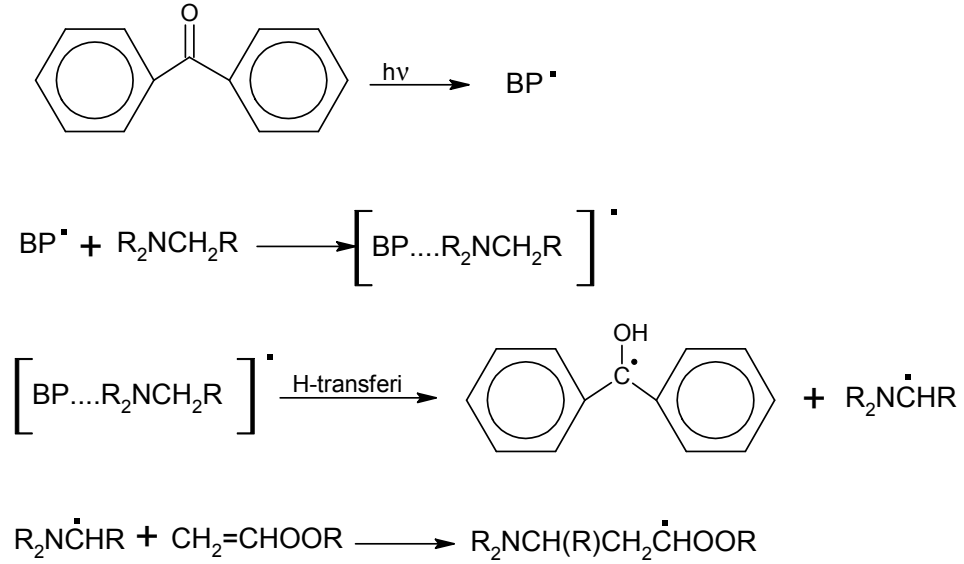
Hidrojen abstraksiyonunun gerçekleşme ihtimali, reaktif uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine, orbital doğasına ve spin çokluğu ile ortamda bulunan hidrojen donörüne bağlıdır. Bazı hidrojen donörlerde hidrojen oksijene, örneğin eterlerde ( $R_2CHOR$ ) ve azota, örneğin  $R_2CHNR_2$   $\alpha$ -konumunda bağlı, iken, diğerlerinde doğrudan bağlıdır, örneğin tiyollerde (RSH).

Uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcılar genellikle tersiyer aminlerle alkollere, eterlere veya tiyollere oranla daha reaktiftir. Bu ise aminin hidrojen donörünün açık havada ( $O_2$  altında) başlatılan fotobaşlatıcının oksijen veya monomer ile giderilmesi ile rekabet edebilecek hale gelmesini sağlar. Örneğin stirenin ve metil metakrilatın benzendeki uyarılmış haldeyken giderilme hız sabitleri sırasıyla  $3.3 \times 10^9$  ve  $6.9 \times 10^7 M^{-1} cm^{-1}$  şeklindedir (Butte ve ark., 2001).

Tersiyer aminlerin uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcılara karşı olan reaktivitesi yüksek olduğundan hızlı bir şekilde exiplex adı verilen uyarılmış haldeki bir kompleksi oluşturur. Bu kompleksin kararlı hale gelmesi, elektronca zengin amin ile elektron akseptör olan uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcının arasında gerçekleşen yük transferi sayesinde (Chellini ve ark., 1994). Kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılar aşağıda verilmiştir

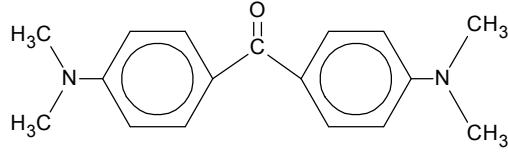
**Diaril ketonlar:** Uyarılmış halde bulunan benzofenonun yük transfer kompleksi üzerinden gerçekleştirdikten sonra bir tersiyer aminden hidrojen abstraksiyonu ile ilgili reaksiyonları aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.8). Ayrıca burada akrilat monomerinin, oluşan  $\alpha$ -amino radikalının polimerizasyonu başlatabilme yeteneği önemlidir. Çünkü benzofenon ketil radikali başlatıcı olarak etkili olmadığı gibi polimerizasyonu sonlandıran bir reaktant gibi de davranabilir.

Benzofenon ketil radikalinin düşük bir başlatma reaktivitesine sahip olması, onların sterik kütle ve de rezonans kararlılığına sahip olmalarından kaynaklanabilir. Öte yandan  $\alpha$ -amino radikali, akrilatlar için etkili bir başlatıcıdır. Fakat yine de stirenin polimerizasyonunu başlatabilecek etkinliğe sahip değildir.

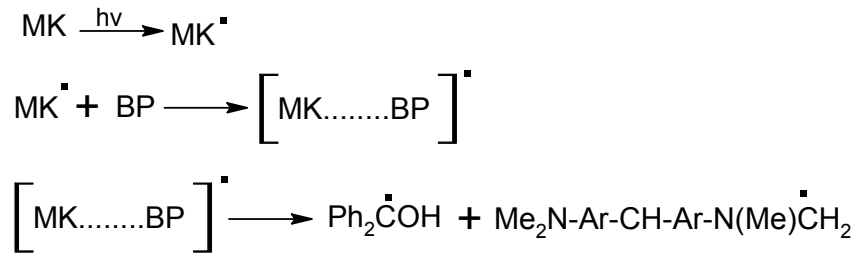


Şekil 2.8. Benzofenonun tersiyer amin ile reaksiyonu

Bis (4,4'-dimetil amin benzofenon'u (Michler ketonu) (Şekil 2.9) hem diaril keton hem de tersiyer amino gruplarına sahiptir ve uyarıldığında temel haldeki Michler ketonundan hidrojen abstrakte edebilir. Ancak bu etkisi düşüktür. Uyarılmış Michler ketonu bir hidrojen donör gibi davranır ve bu mekanizması bir eksipleks üzerinden yürür (Şekil 2.10).

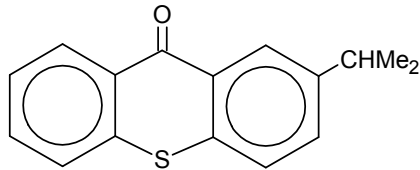


Şekil 2.9. Michler Ketonu



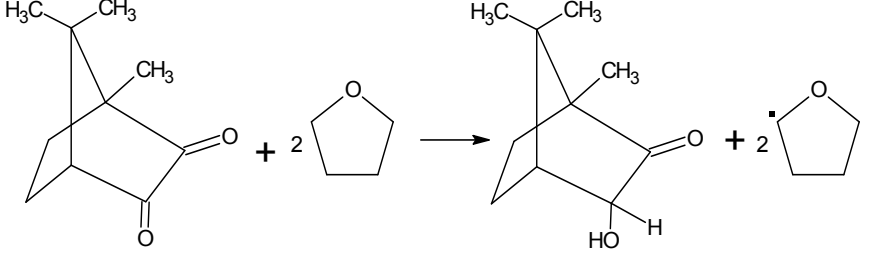
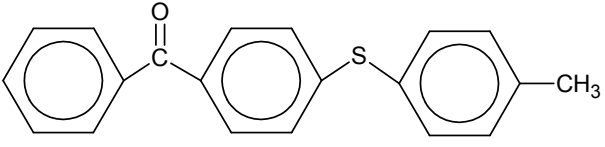
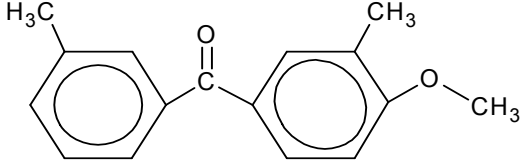
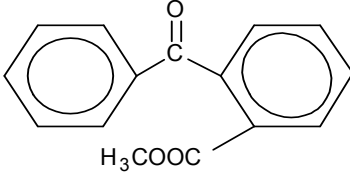
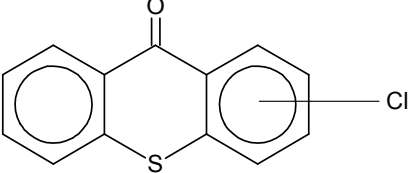
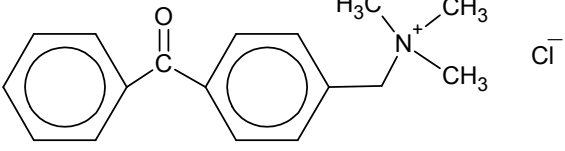
Şekil 2.10. Michler ketonunun uyarılma reaksiyonu

Bu şekilde yer alan Ar, 1,4-disübstitüe benzendir. Şekil 2.9 ve 2.10 nolu reaksiyonlar arasında bir kıyaslama yapıldığında, eksipleks'in oluşumu ya bir hidrojen donörün ya da bir akseptör ün uyarıldığı gözlenir. 2-izopropil benzen gibi tiyo oksantanlar, bir tersiyer aminden hidrojen abstrakte eden II-Tipi bir fotobaşlatıcı gibi bir fonksiyona sahiptir.



Şekil 2.11. Tiyo oksantanın yapısı

Çizelge 2.2. Bazı bimoleküler fotobaşlatıcılar

Kinin türevleri	
[4-(4-Metilfeniltiy o)fenil] fenilmetanon	
3,3'-Dimetil-4-metoksi benzofenon	
Metil-2-benzoilbenzoat	
2-kloro ve 4-klorotiyoksan ton	
4-Benzoil-N,N,N-trimetilbenzometanamon yumklorür	

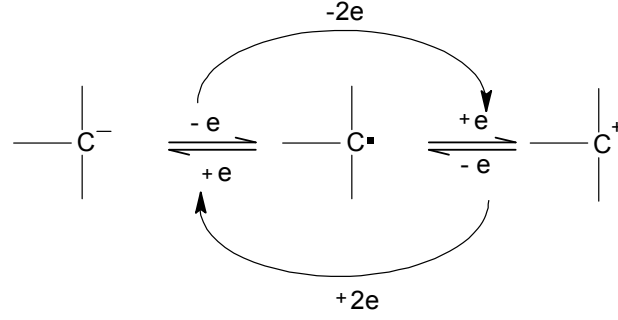
### 2.2.2. Dönüşüm (Transformasyon) tepkimeleri

Blok ve aşı kopolimerler farklı kopolimer özellikleri göstermelerinden dolayı çok çalışılan mühendislik materyalleridir. Üstün özellikler gösterebilen kopolimerler tekstil endüstrisinde uygun, çarpmaya dayanıklı, işlenebilen ve yapıştırıcı olarak kullanılabilir. Blok kopolimerler biyo materyal biliminin de ilgisini çekmiştir. Örneğin sentetik polimerler ve biyo polimerlerin birleştirilmesi ile oluşturulan blok kopolimerler geniş bir kullanım sahasına sahiptir. Ayrıca sıvı kristallere sahiptir ve amorf yada kristal yapıya sahip blok ve aşı kopolimerler kullanım açısından büyük öneme sahiptir. Örneğin elektro optik alanı (Chellini ve ark., 1994; Fisher ve Poser, 1996).

Blok kopolimerlerin sentezinde birçok üretim teknikleri geliştirilmiştir. Yaşayan iyonik polimerizasyon, kontrollü blok kopolimerlerin sentezinde mükemmel bir yöntemdir. Fakat yüksek saflık gerektiren bu teknik iyonik yolla polimerleşen monomerlerle sınırlıdır ve diğer polimerleşme yöntemleri polimerleşebilen monomere uygulanmaz. Aslında iyonik yolla polimerleşen monomerlerde de bazı sınırlamalar vardır. İyonik yolla polimerleşen iki monomerin, blok kopolimeri oluşturup oluşturumaması, monomerlerin ve iyonik türlerin aktivitesine bağlıdır. Örneğin sadece birkaç monomer, iyonik yolla blok kopolimer sentezinde kullanılabilir. Benzer özellikler katyonik polimerizasyon için de geçerlidir (Matyjaszewski, 1998).

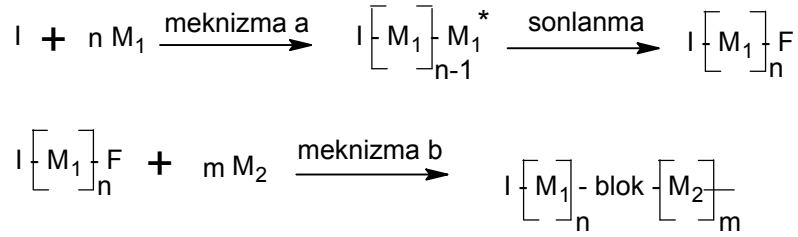
Blok kopolimerler kondenzasyon polimerizasyonu ile de elde edilebilir. Ancak bu yöntem de biraz zordur. Blok kopolimerlerin sentezinde farklı yapılara sahip çok sayıda monomerin kullanılabilmesi için dönüşüm reaksiyonları yöntemi son zamanlarda kullanılan en iyi yöntemdir. Son yıllarda dönüşüm tepkimeleriyle blok kopolimer sentezinin önemi giderek artmaktadır. Bu yöntemde aynı mekanizma ile polimerleştirilmeyen iki farklı monomerden yeni tipte farklı bloklara sahip polimerler sentezlemek mümkündür. (Yagci ve Mishra, 1994).

**Direk dönüşüm:** Bu yöntemde dönüşüm polimer karışımındaki ilk blok segmentinin son kısmında gerçekleşir. Yani farklı bir mekanizma ile polimerleşen monomerden elde edilen ilk segment sonlanma ve izolasyon olmadan bir redoks prosesi ile başka bir mekanizmaya dönüştürülüp ikinci monomer varlığında blok kopolimer elde edilmektedir.



Şekil 2.12. Direk transformasyon mekanizması

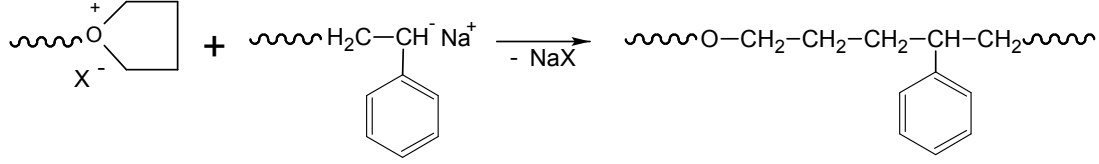
**İndirek (dolaylı) dönüşüm:** Bu tür dönüşüm genellikle çoklu basamaklı reaksiyonlar gerektirir. Kararlı fakat reaktif fonksiyonlu gruplara sahip polimerler, birinci aşamada ya başlama ya da sonlanma reaksiyonlarından elde edilir.



Şekil 2.13. İndirek dönüşüm reaksiyonu

Oluşan polimer ayrılır ve saflaştırılır. Sonuçta fonksiyonlu gruplar fotoışınlama, ısıtma vb gibi yöntemlerle farklı türlere dönüştürülür ve ikinci monomer varlığında farklı bir mekanizma ile bir blok kopolimer elde edilir. Aşağıda

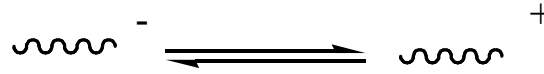
verilen reaksiyon bir dönüşüm reaksiyonu değildir, bir kapling (anyonik ve katyon birleşimi) reaksiyonudur (Laus ve ark., 2001).



Şekil 2.14. Anyonik ve katyonik polimerizasyon

### 2.2.2.1. Direk dönüşüm

Çoğalan aktif merkezler direkt olarak farklı aktif merkezlere dönüşür. Bu transfer anyonik ve katyonik sistemler arasında elektron transferi şeklinde olur gibi düşünülebilir.



Şekil 2.15. Anyonik ve katyonik sistemler arasında elektron transferi

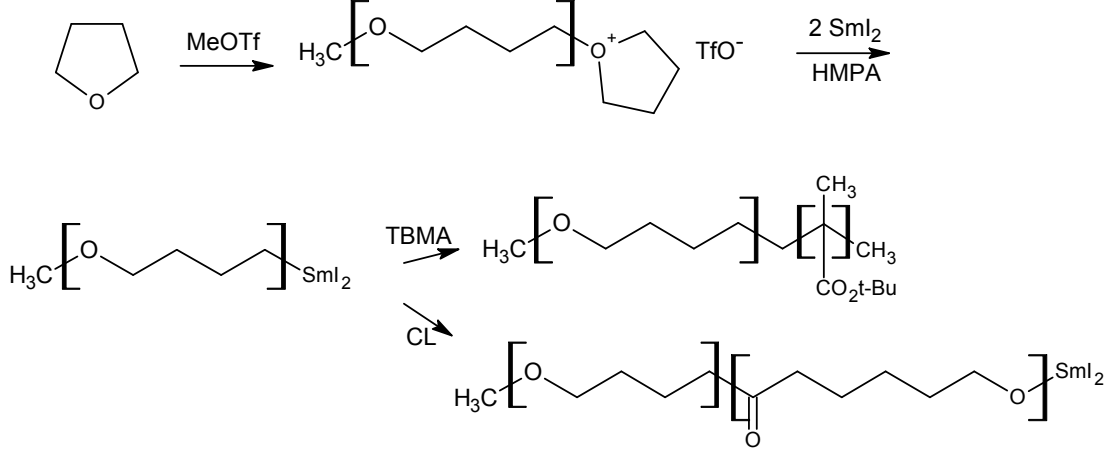
Direk dönüşüm yöntemine ilgi duyulmamıştır. Çünkü çoğalma basamağındaki radikal kısımlar kısa ömürlüdür. Oysa aktif merkez dönüşümü gerçekleştirecek kadar yaşam süresine sahip olmalı.

### 2.2.2.2. Katyonik ve anyonik direk dönüşüm

Direk dönüşüm ilk kez Endo ve çalışma grubu tarafından bulunmuştur (Nomura ve Endo, 1994). Bu proseste politetrahidrofuranın ucundaki katyonik tür  $\text{SmI}_2$  / HMPA ile anyona dönüşür. Sonlanmış organosamarin türünü oluşturmak için oksonyum iyonu iki elektronunu poli-THF'na verir. Anyona dönüşen tür uygun monomerler kullanılarak ter-butül metakrilat (Nomura ve Endo, 1995),  $\epsilon$ -kaprolakton



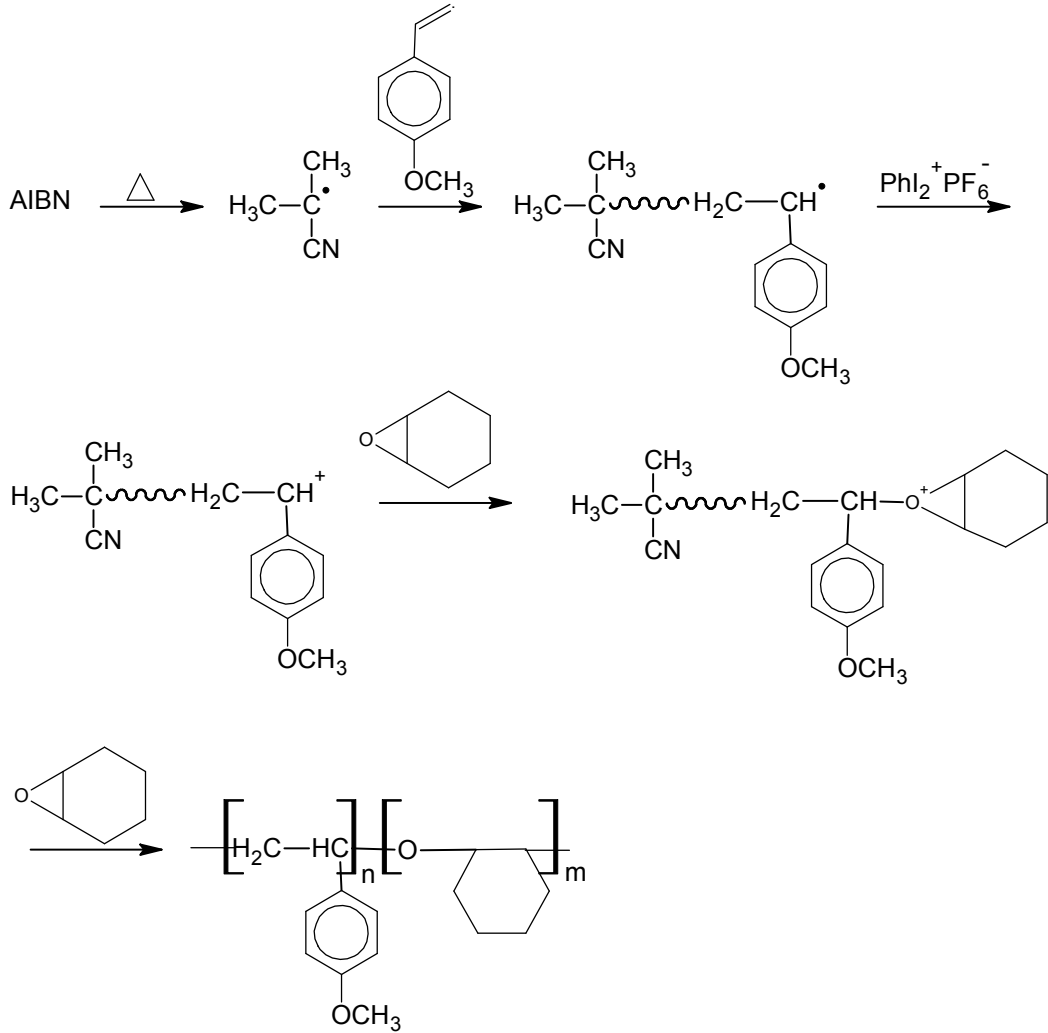
(Nomura ve Endo, 1995) ve  $\sigma$ -valeroaseton (Nomura ve Endo, 1996 ) ile THF'nin blok kopolimerini oluşturur.



Şekil 2.16. THF'nin blok kopolimeri

### 2.2.2.3. Radikalden katyona direk dönüşüm

Direk dönüşümde çoğalan radikal uç, katyonik uca dönüşür. Bu dönüşüm onyüm tuzlarının elektron transfer aracı olarak kullanılmasıyla gerçekleşir. Radikalden katyona direk dönüşüm, model radikaller kullanılarak ESR çalışmaları doğrulanmıştır ve ayrıca aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi *p*-metoksisitren ve siklohekzen oksit bir blok kopolimer eldesi de bu yöntemi doğrulamaktadır (Smerlin ve ark., 2001).

Şekil 2.17. *p*-metoksistiren ve siklohekzen oksit bir blok kopolimer eldesi

#### 2.2.2.4. İndirek dönüşüm

İndirek dönüşümde çeşitli polimerizasyon türleri kullanılmıştır. İndirek dönüşüm çok basamaklı çeşitli yollar içerdiği halde aktif merkezlerin dönüşümü olduğunda direk dönüşümden daha başarılı gerçekleşir. Aşağıdaki tabloda blok kopolimer sentezinde kullanılan indirek dönüşüm reaksiyonlarının çizelgesi verilmiştir.

Çizelge 2.3. Blok kopolimer sentezinde kullanılan dönüşüm reaksiyonları

DÖNÜŞÜM REAKSİYON ÇEŞİTLERİ
1- Kondenzasyon Polimerizasyon İçeren Dönüşüm
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kondenzasyon polimerizasyonundan radikal polimerizasyonuna dönüşüm <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Azo Başlatıcılarla Yapılan Dönüşüm Tepkimeleri</i></li> <li>• <i>Fotobaşlatıcılarla Yapılan Dönüşüm Tepkimeleri</i></li> </ul> </li> <li>- Kondenzasyon polimerizasyonundan yaşayan radikal polimerizasyonuna dönüşüm</li> <li>- Makrosiklik polimerizasyondan kondenzasyon polimerizasyonuna dönüşüm</li> </ul>
2- Anyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anyonikten fotouyarılmış radikale dönüşüm</li> <li>- Anyonikten yaşayan radikale dönüşüm</li> </ul>
3-Katyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Katyonikten yaşayan radikale dönüşüm</li> </ul>
4- Radikal Polimerizasyondan Anyonik Polimerizasyona Dönüşüm
5- Radikal Polimerizasyondan Katyonik Polimerizasyona Dönüşüm
6- Anyonik ve Katyonik Polimerizasyon İçeren Dönüşümler
7- Aktif Monomer Polimerizasyonu İçeren Dönüşümler
8- Metathesis Polimerizasyonu İçeren Dönüşümler
9- Ziegler-Natta Polimerizasyonu İçeren Dönüşümler
10- Grup Transfer Polimerizasyonu İçeren Dönüşümler

Sonuç olarak, dönüşüm reaksiyonlarının kullanılması ile farklı mekanizmalarla polimerleşen monomerlerde farklı segmentlere, özelliklere ve gruplara sahip blok ve aşırı kopolimerler sentezlenebilmektedir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balon, pyrex tüpü, schlenk tüpü, pastör pipeti, baget, nuçe krozesi, nuçe erleni, beherler, pipetler geri soğutucular.
- 0.5 ile 10 ml arasında cam pipet.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar, puar, spatül, spor ve kıskaçlar,
- Tartım için Sertorius CP 224S model hassas terazi.
- Isıtma için; manyetik ısıtıcılar.
- Siyah Örtü; redoks polimerizasyonunda tepkimenin ışıktan etkilenmemesi için kullanıldı.
- Polimerin ortalama molekül ağırlığı tayini için ubbelohde vizkozimetresi kullanıldı.

##### 3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- **Akrilonitril (CH<sub>2</sub>=CHCN):** Poliakrilonitril sentezinde monomer olarak kullanıldı. Akrilonitril kalsiyum hidrür (CaH<sub>2</sub>) üzerinden fraksiyonlu destilasyon yapılarak saflaştırıldı ve buzdolabında 0 °C'de saklandı. ALDRICH firmasından temin edildi
- **N-N'-Dimetilformamid (DMF):** Blok kopolimer sentezinde ve polimerleri çözmek için kullanıldı. MERCK firmasından temin edildi.
- **Aseton:** Çözücü olarak ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.

- **Kalsiyum Hidrür:** Stirenin destillenmesinde kurutucu olarak kullanıldı. ALDRICH CHEMIE firmasından temin edildi.
- **2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure2959):** Polimer sentezinde başlatıcı olarak kullanıldı. SIBA firmasından temin edildi.
- **Amonyum Seryum(IV) Nitrat:** Polimerizasyonda yükseltgen madde olarak kullanıldı. Nemden uzaklaştırmak için kullanılmadan önce etüvde 120 °C'de 1-2 saat bekletildi.
- **Dimetilsülfooksit (DMSO):** Blok kopolimeri ve homopolimeri çözmek için kullanıldı. MERCK firmasından temin edildi.
- **Vakum Yağı:** Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarına sürülmek için kullanıldı.
- **Parafilm:** Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarını kapatmak için kullanıldı.
- **Nitrik Asit (HNO<sub>3</sub>) :** % 65'lik yoğunluğu 1,39 g/cm<sup>3</sup> olan nitrik asitten 1 N'lik çözelti hazırlanıp kullanıldı.
- **Potasyum Bromür (KBr) :** Polimerlerin FT-IR spektrometresinde karakterizasyon işlemleri için kullanıldı.
- **Bidestile Su:** Redoks çözelti ortamında poliakrilamid eldesinde çözücü olarak kullanıldı.
- **Hidrokinon:** Fluka firmasından temin edildi. Redoks yöntemi ile elde edilen fotoaktif poliakrilonitrilin fotodegradasyonunda radikal tutucu olarak kullanıldı.

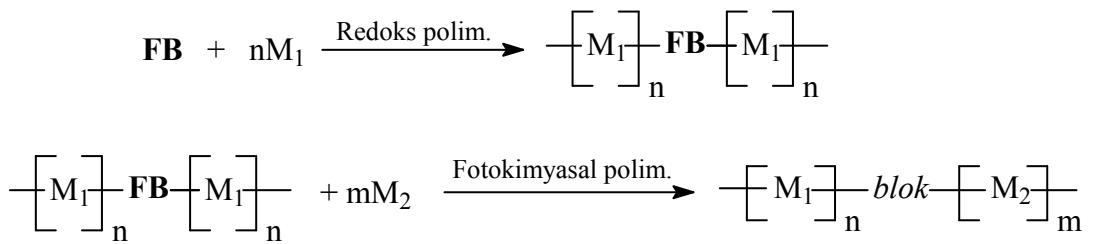
### 3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **<sup>1</sup>H NMR:** <sup>1</sup>H NMR spektrumu standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub> kullanılarak 250 MHz Bruker spektrometresinde alındı.

- **Fotoreaktör:** Fotopolimerizasyonu gerçekleştirmek için 16 Philips 8 W/08 lamps emitting light model merry-go round tipi fotoreaktör kullanıldı.
- **FT-IR:** IR ölçümleri için Perkin Elmer FT/IR spektrofotometresi kullanıldı.
- **Hassas Teraz:** Sartorius CP 224S kullanıldı.
- **Etüv:** Nüve FN 500, Safety Termostat kullanıldı.
- **Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı:** Micromagmix Lovango SL 00739-00005 kullanıldı.
- **Vakum Pompası:** Neuberger N022AN, 18 kullanıldı.
- **Argon Tüpü:** RE-VA firmasından temin edildi.
- **Azot Tüpü:** RE-VA firmasından temin edildi.
- **Manyetik Karıştırıcı:** Chiltern magnetic stirren MS21S kullanıldı.
- **Vakum Etüv:** Vacrotem-T (J.P. selecta, 0430229) kullanıldı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Shimadzu 1601 Pc Uv-Vis Spektrofotometresi.
- **Spektroflorofotometre:** SHIMADZU RF-1501 Florometre kullanıldı.

### 3.2. Yöntem

Bu çalışmada kullanılan yöntemler şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



**FB:** Fotobaslatıcı

**M<sub>1</sub>:** Redoks yöntemle polimerlesen 1. Monomer

**M<sub>2</sub>:** Fotokimyasal serbest radikalik yöntemle polimerlesen 2. Monomer

Şekil 3.1. Yöntemlerin şematik olarak gösterimi

Yöntemin birinci kısmında zincir ortasında fotoaktif grup içeren poliakrilonitril makrofotobaslatıcısı redoks polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi

ve yöntem ile ilgili kinetik çalışmalar yapıldı. Yöntemin ikinci kısmında ise elde edilen PAN makrofotobaşlatıcısı ikinci bir monomer varlığında fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak blok kopolimerler sentezlendi. Bunlarla ilgili detaylı bilgiler sentez kısmında verilmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen tüm maddelerin (başlatıcı, homo ve blok kopolimerin) karakterizasyonu yapıldı. Karakterizasyonda FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, floresans ve fotodegradasyon teknikleri kullanıldı.

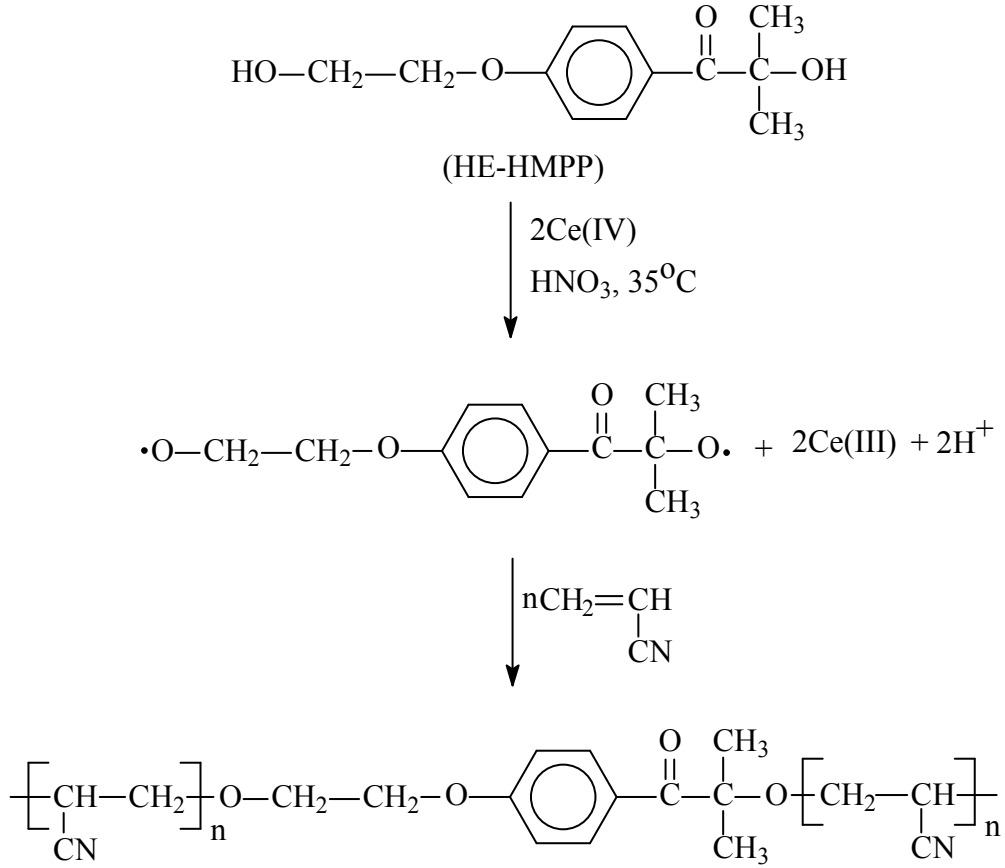
### 3.3. Sentez

#### 3.3.1. Poliakrilonitril (PAN) makrofotobaşlatıcısının redoks polimerizasyon yöntemiyle sentezi

AN (Akrilonitril), CaH<sub>2</sub> varlığında düşük basınç altında destilasyon yapılarak saflaştırıldıktan sonra kullanıldı. Bir schlenk tüpü içerisine belirli bir miktar Irgacure 2959 (başlatıcı) konularak üzerine 3 ml saf su eklendi. Ve başlatıcının tamamen çözünmesi için 35 °C'ye ayarlanan su banyosuna bırakılarak karıştırıldı. Başlatıcının çözünmesi gerçekleştikten sonra schlenk tüpüne belirli miktarda monomer (AN) eklendi. Çözelti ortamının inert olması için çözelti azot gazından geçirildi. Azot gazı varlığında çözeltiye 10 dakika boyunca seryum amonyum nitrat (CAN) çözeltisi damla damla enjekte edildi.

Polimerizasyon karanlık ortamda, 35 °C'de 1 saatte gerçekleştirildi. Elde edilen polimer asetonda çöktürülüp süzüldü ve vakumlu etüvde 3 saat boyunca kurutulduktan sonra tartıldı ve dönüşümler gravimetrik olarak bulundu. Elde edilen PAN (Poliakrilonitril)'dan 0.1 gr alınıp DMF' de çözdükten sonra PAN (Poliakrilonitril) makrofotobaşlatıcısının molekül ağırlıkları Ubbelohde vizkozimetresiyle bulundu.

Elde edilen PAN (Poliakrilonitril) makrofotobaşlatıcısının sentezi ile ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.2. PAN Makrofotobaşlatıcısının sentezi tepkimesi

Redoks yöntemi ile poliakrilonitril(PAN) sentezinin deney düzeneği aşağıda gösterilmiştir.



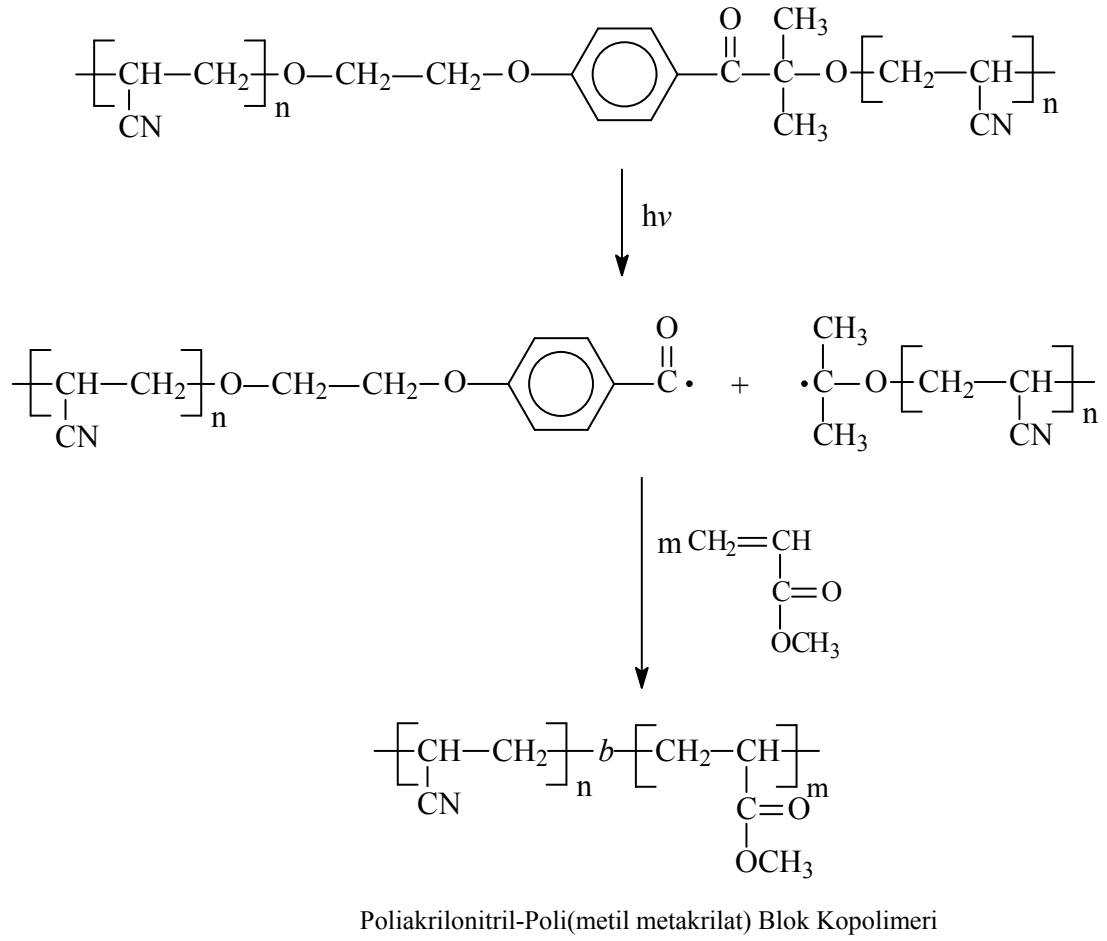


Şekil 3.3. Deney düzeneği fotoğrafı

### 3.3.2. Fotokimyasal radikalik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi

#### 3.3.2.1. Poliakrilonitril(PAN)-poli(metilmetakrilat) blok kopolimeri

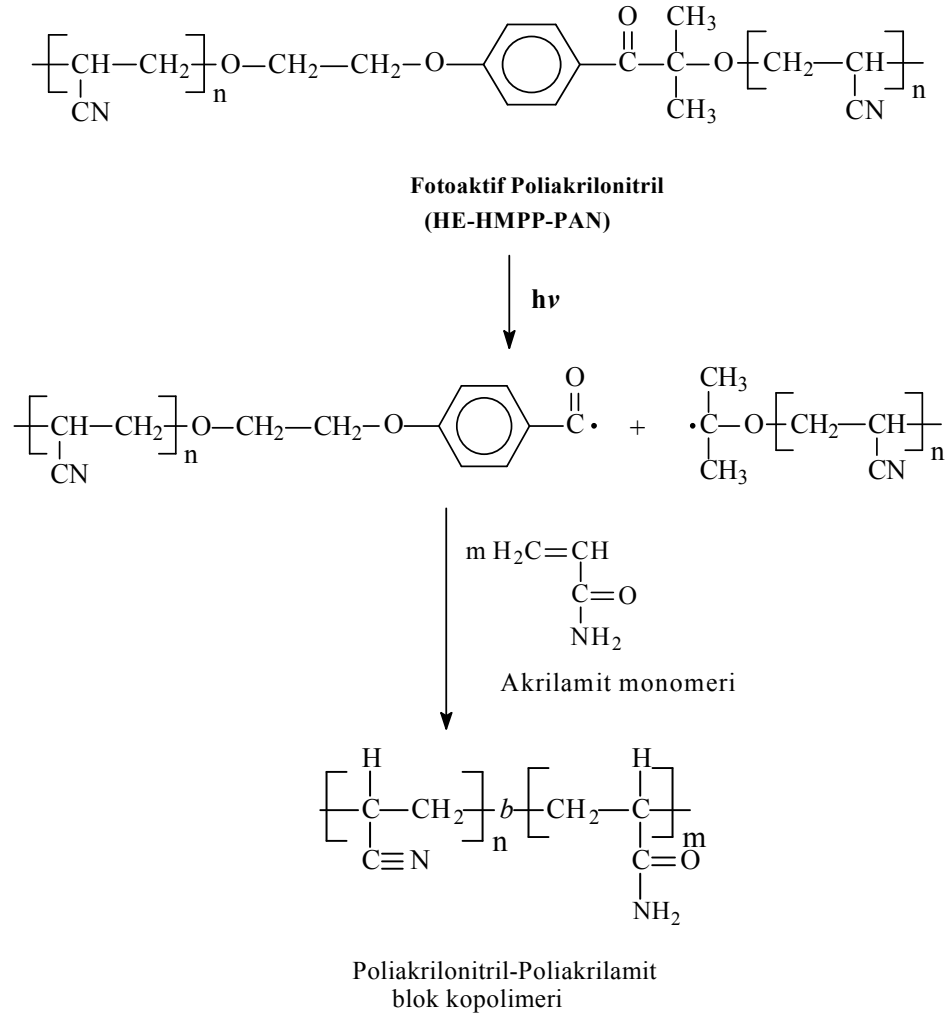
Fotoreaktör tüpüne poliakrilonitrilden 0.1 gr alınıp 10 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözünmesi sağlandı. Üzerine 1 mL metilmetakrilat eklenip azot gazından geçirilerek fotoreaktörde 4 saat bekletildi. 100 mL metanolde çöktürüldükten sonra süzme işlemi yapıldı. Oda sıcaklığında kurutuldu. Oluşan ürün oda koşullarında ağzı kapalı kaptaki saklandı. Oluşan kopolimer dimetil sülfoksitte çözünür. Blok kopolimer reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.4. PAN-PMMA blok kopolimer tepkimesi

### 3.3.2.2. Poliakrilonitril(PAN)-poliakrilamid blok kopolimeri

Fotoreaktör tüpüne poliakrilonitrilden 0.1 g alınıp 5 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözünmesi sağlandı. Üzerine 1 mL akrilamid eklenip azot atmosferinden geçirildi ve fotoreaktörde 4 saat bekletildi. 50 mL metanolde çöktürüldü ve süzüldü. Oda sıcaklığında kurutuldu. Oluşan açık sarımsı ürün oda koşullarında ağzı kapalı kaptaki saklandı. Oluşan kopolimer dimetil sülfoksitte çözünür. Blok kopolimer reaksiyon denklemleri aşağıda reaksiyon denkle verilmiştir.



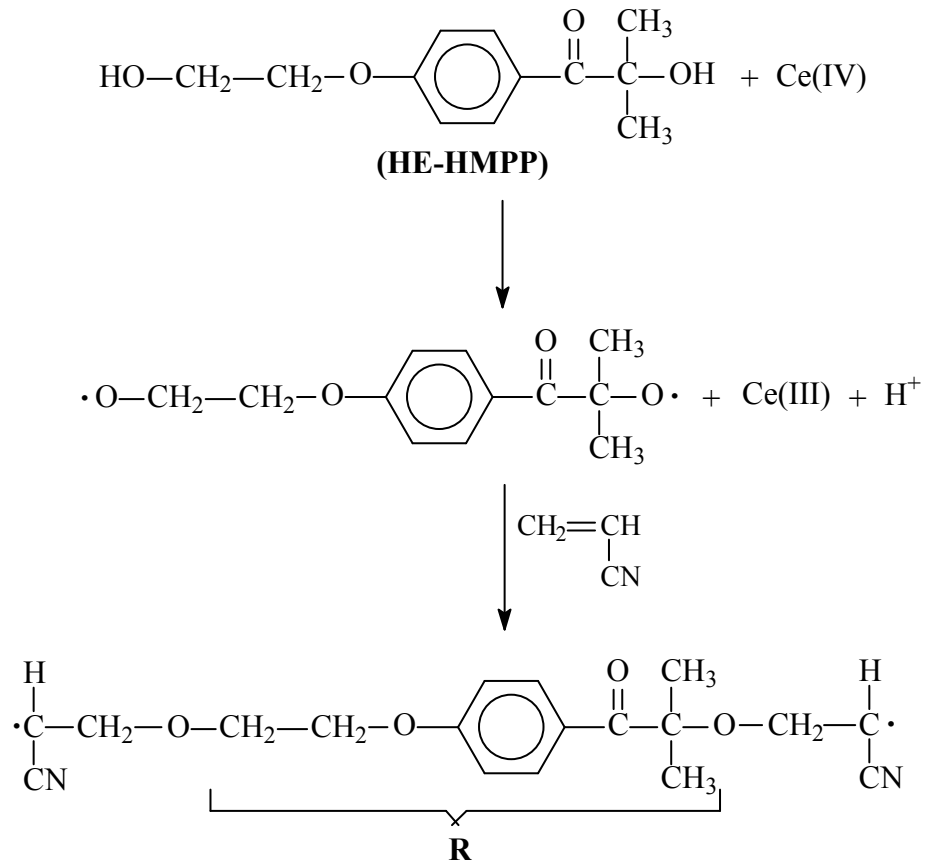
Şekil 3.5. PAN-PAAm blok kopolimer tepkimesi

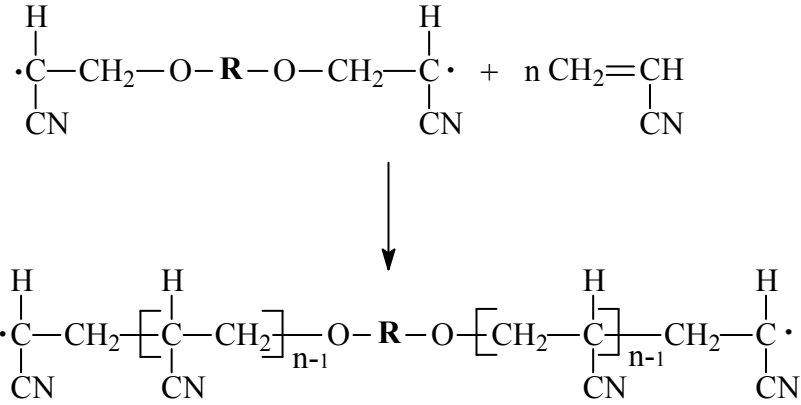
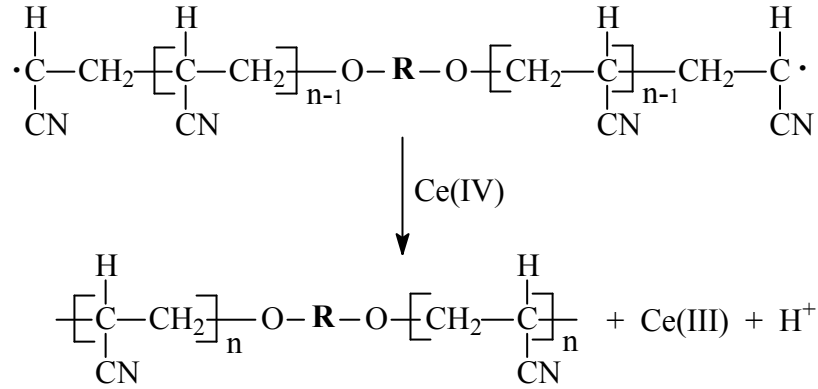
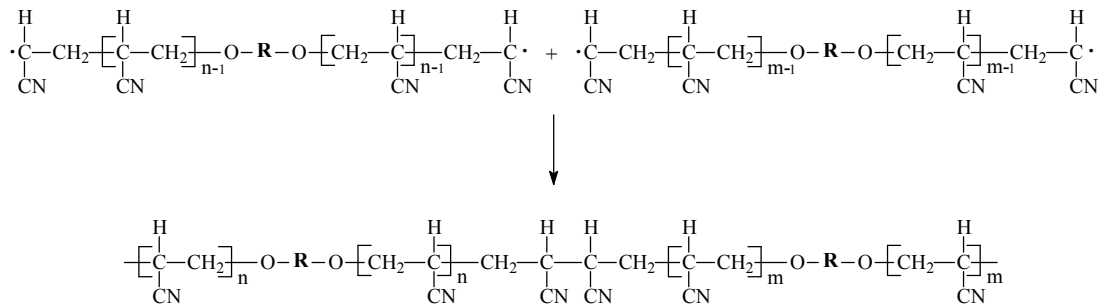
Elde edilen tüm blok kopolimer ürünlerinin FT-IR ve  $^1\text{H-NMR}$  teknikleri ile karakterizasyonu yapıldı.

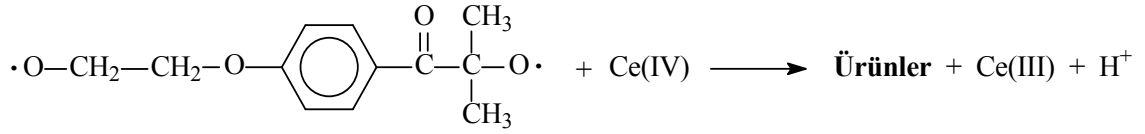
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

## 4.1. Reaksiyon Mekanizması

Akrilonitril monomerinin HE-HMPP (Irgacure2959) ile redoks polimerizasyonu Ce(IV)/HNO<sub>3</sub> redoks çifti varlığında 35 °C'de karanlıkta ve 60 dakika sürede yapıldı. Deneylerin yapılmış olduğu koşullar, spektroskopik ve fotodegradasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara bakıldığında, zincir ortası fotoaktif grup içeren Poliakrilonitril (PAN) makrofotobaşlatıcısının sentezi ile ilgili olarak aşağıdaki reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

**Başlama:**

**Çoğalma:****Linear Sonlanma (Oksidatif Sonlanma):****Bimoleküler Sonlanma:**

**Başlatıcı Radikallerinin Oksidatif Sonlanması:**

Şekil 4.1. Poliakrilonitril(PAN) makrofotobaşlatıcısının sentezi ile ilgili reaksiyon mekanizması

DMF’de çözülmüş poliakrilonitrilin ortalama molekül ağırlığı tayini 30 °C’de ubbelohde vizkozimetresi ve intristik vizkoziteyi veren Mark–Houwink denklemi kullanılarak bulunmuştur.

$$[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} \times M_n^{-0.72}$$

Bu çalışmada başlatıcı, Ce(IV), AN (Akrilonitril) ve HNO<sub>3</sub> derişimlerinin ve sıcaklığın polimerizasyon hızına, intrinsik vizkozitelere ve monomerin kütlece yüzde dönüşümüne etkileri incelenmiştir. Başlatıcı Ce(IV), AN(Akrilonitril) ve HNO<sub>3</sub> derişimleri ile sıcaklığın polimerizasyon hızına etkileri çizelge 4.1.’de verilmiştir.

Polimerizasyon hız ( $R_p$ ) değeri, aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$R_p \bullet \frac{d[M]}{dt} \bullet 1000W / VtM$$

Denklemdaki  $W$  redoks yöntemi ile elde edilen polimerin gram olarak ağırlığıdır,  $V$  toplam hacim (mL),  $t$  polimerizasyon süresi (s) ve  $M$  monomerin molekül ağırlığıdır ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

Aktif ortam için kararlı-hal ilkesi uygulaması ile polimerizasyon hızı için aşağıdaki denklemler verilmiştir. Denklemlerde  $R_p$ ’nin [HE-HMPP], [M] ve [Ce(IV)] ye göre değişimi görülmektedir.

$$R_p = \frac{k_p k_r [\text{HE-HMPP}] [\text{M}]^2}{k_{t,1} ([\text{M}] + k_o/k_i [\text{Ce(IV)}])}$$

$$R_p = \frac{k_p}{k_{t,2}^{1/2}} \left[ \frac{k_i k_r [\text{HE-HMPP}] [\text{Ce(IV)}]}{k_i ([\text{M}] + k_o [\text{Ce(IV)}])} \right]^{1/2} [\text{M}]^{3/2}$$

$k_r$  : Radikal oluşum hız sabiti

$k_i$  : Başlama hız sabiti

$k_p$  : Çoğalma hız sabiti

$k_{t,1}$  : Lineer sonlanma hız sabiti

$k_{t,2}$  : Bimoleküler sonlanma hız sabiti

$k_o$  : Başlatıcı radikallerinin oksidatif sonlanma hız sabiti

Çizelge 4.1. Başlatıcı (HE-HMPP), Ce(IV), AN, konsantrasyonlarının polimerizasyon hızına etkileri

Kod	[HE-HMPP] $\times 10^3$ (mol L <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> $\times 10^3$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	[Ce(IV)] $\times$ 10 <sup>2</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> $\times 10^3$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	[AN] (mol L <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> $\times 10^3$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1	1	12.4	2	21.4	0.89	20.6
2	2	19.3	5	26.4	1.69	28.1
3	5	26.4	10	26.6	2.41	29.9
4	10	32.6	20	28.3	3.05	26.4
5	15	22.7	40	24.8	4.16	15.1
6	25	19.8	80	23.8	5.08	11.6

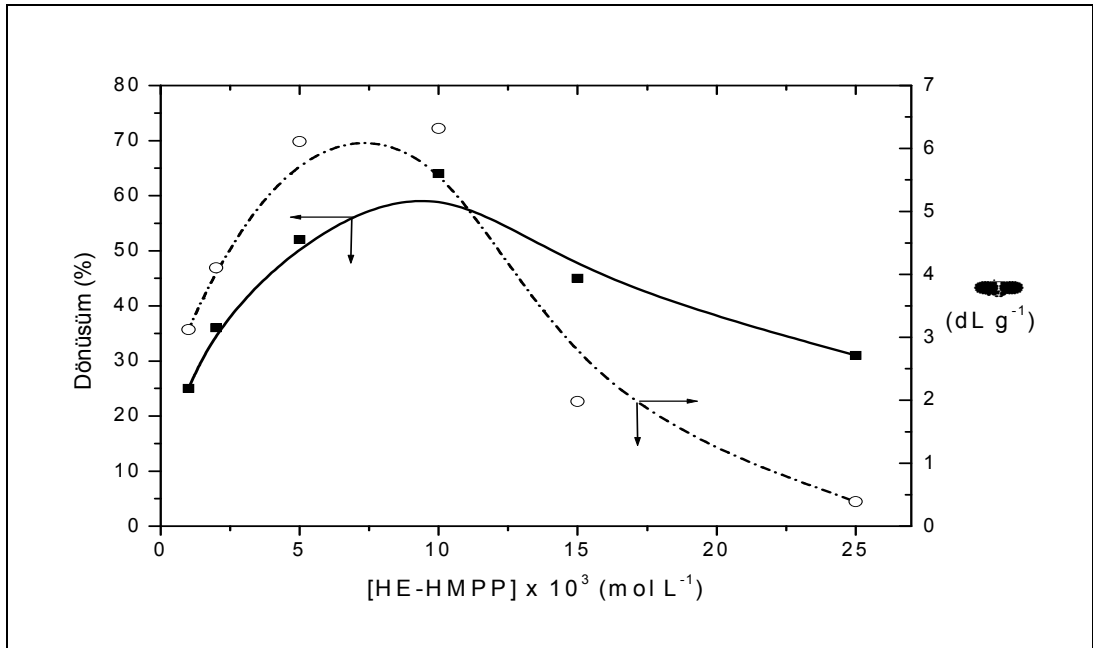
Çizelge 4.2. HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun ve sıcaklığın polimerizasyon hızına etkileri

Kod	[HNO <sub>3</sub> ] $\times 10^3$ (mol L <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> $\times 10^3$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Sıcaklık (°C)	R <sub>p</sub> $\times 10^3$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
7	0.5	19.8	25	13.7
8	0.7	24.9	35	26.4
9	1	26.4	45	26.8
10	1.5	17.6	55	26.2
11	2	16.7	70	5.43
12	-	-	80	4.67



#### 4.2. Başlatıcı (HE-HMPP, Irgacure 2959) etkisi

Başlatıcının, polimerin intrinsik vizkozitesine ve monomerin dönüşümüne etkisini incelenmek için Ce(IV) ve AN (Akrilonitril) derişimi sabit tutulup başlatıcı konsantrasyonu  $1 \times 10^{-3}$  M'dan  $25 \times 10^{-3}$  M'a kadar artırıldı. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi başlatıcı konsantrasyonu artırıldığında elde edilen radikal sayısı artmakta ve bu durum da polimerin intrinsik vizkositesini ve AN(Akrilonitril)'in kütlece % dönüşümünü artırmaktadır. Monomerin kütlece % dönüşümü 0.01 M başlatıcı konsantrasyonu varlığında maksimuma ulaşmakta ve daha sonra düşmektedir. Benzer sonuçlar polimerizasyon hızında da gözlemlendi (Çizelge 4.1.). Bu durum, başlatıcı konsantrasyonu yüksek olduğu zaman başlatıcıdan elde edilen radikallerin çoğunun monomerle değil kendi aralarında birleşip sonlanması veya Ce(IV) ile tepkimeye girip sonlanmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.2. Başlatıcı konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik vizkoziteye etkisi

PAN (Poliakrilonitril) makrofotobaslatıcısının molekül ağırlıkları Ubbelohde vizkozimetresiyle bulunup aşağıdaki tabloda verilmiştir.

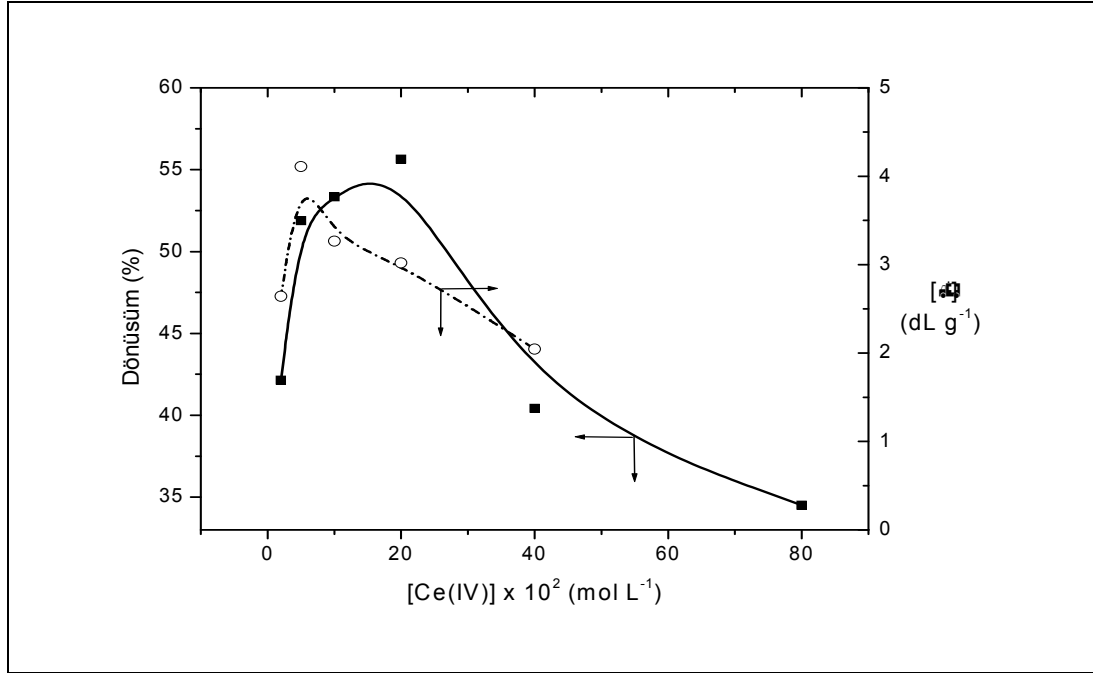
Çizelge 4.3. Artan başlatıcı konsantrasyonuna karşılık molekül ağırlıkları

[HE-HMPP] (M)	Polimerin Moleküler Ağırlığı (M <sub>v</sub> ) (g/mol)
$2 \times 10^{-3}$	$64.5 \times 10^4$
$5 \times 10^{-3}$	$47.7 \times 10^4$
$10 \times 10^{-3}$	$11.9 \times 10^4$
$15 \times 10^{-3}$	$6.5 \times 10^4$
$25 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^4$

### 4.3. Ce(IV) etkisi

Ce(IV) etkisini incelemek için Ce(IV) konsantrasyonu  $2 \times 10^{-3}$ 'den  $8 \times 10^{-1}$  M'ye değiştirildi ve diğer tüm polimerizasyon parametreleri sabit tutuldu. Şekil 4.3 [Ce(IV)]'un monomerin dönüşümü ve intrinsik viskoziteye etkisini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi monomer dönüşümü başlangıçta artmakta ve daha sonra [Ce(IV)]'a bağlı olarak düşmektedir. Serik iyon konsantrasyonu artırıldığında etkin radikal sayısı artmakta ve sonuçta monomer dönüşümü de artmaktadır.

[Ce(IV)]'nu yaklaşık olarak 0.2 M olduğu zaman dönüşüm belli bir maksimuma ulaşmakta ve daha sonra düşmektedir. Çizelge 4.1.'den de görülebileceği gibi polimerizasyon hızı başlangıçta artmakta (Ce(IV) derişimine bağlı olarak) ve [Ce(IV)] = 0.2M olduğunda maksimuma ulaşmakta ve daha sonra düşmektedir. Bu durum bize düşük Ce(IV) konsantrasyonlarında bimoleküler sonlanma, yüksek Ce(IV) konsantrasyonlarında ise başlatıcıdan elde edilen radikallerin bir kısmının Ce(IV) ile oksidatif sonlanmaya girdiğini göstermektedir. Bu son durumda muhtemelen lineer sonlanma gerçekleşmektedir.



Şekil 4.3. Ce(IV) Konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik viskoziteye etkisi

PAN (Poliakrilonitril) makrofotobaşlatıcısının molekül ağırlıkları Ubbelohde vizkozimetresiyle bulunup aşağıdaki tabloda verilmiştir.

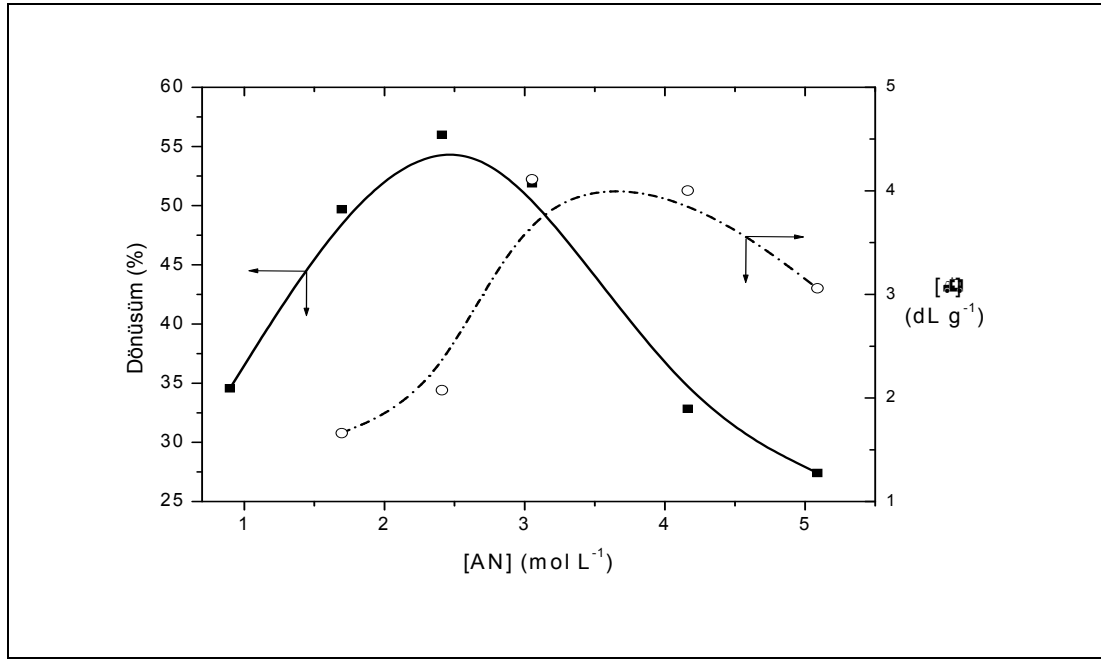
Çizelge 4.4. Artan Ce(IV) konsantrasyonuna karşılık molekül ağırlıkları

[Ce(IV)] (M)	Polimerin Moleküler Ağırlığı (M <sub>v</sub> ) (g/mol)
$2.0 \times 10^{-2}$	$25.8 \times 10^4$
$10 \times 10^{-2}$	$34.7 \times 10^4$
$20 \times 10^{-2}$	$31.9 \times 10^4$
$40 \times 10^{-2}$	$18 \times 10^4$

#### 4.4. Monomer (Akrilonitril) etkisi

Monomer etkisini incelemek için monomer konsantrasyonları 0,89 M'dan 5,08 M'a artırıldı ve diğer tüm polimerizasyon parametreleri sabit tutuldu. Şekil 4.4 monomer konsantrasyonunun dönüşüm ve intrinsik viskoziteye etkisini göstermektedir. Şekil 4.4'ten de görüldüğü gibi Akrilonitril konsantrasyonu artırıldığı zaman monomer dönüşümleri ve intrinsik vizkozitelerinde beklenmedik

bir artış olmakta ve daha sonra düşmektedir. Aynı şekilde çizelge 4.1.'den de görülebileceği gibi Akrilonitril konsantrasyonu 2.41 Molara çıkarıldığında polimerizasyon hızı artmakta ve daha sonra düşmektedir. Bunun sebebi muhtemelen zincir transfer tepkimeleridir. Redoks yolla oluşan herhangi bir radikal monomere transfer olmakta ve bu radikal büyüyen zincir radikalleriyle birleşip polimerizasyonu sonlandırmaktadır.



Şekil 4.4. AN(Akrilonitril) konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik viskoziteye etkisi

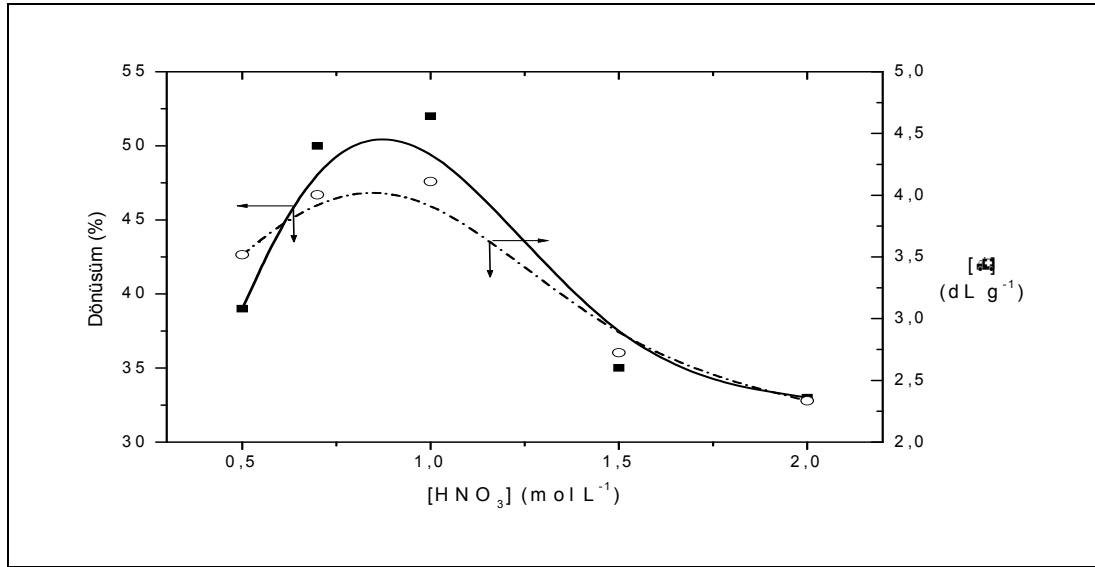
PAN (Poliakrilonitril) makrofotobaşlatıcısının molekül ağırlıkları Ubbelohde vizkozimetresiyle bulunup aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.5. Artan AN(Akrilonitril) konsantrasyonuna karşılık molekül ağırlıkları

[Monomer, AN] (M)	Polimerin Moleküler Ağırlığı (Mv) (g/mol)
1.69	$13.5 \times 10^4$
2.41	$18.5 \times 10^4$
4.16	$46 \times 10^4$
5.08	$46.9 \times 10^4$

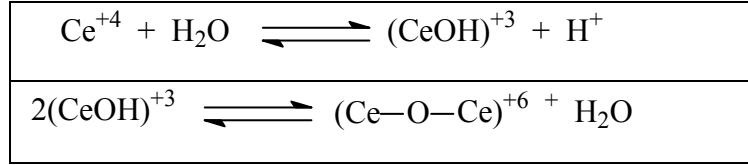
#### 4.5. Asit (HNO<sub>3</sub>) etkisi

[HNO<sub>3</sub>]'ün monomer dönüşümü ve intrinsik viskoziteye olan etkisini incelemek için HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu 0.5 M ile 2 M arasında değiştirildi ve diğer bütün polimerizasyon parametreleri sabit tutuldu.

Şekil 4.5. HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun Monomer Dönüşümü ve İntresik Viskoziteye etkisi

Şekil 4.5'te de görülebileceği gibi monomer dönüşümü ve intrinsik viskoziteler HNO<sub>3</sub> derişimi arttırıldığı zaman artmakta ve belli bir değerde maksimuma ulaşmakta ve daha sonra düşmektedir. Polimerizasyon hızı da asit konsantrasyonu 1 N alındığı değere kadar artmakta ve daha sonra düşmektedir

(Çizelge 4.1.). Literatürde belirtildiği gibi( Nagaragan S, Kumari SS ve Srinivasan KSV, 1997; Fernandez MD ve Guzman GM, 1989) asidik sulu çözeltide Serik iyonlar asit konsantrasyonuna bağlı olarak aşağıdaki eşitliklerde görülebileceği gibi değişik tanecikler içerirler.



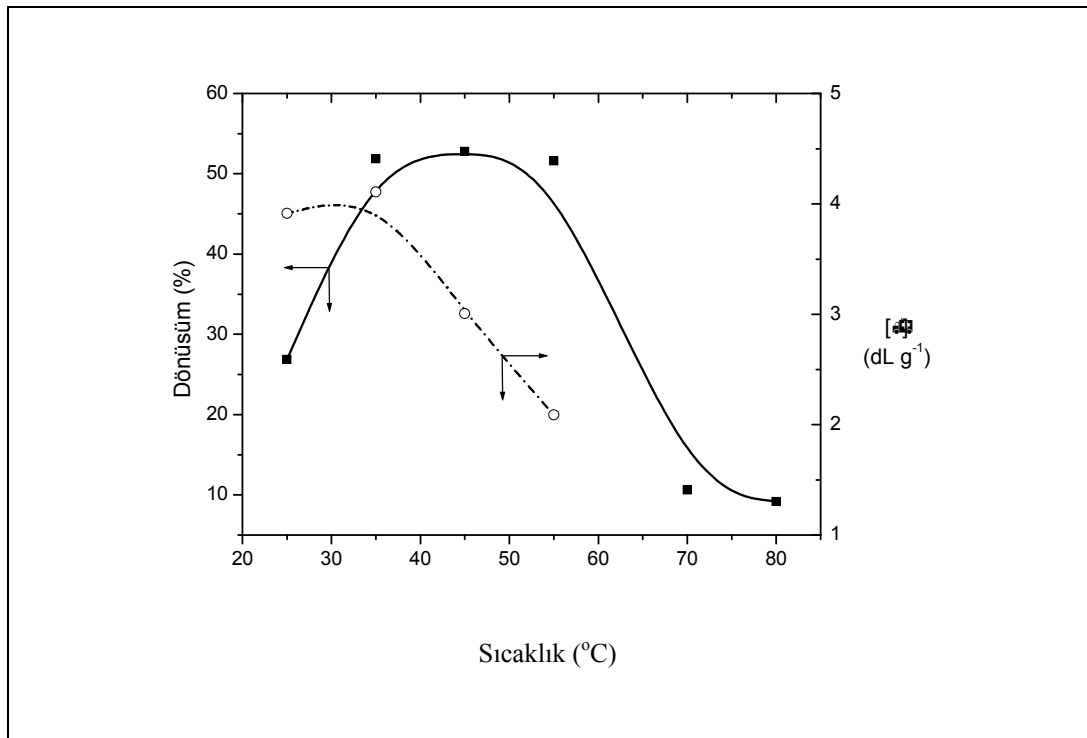
Asit konsantrasyonu arttırıldığı zaman yukarıdaki her iki tepkimenin dengesi sola doğru kaymaktadır. Yüksek asit konsantrasyonunda  $Ce^{+4}$  (alkoller için güçlü bir yükseltgen) iyonu derişimi artmakta ve dolayısıyla hız da artmaktadır. Diğer taraftan asit konsantrasyonunun artmasıyla ortamın iyonik gücü de artmaktadır. Bu durum kolloidal polimer taneciklerinin pıhtılaşmasına sebep olmaktadır. Polimerizasyon hızı ve monomer dönüşümlerinin yüksek asit konsantrasyonlarında düşüş göstermesi muhtemelen ortamın iyonik gücünün başlama hızını etkilemesi ve pıhtılaşmanın polimerizasyonun sonlanmasına neden olmasıdır. PAN (Poliakrilonitril) makrofotobaşlatıcısının molekül ağırlıkları Ubbelohde viskozimetresiyle bulunup aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.6. Artan  $HNO_3$  konsantrasyonuna karşılık molekül ağırlıkları

[ $HNO_3$ ] (M)	Polimerin Moleküler Ağırlığı (Mv) (g/mol)
0.5	$38.4 \times 10^4$
1.0	$47.7 \times 10^4$
1.5	$26.9 \times 10^4$
2.0	$21.7 \times 10^4$

#### 4.6. Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın monomerin dönüşümü, intrinsik viskoziteye ve polimerizasyon hızına etkisini incelemek için ortamın sıcaklığı 25 °C'den 80 °C'ye kadar değiştirildi. Şekil 4.6 sıcaklığın monomer dönüşümü ve intrinsik viskoziteye etkisini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi monomer dönüşümü ve intrinsik viskoziteler sıcaklığın artmasıyla artmakta ve ortalama bir sıcaklık değerinden sonra düşmektedir. Benzer davranışlar çizelge 4.1.'den de görülebileceği gibi polimerizasyon hızlarında da gözlemlendi.



Şekil 4.6. Sıcaklığın monomer dönüşümü ve intrinsik viskoziteye etkisi

Bu sonuçlar bize yüksek sıcaklıklarda yan reaksiyonların baskın olduğunu göstermektedir. Buna ilaveten sıcaklık artışı hem başlatıcıdan elde edilen radikallerin hem de büyüyen zincir radikallerinin  $Ce^{+4}$  ile sonlanma tepkimesini hızlandırmaktadır. PAN (Poliakrilonitril) makrofotobaşlatıcısının molekül ağırlıkları Ubbelohde vizkozimetresiyle bulunup aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.7. Sıcaklığa karşılık molekül ağırlıkları

[Sıcaklık] (°C)	Polimerin Moleküler Ağırlığı (M <sub>v</sub> ) (g/mol)
25	44.6 x 10 <sup>4</sup>
35	47.7 x 10 <sup>4</sup>
45	30.9 x 10 <sup>4</sup>
55	18.6 x 10 <sup>4</sup>

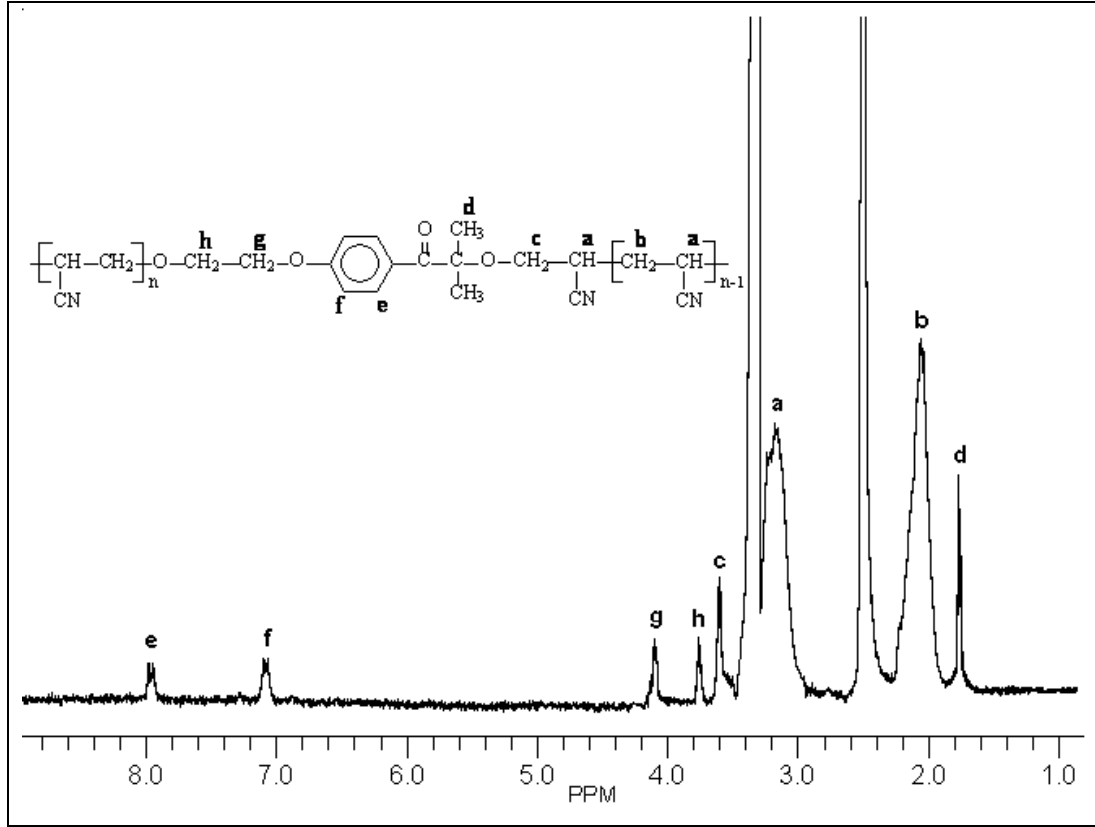
#### 4.7. Sentezlenen maddelerin spektroskopik yöntemler ile açıklanması

##### 4.7.1. Poliakrilonitrilin karakterizasyonu

Çalışmanın birinci aşaması olan zincir ortasında fotoaktif gruba sahip poliakrilonitril şekil 4.1.'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Bu maddenin karakterizasyonu FT-IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR ve spektrofotometre ve fotodegradasyon teknikleri kullanılarak yapıldı. Ayrıca ubbelohde vizkozimetresiyle polimerin molekül ortalama ağırlığı tayini yapıldı.

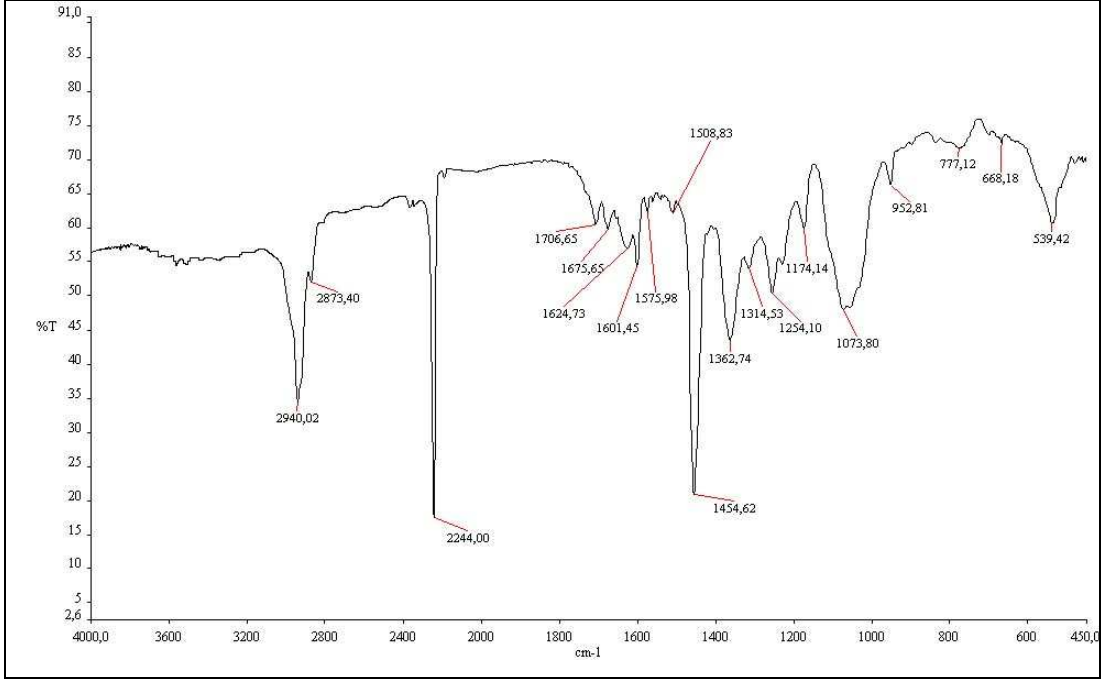
Polimer örneğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu sonucunda PAN'nın spesifik piklerinin dışında başlatıcıdan gelen absorpsiyon pikleride mevcuttur. Şekil 4.7.'de <sup>1</sup>H-NMR spektrumu protonların tipleri ve numaraları uygun gelen şiddetlere dair rezonans sinyalleri D<sub>2</sub>O'da kaydedilmiştir.





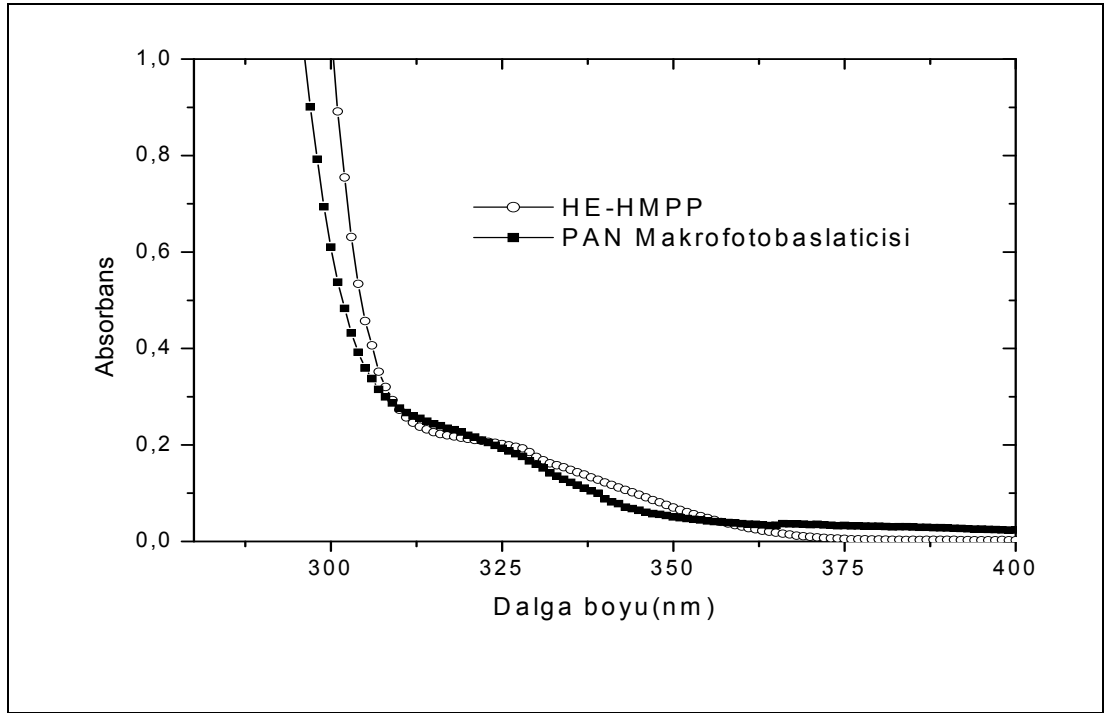
Şekil 4.7. PAN'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$  içinde,  $M_v = 18000 \text{ g mol}^{-1}$ , Çizelge 4.2.,5 No'ludney)

HE-HMPP-PAN bileşiğın FT-IR spektrumu KBr penceresi ile alınmıştır. Bu maddenin FT-IR spektrumunda şekil 4.8.'de verilen yapıyı destekleyen titreşim bantları vardır. Poliakrilonitrilde bulunan karakteristik olarak başlatıcıdan gelen  $\text{C}=\text{O}$  (Keto) gerilmesinden kaynaklanan band  $1706 \text{ cm}^{-1}$ 'de, poliakrilonitrilde bulunan  $\text{-CN}$  grubundan kaynaklanan keskin pik  $2244 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca  $2873$  ve  $2940 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{C-H}$  gerilmeleri gözlenmiştir.



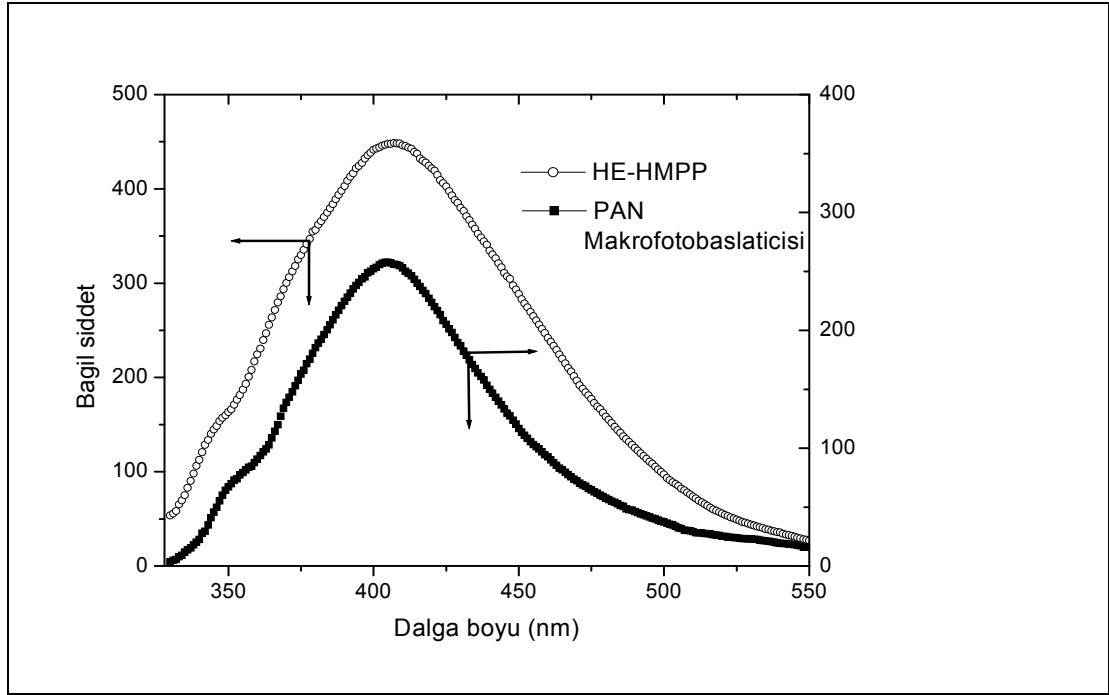
Şekil 4.8. HE-HMPP-PAN bileşiminin FT-IR spektrumu

Uv-vis absorpsiyon ölçümlerinde polimerde bulunan fotobaşlatıcı grup varlığı kanıtlanmıştır. Şekil 4.9.'de HE-HMPP ile birlikte HE-HMPP-PAN DMF'de alınmış spektrumları görülmektedir. HE-HMPP'de bulunan  $\alpha$ -hidroksi fenil keton fotobaşlatıcısı karakteristik absorpsiyon bandı HE-HMPP-PAN'da da gözlenmiştir.



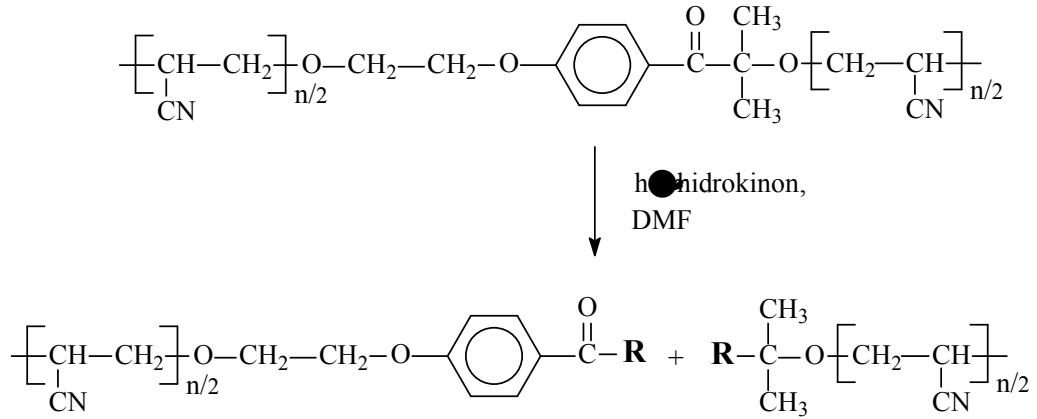
Şekil 4.9. DMF'de alınmış HE-HMPP ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) ve PAN ( $2.5 \text{ g L}^{-1}$ ) ( $M_v = 258\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , Çizelge 4.3., 1 No'lu deney) Uv spektrumları

Oda sıcaklığında ve DMF’de çözülmüş HE-HMPP ve HE-HMPP-PAN’nın floresans emisyonları şekil 4.10.’de görülmektedir. Her iki spektrum fenil keton kromoforun titreşimi gözlenmiştir. Elde edilen bu spektroskopik incelemelerden, fotokromoforik fenil keton gruplarının polimerizasyon koşulları altında korunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10. DMSO’da alınmış HE-HMPP ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) ve PAN ( $0,16 \text{ g L}^{-1}$ ) ( $M_v = 18\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , Çizelge 4.2., 5 No’lu deney) floresans spektrumları ( $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ )

Poliakrilonitrilde alkoksi fenil keton grubu varlığının bir diğer kanıtı da, redoks sistemi yöntemi ile elde edilen polimerin fotodegradasyon çalışmalarından elde edilmiştir. Poliakrilonitril polimerinin  $3.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  hidrokinonlu (radikal tutucu) ortamda aydınlatılması ile molekül ağırlığında belirgin bir azalma gözlemlendi. Makromolekül başına zincir bölünmesi ( $N_s$ ),  $N_s = (M_{v0}/M_{vt}) - 1$  formülünden 0.71 olarak bulundu. Burada  $M_{v0}$  (65 000) ve  $M_{vt}$  (38 000) sırasıyla fotolizden önceki ve sonraki vizkozite ortalama molekül ağırlıklarını göstermektedir. Fotopolimerizasyon işlemi sentetik olarak aşağıda gösterilmiştir.

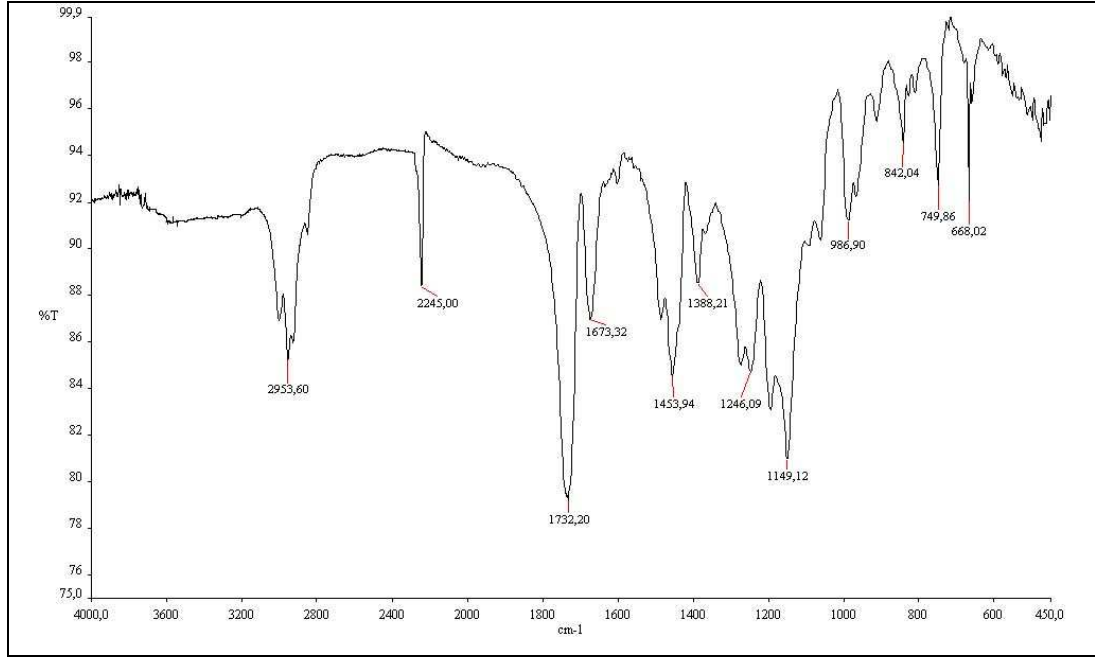


**R:** Hidrokinondan gelen radikal

Şekil 4.11. Poliakrilonitril(PAN) makrofotobaşlatıcısının fotopolimerizasyon ile ilgili reaksiyon mekanizması

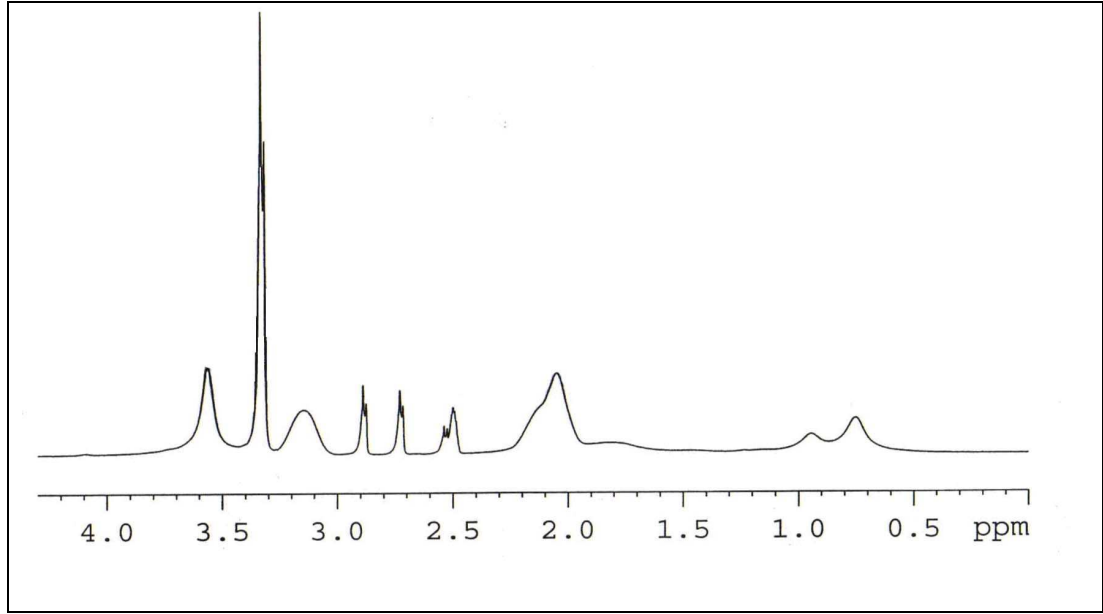
#### 4.7.2. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu

Redoks yöntemi ile elde edilen poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısı, metil metakrilat (MMA) ve akrilamid (AN) monomerleri ile etkileştirilerek iki farklı blok kopolimer sentezlenmiştir. Fotokimyasal radikalik yol ile elde edilen blok kopolimerlerin ağırlığı, başlangıç polimerinden yüksek çıkmıştır. Bu da blok kopolimerlerin oluşumunun kanıtı sayılabilir. Poliakrilonitril-poli(metil metakrilat) blok kopolimerinin (PAN-*b*-PMMA) FT-IR spektrumu KBr penceresi ile alınmıştır. Bu maddenin FT-IR spektrumunda şekil 4.12’de verilen yapıyı destekleyen titreşim bantları vardır. Poliakrilonitrilde bulunan -CN grubundan kaynaklanan keskin pik 2245 cm<sup>-1</sup>’de poli(metil metakrilat)’ ta bulunan RCOOCH<sub>3</sub>’ grubundan kaynaklanan -C=O (ester) gerilmesi 1732 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir.



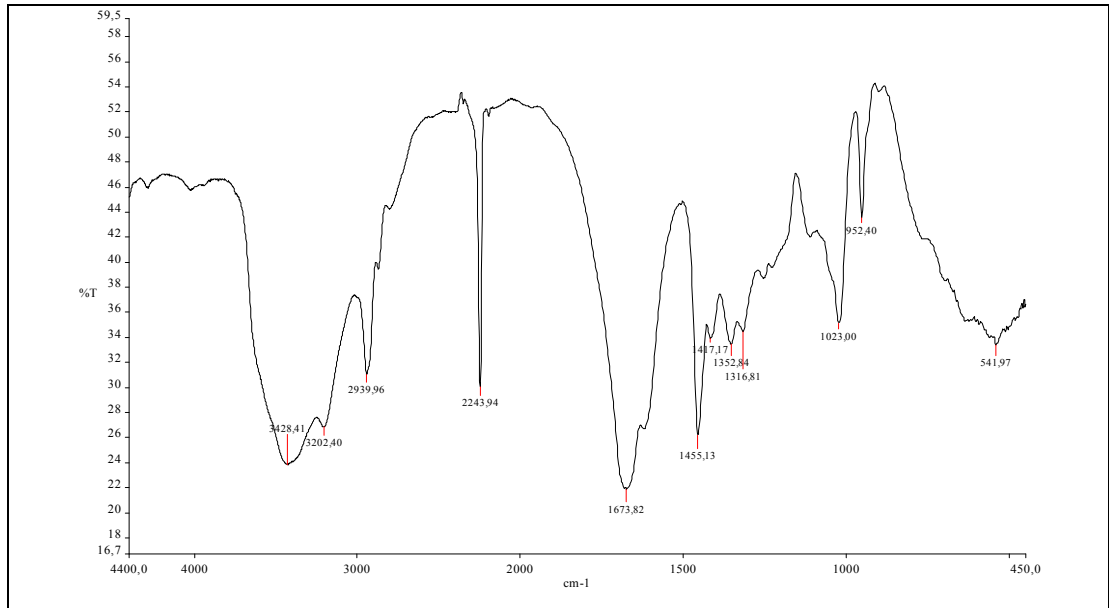
Şekil 4.12. PAN-*b*-PMMA'nın FT-IR spektrumu

PAN-*b*-PMMA <sup>1</sup>H-NMR spektrumu DMSO-*d*<sub>6</sub>'da alındı. Şekil 4.13.'te hem PAN'dan hem de PMMA'dan gelen sinyaller rahatlıkla görülebilmektedir. PAN'dan gelen belirgin -CHCN protonları da 3.08-3.28 ppm'de çıkmıştır. PMMA'dan gelen belirgin -OCH<sub>3</sub> protonları'da 3.6 ppm'de çıkmıştır.



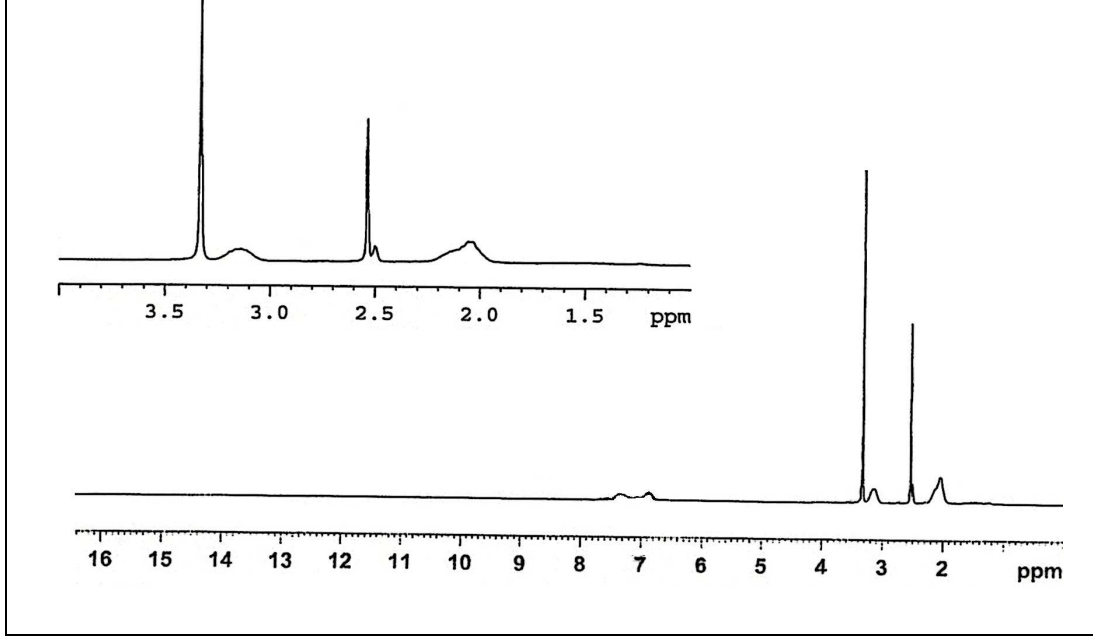
Şekil 4.13. PAN-*b*-PMMA'm <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> içinde)

Poliakrilonitril-poliakrilamid blok kopolimerinin (PAN-*b*-PAAm) FT-IR spektrumu KBr penceresi ile alınmıştır. Bu maddenin FT-IR spektrumunda şekil 4.14'te verilen yapıyı destekleyen titreşim bantları vardır. Poliakrilamidte bulunan karakteristik olarak 1. amit bandı -C=O gerilmesinden kaynaklanan band 1673 cm<sup>-1</sup>'de, poliakrilonitrilde bulunan -CN grubundan kaynaklanan keskin pik 2243 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Ayrıca -NH gerilmesi yayvan bir bant halinde 3428 cm<sup>-1</sup>'de, 2939 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmesi gözlenmiştir.



Şekil 4.14. PAN-*b*-PAAm'in FT-IR spektrumu

PAN-*b*-PAAm  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu DMSO- $\text{d}_6$ 'da alındı. Şekil 4.15.'te hem PAAm'den hem de PAN'dan gelen sinyaller rahatlıkla görülebilmektedir. PAAm'den gelen belirgin - $\text{NH}_2$  protonları 6.7-7.4 ppm'de, PAN'dan gelen belirgin - $\text{CHCN}$  protonları da 3.06-3.28 ppm'de çıkmıştır.



Şekil 4.15. PAN-*b*-PAAm'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$  içinde)

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yeni zincir ortası fotoaktif PAN(Poliakrilonitril) fotobaşlatıcısı HE-HMPP/Ce(IV) redoks çifti varlığında asidik ortamında sentezi kolay bir şekilde gerçekleşmiştir. Monomer, başlatıcı, Ce(IV) ve asit derişimlerinin ve aynı zamanda ortamın sıcaklığının akrilonitril polimerizasyonuna etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Sentezlenen PAN (Poliakrilonitril) polimerinin her bir zincirinin ortasında fotoaktif grup içerdiği spektroskopik ve fotodegradasyon çalışmalarıyla ispatlanmıştır. Ve bu sonuçlar bize zincir ortası fotoaktif polimerlerinin redoks polimerizasyon yöntemiyle kolaylıkla sentezlenebileceğini göstermektedir.

Sentezlenen böylesi makrofotobaşlatıcılardan fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon metoduyla ikinci bir monomer varlığında blok kopolimerler sentezlemek mümkündür.



## KAYNAKLAR

- ALLEN, N.S. and RABEK, J.F., 1985. *New Trends in the Photochemistry of Polymers*, Elsevier Applied Science Publishers, London.
- ARSLAN, H., and HAZER, B., 1999. Ceric ion initiation of methyl methacrylate using polytetrahydrofuran diol and polycaprolactone diol. *European Polymer Journal*, 35: 1451-1455.
- BILLMAYER, F. W., 1984. *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc.
- CARLINI, C., 1995. Angiolini, L. Polymers as Free Radicals Photoinitiators. *Adv. Polym. Sci.*, 123: 127-214.
- CHOWDHURY, P., and PAL, C.M., 1999. Graft copolymerization of methyl acrylate onto polyvinyl alcohol using Ce(IV) initiator. *European Polymer Journal*, 35: 2207-2213.
- ÇİN, C., 1991. Seryum(IV)-Poliaminokarboksilli Asit Redoks Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- CORRALES, T., CATLINA, F., PEINADO, C., and ALLEN, N.S., 2003. Free Radical Macrophotoinitiators : an Overwiev on Recentadvances. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 159: 103-114.
- DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis, Characterization and Application of Polymeric Photoinitiators Prepared by Atom Transfer Radical (ATRP) Polymerization and Ring-opening Polymerization. *Polym. Prep.*, 42: 22-23.
- DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis of Well-Defined Polystyrene Macrophotoinitiators By Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 203: 1279-1284.
- DEGIRMENCI, M., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis and Characterization of Macrophotoinitiators of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Their Use in Block Copolymerization. *Macromolecules*, 35: 8265-8270.
- DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis, Characterization and Application of Polymeric Photoinitiators Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization and Ring-opening Polymerization. *Polym. Prep.*, 43(2): 22-23.
- DEGIRMENCI, M., 2004. Synthesis of Novel Well-Defined End-Functional Macrophotoinitiator of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) by Ring-Opening Polymerization. *Polym. J.*, 36(7): 542-508.
- DEGIRMENCI, M., 2005. Synthesis and Characterization of Novel Well-Defined End-Functional Macrophotoinitiator of Poly(MMA) by ATRP. *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, 42(1): 21-30.
- DEGIRMENCI, M., 2005. Synthesis and Characterization of Novel Well-Defined End-Functional Macrophotoinitiator of Poly(MMA) by ATRP. *J. Macromol. Sci. Part. A-Pure and Applied Chemistry*, 42: 21-30.
- DUZ, A.B., and YAGCI, Y., 1999. Synthesis of block copolymers by combination of atom transfer radical and promoted cationic polymerization mechanisms. *European Polymer Journal*, 35: 2031-2038.

- ERBİL, C., 1999. Blok Copolymerization and Chain Extension by Using PAAm Prepolymer Initiated with Ce(IV)- malonic acid, *European Polymer Journal* 35: 1747-1754.
- ERCIYES, T., ERİM, M., HAZER, B., and YAGCI, Y., 1992. Synthesis of Polyacrylamide Flocculants with Poly(ethylene glycol) Segments by Redox Polymerization. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 200: 163-171.
- ERİM, M., ERCIYES, A.T., SERHATLI, I.E., and YAGCI, Y., 1992. Aqueous polymerization of acrylamide initiated by 4,4'-azobis(4-cyano pentanol) and chain extension of polyacrylamide by means of ceric ion redox systems. *Polymer Bulletin*, 27: 361-366.
- FERNANDEZ MD., and GUZMAN GM., 1989. *Polym Sci Part A: Polym Chem*; 27 : 2427.
- MATYJASZEWSKI, K., SHIPP, A. D. and WANG, J., 1998. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 31: 8005-8011.
- MATYJASZEWSKI, K., and XIA, J., 2001. Atom Transfer radical Polymerization. *Chem. Rev.*, 101: 2921-2990.
- MINO, G., KAIZERMAN, S., and RASMUSSEN, E., 1959. The Polymerization of Acrylamide Initiated by Ceric Nitrate-3-Chloro-1-propanol Redox Systems. *J. Polym. Sci.*, 38: 393.
- NAGARAGAN S., KUMARI SS., and SRINIVASAN KSV., 1997. *Appl Polym Sci*; 63: 565.
- NAYAK, B. R., and SIGNH, R. P., 2001. Synthesis an Characterization of Grafted Hydroxyprpyl Guar Gum by Ceric Ion Induced Initiation. *European Polymer Journal*, 37: 1655-1666.
- OZ, N., AKAR, A., and YILMAZ, N., 2001. Ethoxylated nonyl phenols and ethoxylated fatty alcohols-ceric ion redox systems for aqueous polmerization of vinyl monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(2): 310-313.
- RIAZ, A.K., MARARAJAN, L.V., and ANWARUDDIN, Q., 1978. Studies on Aqueous Polymerization of Acrylonitrile *Makromol. Chem.*, 179:1193.
- SAHA, S.K., and CHAUDHURI, A.K., 1972. Polymerization of Acrylonitrile by Ceric Ion in Presence of Various Substitued Amines. *J. Polym. Sci., A*, 1:797.
- SAÇAK, M. 2004. *Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.*
- SARAC, A.S., 1999. Redox Polymerization, *Progress in Polymer Science* 24, 1149-1204.
- SCHULTZ, J. 1974. *Polymer Materials Science. Prentice- Hall, Inc., New Jersey.*
- SERHATLI, E., 1990. Polymerization of Acrylamide Initiated by the Redox System Ce(IV)-4,4'-azobis ( 4-cyano pentanol), *Istanbul Technical University M. Sc. Thesis.*
- SEYMOUR, R. B. and CARRAHER, C. E. 1981. *Polymer Chemistry. Marcel Deccer, Inc., New York.*
- SMERLIN, B. S., DONAVAN, M. S., MITSUKAMI, Y., LOWE, A. B. and McCORMICK, C.L., 2001. Charge on Poly(ethylene imine): Comparing Electrophoretic NMR Measurement and ph Titrations. *Macromolecules*, 34 (19): 6561-6564.

- TAYLOR, H.S. and VERNON, A.A., 1932. J.Am.Chem.Soc.,53,2539.Encyclopedia of Polymer Science and Technology Vol 1,2,5.
- TAYLOR, H.S. and VERNON, A.A., 1932. J.Am.Chem.Soc.,53, 2539.
- TOPRAK, A., 2005. Fotokimyasal Katyonik ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Yöntemlerinin Birleştirilmesi ile Blok Kopolimer Sentezi. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi.
- TUNCA, U., SERHATLI, I.E., and YAGCI, Y., 1989. Polymerization of acrylamide initiated by the redox system Ce(IV)-4,4'-azobis(4-cyano pentanol). Polymer Builetin, 22: 483-488.
- TUNCA, U., SERHATLI, I.E., and YAGCI, Y., 1989. Polymerization of acrylamide initiated by the redox system Ce(IV)-4,4'-azobis(4-cyano pentanol). Polymer Builetin, 22: 483-488.
- WANG, YP., YUAN, K., LI, QL., WANG, LP., GU, SJ., and PEI, XW., 2005. Preparition and characterization of poly(N-isopropylacrylamide) films on a modified glass surface via surface initiated redox polymerization. Materials Letters, 59(14-15): 1736-1740.
- YAGCI, C., and YILDIZ, U., 2005. Redox polymerization of methyl methacrylate with allyl alcohol 1,2-butoxylate-block-ethoxylate initiated by Ce(IV)/HNO<sub>3</sub> redox system. European Polymer Journal, 41(1): 177-184.
- YAGCI, Y., and REETZ, I., 1997. Handbook of Engineering Polymeric Materials. In: Cheremisinoff NP, editor. New York: Marcel Dekker, Pp., 735–53.
- YILDIRIM, T.G., HEPUZER, Y., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 1999. Synthesis Of Block Copolymers By Transformation Of Photosensitized Cationic Polymerization To Stable Free Radical Polymerization. Polymer, 40: 3885-3890.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1980 yılında Bingöl'de doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Bingöl'de, lise öğrenimini Elazığ'da tamamladıktan sonra 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Lisans Programından başarı ile mezun oldu. 2005 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı.

## ÖZET

Sulu çözeltilerde Ce(IV) tuzları ve bir indirgeme vasıtası varlığındaki redoks reaksiyon sistemleri vinil polimerizasyonu için yaygın bir şekilde kullanılan başlatıcılardır. Diğer polimerizasyon sistemleri ile karşılaştırıldığında redoks reaksiyonları oda koşulları ya da oda koşullarına yakın şartlarda yapıldığında patlamalar gibi birçok olumsuzluklar minimum seviyeye inmektedir.

Üstün özellikler gösteren ileri polimerik malzemeler büyük ilgi görmektedir. Farklı fiziksel ve mekanik özellikleri bir arada bulunduran blok ve aşırı kopolimerler en çok rağbet gören ileri malzemeler arasındadır. Son zamanlarda blok kopolimer sentezi ile ilgili olarak literatürde birçok metod önerilmiştir. Bunlardan bir tanesi de “Dönüşüm Polimerizasyonu” olarak bilinen farklı polimerizasyon mekanizmalarının birleşimini sağlayan yöntemdir. Bu yöntem uygulanması oldukça kolay olup farklı mekanizmalarla polimerleşebilen monomerlere uygulanabilmek ve aynı zamanda bu yöntem ile farklı özelliklere sahip blok kopolimerler sentezlemek mümkündür.

Bu çalışmanın amacı, yeni zincir ortasında fotoaktif grup bulunan poliakrilonitril (PAN) makrofotobaşlatıcısını redoks polimerizasyon yöntemi ile sentezlemek ve sentezlenen bu ön polimerin metil metakrilat (MMA) ve Akrlamit (AAM) monomerleri varlığında fotokimyasal başlatılmış serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerler eldesinde kullanmaktır.

Çalışmanın birinci aşamasında, Ce(IV) - alkol bileşiği (2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (HE-HMPP, Irgacure 2959) redoks sistemi aracılığıyla nitrik asitli ortamında poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısı sentezlendi. Çalışma sonucunda elde edilen maddelerin karakterizasyonu FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, Spektrofolorofotometre ve UV-Vis teknikleri ile yapıldı. Polimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları DMF’de, 30 °C’de, ubbelohde vizkozimetresiyle belirlendi.

Ayrıca polimerizasyon hızının deney koşullarındaki parametreler ile nasıl değiştiği belirlendi ve bu sonuçlar yorumlandı.

Çalışmanın ikinci aşamasında, blok kopolimerler sentezlendi. Bu amaçla elde edilen poliakrilonitril makrofotobaşaltıcısı ön polimer olarak kullanıldı. Bu makrofotobaşaltıcının fotolizi fotoreaktörde  $\lambda > 300$  nm'de yapıldı. Aydınlatma sonucu elde edilen her iki poliakrilonitril radikalinin ortamda bulunan serbest radikalik yolla polimerleşebilir monomerler(MMA ve AAm) ile etkileştirilmesinden farklı blok kopolimerler sentezlendi. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu FT-IR ve  $^1\text{H-NMR}$  teknikleri ile yapıldı.

## SUMMARY

Redox reaction systems of Ce(IV) salts and reducing agents in aqueous solution are widely used as initiators for vinyl polymerization. Compared to the other methods, they have the prime advantage of operating at very moderate temperatures. Therefore the probability of side reactions can be minimized.

Polymeric materials with advanced properties have been much aroused interest. Block and graft copolymers provided various physical and mechanical properties have been the most demanded advanced materials. In recent years, there have been various methods proposed and used for the synthesis of block copolymers. Among them the “transformation polymerization” is an alternative method that allows combining various polymerization mechanisms. By using this way many monomers with different chemical structure can be polymerized to yield block copolymers with novel properties.

The aim of this study is to synthesise a novel mid-chain macrophotoinitiator of polyacrylamide (PAN) and to use it as a prepolymer for block copolymer synthesis by using methyl methacrylate (MMA) and Acrylamide (AAM) monomers via photo initiated free radical polymerization method.

In the first step of this study, a novel macrophotoinitiator of polyacrylamide (PAN) was synthesized by using Ce(IV) – alcohol compound (2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl propan-1-one (HE-HMPP, Irgacure 2959,)) redox system in aqueous nitric acid solution. The obtained compounds have been characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, spectrofluorophotometer and UV-vis techniques. Molecular weights of polymers were determined from the solution viscosities at 30 °C in water by using Ubbelohde viscosimeter. Furthermore, the changes in the polymerization rate were determined in different polymerization conditions parameters and the results have been interpreted.

In the second step of the study, block copolymers have been synthesized. For this aim, the obtained macrophotoinitiators of polyacrylonitrile was used as prepolymer. The photolysis of this macrophotoinitiator was carried out in the photoreactor at  $\lambda > 300$  nm. In the presence of free radical polymerizable monomers (MMA and AAm) both PAN attached radicals gained was initiate photoinduced free radical polymerization and different block copolymers were obtained. The block copolymers have been characterized by FT-IR and  $^1\text{H-NMR}$  techniques.