T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ce(IV) - 2-HİDROKSİ-1-[4-(2-HİDROKSİETOKSİ)FENİL]-2-METİL-1-PROPANON REDOKS SİSTEMİ İLE BAŞLATILAN AKRİLAMİD POLİMERİZASYONU

Şirin HİCRİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2007

Doç.Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ danışmanlığında, Şirin HİCRİ' nin hazırladığı "Ce(IV)-2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon Redoks Sistemi ile Başlatılan Akrilamid Polimerizasyonu" konulu bu çalışma 17/09/2007 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: Doç. Dr. Haşim YILMAZ

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: 683

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
1.1. Polimer Kimyasının Gelişimi	1
1.2. Polimer Üretiminde Redoks Sistemi ve Fotopolimerizasyonun Önemi	2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	4
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	5
2.3. Polimerlerin Sentezi	7
2.3.1. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyon	7
2.3.2. Katılma polimerizasyonu	8
2.4. Serbest Radikal Katılma (Zincir) Polimerizasyon Adımları	9
2.4.1. Başlama tepkimesi	10
2.4.1.1. Başlatıcı sistemleri	11
2.4.2. Büyüme tepkimesi	11
2.4.3. Sonlanma tepkimesi	12
2.4.4. Zincir transfer tepkimeleri	12
2.5. Redoks Sistemi ile Polimerizasyon	13
2.5.1 Ce(IV) tuzları hakkında genel bilgiler	17
2.6. Fotokimyasal Polimerizasyon (Fotopolimerizasyon)	19
2.6.1. Fotokimyasal başlatıcılar (fotobaşlatıcılar)	20
2.6.1.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar	21
2.6.1.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar	23
2.7. Akrilamid Polimerleri ve Kullanım Alanları	26
2.8. Dönüşüm Polimerizasyonu ve Önemi	29
2.8.1. Direk dönüşüm	30
2.8.2. İndirek (dolaylı) dönüşüm	30
2.9. Kopolimerizasyon	32
2.9.1. Radikalik kopolimerizasyon	32
2.9.2. İyonik kopolimerizasyon	33
2.9.3. Blok kopolimerizasyon	33
2.9.4. Aşı kopolimerler	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM	36
3.1. Materyal	36
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler	36
3.1.2. Kullanılan kimyasallar	36
3.1.3. Kullanılan cihazlar	38
3.2. Yöntem	38
3.3. Sentez	39
3.3.1. Redoks yöntemi ile poliakrilamid sentezi	39
3.3.2. Fotokimyasal radikalik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerin sentezi	41
3.3.2.1. Poliakrilamid - polimetil metakrilat blok kopolimeri	41
3.3.2.2. Poliakrilamid- poliakrilonitril blok kopolimeri	42
3.3.2.3. Poliakrilamid- polimetakrilik asit blok kopolimeri	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	45
4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması	45
4.1.1. Poliakrilamidin karakterizasyonu	45
4.1.2. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu	51
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	56

KAYNAKLAR…… 58
ÖZGEÇMİŞ…… 62
EK 1 …… 63
EK 2 ……... 66
ÖZET……... 68
SUMMARY……..… 70

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

Ce(IV) - 2-HİDROKSİ-1-[4-(2-HİDROKSİETOKSİ)FENİL]-2-METİL-1-PROPANON REDOKS SİSTEMİ İLE BAŞLATILAN AKRİLAMİD POLİMERİZASYONU

Şirin HİCRİ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Yıl: 2007, Sayfa: 71

Yeni suda çözünebilir zincir ortası fotoaktif poliakrilamid (PAAm) makrofotobaşlatıcısı redoks polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. İki hidroksi fonksiyonuna sahip 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (HE-HMPP, Irgacure 2959) fotobaşlatıcısı ile birlikte seryum (IV) amonyum nitrat ile başlatılan akrilamid (AAm) polimerizasyonu sulu nitrik asitli ortamda incelenmiştir. HE-HMPP, AAm ve Ce(IV) konsantrasyonlarının polimerizasyon hızına, polimerlerin mol kütlesine, monomerin yüzde dönüşümüne ve polimerlerin intrinsik vizkozitelerine etkileri incelendi. Fotodegradasyon, IR, ^{1}H-NMR, UV ve fluoresans spektroskopik çalışmaları, zincir ortasında istenen fotobaşlatıcı fonksiyonuna sahip poliakrilamidin sentezlenmiş olduğunu gösterdi. Elde edilen bu poliakrilamid ön polimeri metil metakrilat (MMA), akrilonitril (AN) ve metakrilik asit (MAA) monomerleri varlığında fotokimyasal başlatılmış serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerler elde etmek için kullanıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Redoks Polimerizasyonu, Makrofotobaşlatıcı, Poliakrilamid, Blok Kopolimer

ABSTARCT

MSc Thesis

POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED BY THE REDOX SYSTEM Ce(IV) - 2-HYDROXY-1-[4-(2-HYDROXYETHOXY)PHENYL]-2-METHYL PROPAN-1-ONE

Sirin HICRI

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa DEGIRMENCI
Year: 2007, Page: 71

A new water-soluble mid-chain macrophotoinitiator of polyacrylamide (PAAm) has been synthesized by redox polymerization. The polymerization of acrylamide (AAm) initiated by di hydroxy functional photoinitiator namely, 2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl propan-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, AAm, 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 polyacrylamide 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), acrylonitrile (AN) and methacrylic acid (MAA) to produce block copolymers.

KEYWORDS: Redox polymerization, Macrophotoinitiator, Polyacrylamide, 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 Üyesi sayın **Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRKMEN** ve sayın **Doç. Dr. Haşim YILMAZ**'a teşekkürü bir borç bilirim.

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

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Basitçe bir polimer oluşumu …… 1
Şekil 2.1. Akrilonitrilden poliakrilonitril oluşumu ……. 4
Şekil 2.2. PET oluşum tepkimesi……..… 8
Şekil 2.3. Unimoleküler reaksiyon mekanizması ……..…….... 21
Şekil 2.4. Bimoleküler reaksiyon mekanizması…… 21
Şekil 2.5. Çeşitli akrilik monomer örnekleri……. 26
Şekil 2.6. Poliakrilamid doğrusal zinciri ……... 26
Şekil 2.7. PAAm'nin sulama oluklarındaki suya etkisinin sonra ve öncesi …… 28
Şekil 2.8. PAAm'nin suyu absorblaması ……. 28
Şekil 2.9. Direk transformasyon mekanizması ……... 30
Şekil 2.10. İndirek dönüşüm reaksiyonu ……... 30
Şekil 2.11. Kopolimer çeşitleri …… 32
Şekil 2.12. Bir blok kopolimer örneği ……. 34
Şekil 3.1. Çalışmanın ilk aşamasında kullanılan yöntemin tepkimesi …… 38
Şekil 3.2. Çalışmanın ikinci aşamasında kullanılan yöntemin tepkimesi …….. 39
Şekil 3.3. HE-HMPP-PAAm eldesi tepkimesi ……. 40
Şekil 3.4. Deney düzeneği fotoğrafı ……. 41
Şekil 3.5. PAAm-*b*-PMMA eldesi tepkimesi …….. 42
Şekil 3.6. PAAm-*b*-PAN üretimi tepkimesi ……. 43
Şekil 3.7. PAAm-*b*-PMAA eldesi tepkimesi ……... 44
Şekil 4.1. PAAm'nin ^{1}H-NMR spektrumu (D_2O içinde) ……. 45
Şekil 4.2. PAAm'nin FT-IR spektrumu …… 46
Şekil 4.3. PAAm ve HE-HMPP'nin Uv spektrumu ……. 47
Şekil 4.4. PAAm ve HE-HMPP fluoresans spektrumu …… 47
Şekil 4.5. R_p ile [HE-HMPP] değişim grafiği …….. 49
Şekil 4.6. R_p ile $[AAm]^2$ değişim grafiği ……..…… 50
Şekil 4.7. $1/R_p$ ile [Ce(IV)] değişim grafiği ……. 51
Şekil 4.8. PAAm-*b*-PMMA'nın FT-IR spektrumu ……..…… 52
Şekil 4.9. PAAm-*b*-PMMA'nın ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6 içinde)…… 53
Şekil 4.10. PAAm-*b*-PAN'ın IR spektrumu …… 53
Şekil 4.11. PAAm-*b*-PAN'ın ^{1}H-NMR spektrumu(DMSO-d_6 içinde) …… 54
Şekil 4.12. PAAm-*b*-PMAA'nın ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6 içinde) ……. 55
Ek Şekil 1. [HE-HMPP] ile % dönüşüm grafiği …….. 63
Ek Şekil 2. [HE-HMPP] ile M*v* değişim grafiği …….. 63
Ek Şekil 3. Monomer derişimi ve % dönüşüm grafiği ……. 64
Ek Şekil 4. Monomer derişimi ve M*v* değişim grafiği ……. 64
Ek Şekil 5. CAN konsantrasyonu ve % dönüşüm grafiği …… 65
Ek Şekil 6. Asit derişiminin % dönüşüme etkisi grafiği ……..…… 66
Ek Şekil 7. Asit derişiminin M*v*' ye etkisi …….. 66
Ek Şekil 8. Sıcaklığın M*v*' ye etkisi grafiği ……. 67
Ek Şekil 9. Sıcaklığın % dönüşümüne etkisi grafiği …… 67

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Serbest radikal üretim yöntemleri ……..……...	11
Çizelge 2.2. Unimoleküler fotobaşlatıcılar ……...	22
Çizelge 2.3. Bimoleküler fotobaşlatıcılar …….	24
Çizelge 2.4. Dönüşüm reaksiyon çeşitleri ……	31
Çizelge 4.1. Akrilamid polimerizasyonunda HE-HMPP etkisi ……	49
Çizelge 4.2. Akrilamid polimerizasyonunda monomer konsantrasyonu etkisi ……..	50
Çizelge 4.3. Poliakrilamid polimerizasyonunda [Ce(IV)] etkisi ……	51
Ek Çizelge 1. Asit derişiminin etkisi ……...…….	66
Ek Çizelge 2. Sıcaklık değişimi etkisi …….....	67

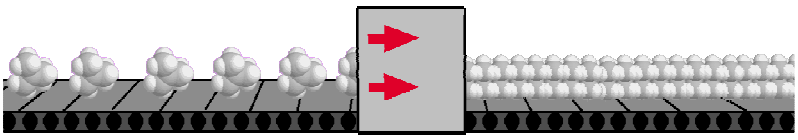
SİMGELER DİZİNİ

AAm	: Akrilamid
Ag^{+}	: Gümüş +1 iyonu
CAN	: Amonyum seryum(IV) nitrat
Ce(IV)	: Seryum +4 iyonu
Cu^{+2}	: Bakır +2 iyonu
Cr^{+2}	: Krom +2 iyonu
D_2O	: Döteryumlu su
dk	: Dakika
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DTA	: Diferensiyel termal analiz
FB	: Fotobaşlatıcı
Fe^{+2}	: Demir +2 iyonu
Fe^{+3}	: Demir +3 iyonu
FTIR	: Fourier Transform Infrared
^{1}H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
HE-HMPP	: 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon
HNO_3	: Nitrik Asit
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
hν	: Işın
I	: Başlatıcı
k	: Tepkime hız sabiti
KBr	: Potasyum bromür
kcal	: Kilokalori
k_d	: Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti
M	: Monomer
MMA	: Metilmetakrilat
$M_n\cdot$	: Aktif polimer zinciri
M_v	: Vizkozite ortalama molekül ağırlığı
Mo^{+3}	: Molibeden +3 iyonu
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NH_3	: Amonyak
[η]	: İntristik vizkozite
PAAm	: Poliakrilamid
PAAm-*b*-PMMA	: Poliakrilamid-polimetil metakrilat blok kopolimeri
PAAm-*b*-PAN	: Poliakrilamid-poliakrilonitril blok kopolimeri
PAAm-*b*-PMAA	: Poliakrilamid-polimetakrilik asit blok kopolimeri
PET	: Poli(etilen adipat)
ppm	: Milyonda bir
PVC	: Poli(vinil klorür)
$R\cdot$	: Başlatıcı radikali
R_p	: Polimerizasyon hızı
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
Ti^{+3}	: Titan +3 iyonu
%T	: Yüzdece geçirgenlik
U^{+2}	: Uranyum +2 iyonu
UV	: Ultra Viyole

1. GİRİŞ

1.1. Polimer Kimyasının Gelişimi

Monomer adı verilen küçük moleküllerin ardı ardına dizilmeleriyle oluşan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere polimer denir. Makromolekül olarak da adlandırılan polimerler, hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu zaman yeterli, kolay şekillenebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddeler olduklarından büyük rağbet görmektedir. Bu üstün özellikleri nedeniyle kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır. Polimer oluşumu aşağıdaki gibi gösterilebilinir.



Şekil 1.1. Basitçe bir polimer oluşumu

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce, insanlar doğal polimer olarak adlandırılan ve doğada lif halinde bulunan yün, doğal ipek, pamuk ve keten türü polimerleri giyim amacıyla kullanmaktaydılar. Çeşitli eski uygarlıklar, doğal bir polimer olan kauçuğu elastik ve su geçirmez malzemeler yapımında kullanmışlar ve hayvan boynuzları, çeşitli hayvan kabuklarını şekillendirerek kullanışlı malzemeler elde etmişlerdir. Bu örnekler polimerlerin ilk olarak işlendiğine örnek olarak verilebilir.

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmiştir. İçinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında, bu tür maddeler, çeşitli amaçlarda

kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapıldı. Ancak sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925–1935 yıllarında bulunabildi.

1.2. Polimer Üretiminde Redoks Sistemi ve Fotopolimerizasyonun Önemi

Yapay polimerlerin üretiminde fotopolimerizasyon yöntemi ile polimer üretimi yaygın olarak merak konusu olmuştur. Yeni çıkmış fotobaşlatıcı moleküllerin fotokimyasal çalışmaları ve sentezlerinde yeni gelişmeler devam etmektedir. Fotobaşlatıcı sistemlerinden yüksek performans elde etmenin etkili yolların bir tanesi de makrofotobaşlatıcılardır. Zincirlerinde fotoaktif gruplar içeren makrofotobaşlatıcılar; düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara göre iyi uyumluluk, düşük göçme, düşük uçuculuk gibi avantajlara sahip olduğundan dolayı şimdiye kadar çokça sentezlendi ve onların fotokimyasal kullanımı, uygulamaları yaygın bir şekilde incelendi. Ayrıca makrofotobaşlatıcıların bir diğer özelliği de aşı ya da blok kopolimer sentezi için ön polimer olarak kullanılmalarıdır.

Son yıllarda özellikle suda çözünebilir zincir ortasında fotoaktif grubu bulunan ve makrofotobaşlatıcı olarak adlandırılan bu polimerlerin gelişiminde birçok araştırma mevcuttur. Bu alanda birçok akademik uygulamalar vardır.

Vinilik monomerlerle başlatılan serbest radikal polimerizasyonu genellikle 70–120 ^{o}C aralığında yapılmakta ve bu tür polimerizasyon tepkimeleri ekzotermik olduğundan bir takım patlamalar ve istenmeyen sonuçlar doğabilmektedir. Fakat redoks sistemi ile başlatılan polimerizasyon tepkimeleri ya oda koşulları ya da oda koşullarına yakın şartlarda yapıldığında yukarıda belirtilen olumsuzluklar minimum seviyeye inmektedir. Sulu çözeltide indirgenme merkezleri ve Ce(IV) tuzlarının redoks reaksiyon sistemleri genellikle vinil polimerizasyonunda başlatıcılar gibi kullanılırlar. Redoks sistemi ile başlatılan polimerizasyon diğer metotlar ile karşılaştırıldığında çok ılıman sıcaklıklarda işlenmesi birinci avantajlarıdır ve bu nedenle yan reaksiyon oluşumunu minimuma indirir.

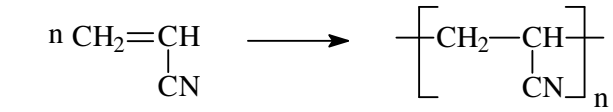
Nitrat ve sülfat halindeki seryum tuzları alkol, aldehit ve amin gibi organik indirgenler ile etkili redoks sistemleri oluştururlar. Akrilik monomerlerden elde edilen polimer indirgenme merkezlerinin fonksiyonlarına bağlı olarak oluşan polimer zincirleri zincir içinde ya da sonunda indirgenme substratları içeren moleküllerdir.

Blok kopolimerler diğer bilinen kopolimerlerden fiziksel ve kimyasal özellikleri itibariyle bir takım avantajlara sahiptirler. Blok kopolimer sentezi ile ilgili olarak literatürde birçok metot önerilmiştir. Bunlar arasında bilinen en iyi metot yaşayan iyonik polimerizasyon ile blok kopolimer sentezlemektir. Fakat yöntemin zorluğu ve özel koşullar altında yapılması ve ayrıca bu yolla polimerleşebilen monomer sayısının sınırlı olması gibi nedenler, polimer sentezi ile uğraşan bilim adamlarının yeni yöntemler bulmasına sebep olmuştur. Bu yöntemlerden bir tanesi de "Dönüşüm Polimerizasyonu" dur. Bu yöntem, uygulanması oldukça kolay olup farklı mekanizmalarla polimerleşebilen monomerlere uygulanabilmektedir. Son zamanlarda dönüşüm polimerizasyonu yöntemi kullanılarak, blok kopolimer sentezi ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları iri moleküllerdir. Monomer ise birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türetilmiştir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimere bir örnek olarak "Poliakrilonitril" verilebilir. Poliakrilonitril belirli şartlarda birçok akrilonitril monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur. Aşağıda akrilonitril monomerlerinin polimerizasyonu sonucu poliakrilonitril oluşumu gösterilmiştir.



akrilonitril monomerleri poliakrilonitril

Şekil 2. 1. Akrilonitrilden poliakrilonitril oluşumu

Bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak, gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5 000 – 250 000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur. Uzun polimer molekülleri bir zincire monomer molekülleri de zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddenin kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası sağlamıştır.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin kimyasal yapılarına, kaynaklarına, fiziksel özelliklerine ve molekül yapılarına göre bir genel sınıflandırılması yapılabilir. Mevcut polimer malzemelerden bir kısmı bu sınıflandırmanın dışına düşebilir. Fiziksel özelliklerine göre sınıflandırma kesin çizgilerle ayrılmayabilir. Şöyle ki, aynı polimer hem elyaf hem de termoplastik içinde yer alabilir. Örneğin; poliesterden hem elyaf hem de termoplastik malzeme yapmak mümkündür. Molekül yapılarına göre polimerler tekrarlanan ünitelerin (monomerlerin) artan sayısına bağlı olarak; tek cins içerenlere homopolimer, iki cins içerenlere kopolimer adı verilerek sınıflandırılabilir.

A ve B iki farklı monomer olduğunu düşünürsek; kopolimerlerde çeşitli alt gruplara ayrılabilir.

a) Homopolimerler

—A—A—A—A—A—A—A—A—

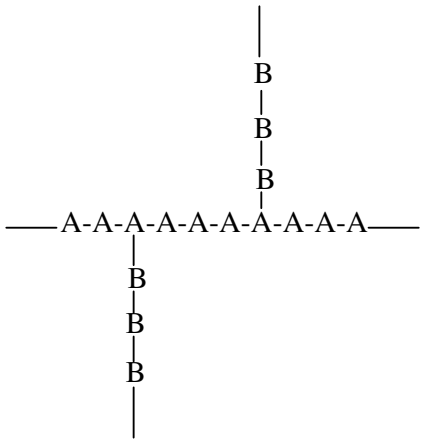
b) Kopolimerler

*Ard arda Kopolimerler : -A - B - A - B - A - B - A - B - A - B –

*Rasgele Kopolimerler : -A - A - B - A - A - A - B - B - A –

*Blok Kopolimerler : -A - A - A - B - B - B - A - A - A - A –

*Graft (Aşı) Kopolimerler:



Yapılarına göre sınıflandırma;

1- Organik polimerler (polietilen, selüloz),

2- İnorganik polimerler (silika, alümina),

3- Organometalik polimerler (polisilikanlar, polifosfazenler).

Kaynaklarına göre sınıflandırmada iki ayrı sınıfta toplanabilir.

a) Doğal ve modifiye polimerler, en önemli örnekler arasında selüloz ve protein vardır.

b) Yapay (Sentetik) polimerler, monomerlerden çeşitli metotlarla sentezlenen polimerlerdir. Bunlar monomerlerden başlayarak endüstride sentez edilen polietilen, poliesterler, poliamidler gibi polimerlerdir.

Fiziksel özelliklerine göre polimerler üç ayrı sınıfta toplanır. Bunlar plastikler, elastomerler ve elyaflardır.

1- Plastikler

a) Termoplastikler

Termoplastik ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan bir kavramdır ve termoplastikler günlük kullanımdaki plastik kelimesini karşılayan polimer grubunu oluştururlar. Örnek olarak polietilen, polistiren, polipropilen, poliamid verilebilir.

b) Termoset

Termosetler, zincir arası yoğun çapraz bağ içeren (ağ-yapı), ısı ile eritilemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözünmezler, yeniden şekillendirilemezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Örnek olarak poliester reçinesi, üre-formaldehit reçinesi, fenol-formaldehit reçinesi verilebilir.

2- Elastomerler

Elastomer, kauçuk özellikleri gösterebilen maddelere verilen genel addır. Çekme ile yüksek oranda uzarlar, çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boyutlarına dönerler (elastikiyet). Bir başka elastomer tanımı, boylarının 5 katına uzatılıp bırakıldıklarında ilk boylarına dönebilen malzemeler şeklinde yapılır. Örnek olarak

stiren-bütadien kauçugu (SBR), cis-poli bütadien, doğal kauçuk, nitril kauçuk, klor kauçuk verilebilir.

3- Elyaflar

Elyaflara örnek olarak poliamid 6, poliester, polipropilen poliakrilonitril, selüloz verilebilir.

2.3. Polimerlerin Sentezi

1937 yılında ABD'de ki bir şirkette naylon üzerine çalışma yapan, naylonu ilk bulanlar olarak adlandırılan grubun ekip başkanı Wallace Carothers, sentetik polimerik maddeleri kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri olarak iki bölüme ayırmıştır. Polimerlerin bu şekilde ayrılmasıyla elde edilme şekilleri de ayrılmıştır. Kondenzasyon polimerleri, kondenzasyon tepkimeleriyle, katılma polimerleri ise monomer moleküllerinin birer birer büyümekte olan polimer zincirine katılmalarıyla gerçekleşir.

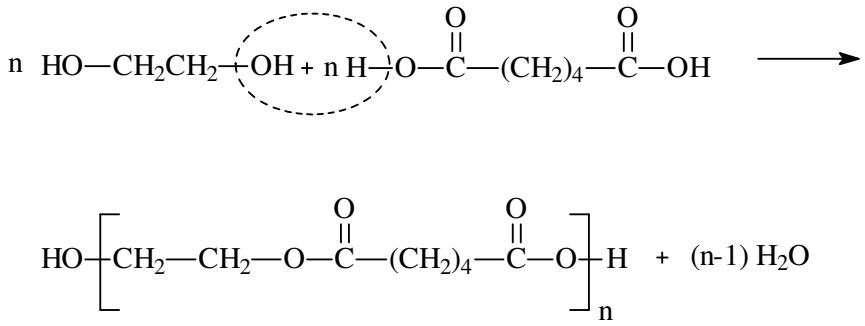
2.3.1. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyon

Basamaklı polimerler, birkaç değişik organik tepkimeler; Kondenzasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts ile hazırlanabilir. Bu tür polimerler laboratuar ve endüstride çoğunlukla kondenzasyon tepkimeleriyle elde edildiği için bu polimerler basamaklı polimer yerine kondenzasyon polimeri olarak adlandırılırlar.

Kondenzasyon polimerlerinde, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su gibi küçük bir molekülün ayrıldığı gözlenir. Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlar için bir örnektir.

Şekil 2.2. reaksiyonunda, sırasıyla reaksiyona giren etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Bir poliester olan üründe köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde yinelendiği için bu birimlere yinelenen birim denir.

Reaksiyon tüm fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Günümüzde poliester su depoları, tank, prefabrik, şantiye kokteynerları, oyun parkları, mermerit, heykel, tekstil ve giyim sanayide olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. PET oluşum tepkimesi

2.3.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonunun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Katılma polimerizasyonu radikalik veya iyonik (katyonik ve anyonik) mekanizma üzerinden sentezlenebilir. İyonik karakterli zincir polimerleşmesinde, büyüyen zincirin monomer katan ucu katyonik karakterde ise olaya katyonik polimerleşme, anyonik karakterde ise anyonik polimerleşme denir.

İyonik polimerleşme tepkimeleri, incelemelerindeki deneysel güçlüklerden dolayı, radikalik polimerleşme tepkimeleri kadar iyi anlaşılamamıştır.

Katılma polimerizasyonun en önemli tiplerinden biri çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral, serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Serbest radikaller, bileşiklerdeki bağın simetrik (homolitik) olarak parçalanması ve bağı oluşturan iki elektrondan her birinin farklı atomlar üzerinde kalmasıyla oluşur. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehit veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır.

Süreç plastik endüstrisinde vinil polimerizasyonu olarak da bilinir. Vinil monomerleri olarak adlandırılan bileşiklerdeki çifte bağ (π bağı) kırılması ile radikalin tepkimesi söz konusu olur. Karbon-karbon çifte bağının göreli olarak düşük kararlılığa sahip olması nedeniyle, özellikle serbest radikallerle kolayca tepkime verir. Bu tip reaksiyonlarda molekülün doymamışlık derecesi azalır.

2.4. Serbest Radikal Katılma (Zincir) Polimerizasyon Adımları

Serbest radikal katılma polimerizasyonunun mekanizmasına yönelik ayrıntılı çalışmalar ilk kez 1939'da Flory tarafından yapılmış ve bu katılma polimerizasyonunun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde ilerlediğini öne sürmüştür. Bu özelliğinden dolayı katılma polimerizasyonuna ayrıca zincir polimerizasyonu da denir. Sanayide kullanımı son derece önemli polimerizasyon metodudur. Ekonomik öneme sahip olan polietilen, polistiren, polivinil klorit gibi polimerler bu yöntem ile bulundu. Polimetil metakrilat, polivinil asetat, poliakrilamid ve poliakrilonitril de serbest radikal yöntemiyle üretildiler (Serhatlı, 1990).

Zincir polimerleşmesi başlatıcı adı verilen bileşikten oluşan aktif tanecik (radikal) ile başlatılır. Radikal; uygun şartlar altında makromoleküler bir zincir çoğalması için yeterli etkinliği barındırabilen zincir meydana gelmesi için olefinik monomeri etkilemeye kabiliyetlidir (Cowie, 1973). Bu radikal monomerin π bağını açarak monomere bağlanır, böylece yeni aktif merkez meydana gelir. Bu aktif merkez de aynı şekilde monomer katarak yeni bir aktif merkeze dönüşür. Oluşan her yeni aktif merkez, bir öncekinden fazla bir monomer birimi taşır. Aktif merkezlerin türüne göre bu monomer katma olayı bir noktada durur ya da durdurulur.

Serbest radikal katılma polimerizasyonu, genel zincir tepkimelerinde olduğu gibi;

- Başlama,
- Büyüme (çoğalma),
- Sonlanma,

- Zincir transferi

dört tepkime adımını izler.

Bu polimerizasyonda yalnız aktif polimer zincirleri monomer katarsa zincir büyür ve monomer her zaman ortamda bulunur ama derişimi tepkime süresince azalır. Ortalama zincir uzunluğu polimerleşme sırasında pek değişmez. Polimerizasyon süresince ortamda monomer, yüksek mol kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur.

2.4.1. Başlama tepkimesi

Başlama tepkimesinde, bir tek monomer taşıyan aktif radikaller, termal veya fotokimyasal yolla üretilebildiği gibi monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller veren başlatıcı maddelerin monomere katılmasıyla da üretilebilir. Serbest radikal katılma polimerizasyonu başlama adımı, aşağıdaki tepkimelerden de görüldüğü gibi iki basamaklıdır.

I şeklindeki bir başlatıcı ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak aşağıdaki şekilde parçalanır, k_d başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabitidir.

$$I \xrightarrow{k_d} 2\,R\bullet$$

Oluşan başlatıcı radikalleri ($R^{\cdot}$) monomerin homolitik olarak parçalanan π-elektronlarının birisi üzerinden, monomer (M) ile birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu tepkime,

$$R\bullet + M \xrightarrow{k_i} M_1\bullet$$

şeklinde gösterilebilir. Burada k_i tepkime hız sabitidir.

2.4.1.1. Başlatıcı sistemleri

Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Tabloda ilk dört grupta sıralanan kimyasal maddeler, normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşikler verilmiştir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenler kullanıldığında ilk radikaller; monomer, çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka maddeden de oluşabilir (Saçak, 2004).

Çizelge 2.1. Serbest radikal üretim yöntemleri

Kimyasallar	
	Organik peroksit veya hidroperoksitler
	Azo bileşikleri
	Redoks başlatıcılar
	Organometalik bileşikler
Fiziksel Etkenler	
	Isı
	Işık ve uv-ışınları
	Yüksek enerjili ışınlar
	Elektrokimyasal yöntemler

2.4.2. Büyüme tepkimesi

$$M_1^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{1p}} M_2^{\bullet}$$

$$M_2^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{2p}} M_3^{\bullet}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$M_{n-1}^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{(n-1)p}} M_n^{\bullet}$$

$$M_{m-1}^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{(m-1)p}} M_m^{\bullet}$$

Bu yeni radikalik aktif merkez ($M_1\cdot$) ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon, monomerin radikalik aktif zincire ard arda katılmasıyla ilerler. Bu adımlar zincir polimerizasyonunun karakteristiklerindendir. $M_1\cdot$, $M_2\cdot$, $M_3\cdot$……$M_n\cdot$ ve $M_m\cdot$ aktif polimer zincirleridir ve k_{1p}, k_{2p}…..$k_{(n-1)p}$, $k_{(m-1)p}$ tepkime hız sabitlerini göstermektedir.

2.4.3. Sonlanma tepkimesi

Sonlanma adımı, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir moleküle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Sonlanma iki şekilde olabilir. Birleşerek (kombinasyon) sonlanma ve orantısız (disproporsiyonlanma) sonlanmadır.

$$M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m}$$

$$M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_m$$

k_{tc} ve k_{td} sonlanma tepkimeleri hız sabitleridir (Billmayer, 1984).

2.4.4. Zincir transfer tepkimeleri

Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Aktif bir polimer zinciri aktifliğini polimerizasyon ortamında bulunan bir başka moleküle aktarabilir. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlarından oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücüden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Odian, 1981).

Aşağıdaki zincir transfer tepkimelerinde monomer (M), başlatıcı (I), çözücü (S), sonlanmış polimer zincirleri (P) veya başka bir madde (X) ve aktif polimer zinciri ($M_n\cdot$) olarak gösterilmiştir.

Monomere transfer,

$$M_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{tr,M}} M_n + M^{\bullet}$$

Başlatıcıya transfer,

$$M_n^{\bullet} + I \xrightarrow{k_{tr,I}} M_n + I^{\bullet}$$

Çözücüye transfer,

$$M_n^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{tr,S}} M_n + S^{\bullet}$$

Polimere transfer,

$$M_n^{\bullet} + P \xrightarrow{k_{tr,P}} M_n + P^{\bullet}$$

Ortamdaki başka bir maddeye transfer,

$$M_n^{\bullet} + X \xrightarrow{k_{tr,X}} M_n + X^{\bullet}$$

Denklemlerdeki k_{tr} hangi zincir transfer tepkimesi meydana gelmişse o tepkimeye ait hız sabitleridir.

2.5. Redoks Sistemi ile Polimerizasyon

Radikal başlatıcı reaksiyonları, ilk radikal türünün şekil alan yoluna uygun olarak genellikle iki tipte bölünebilirler. Bunlardan birincisi enerji absorbsiyonu ile kovalent bağların homolotik olarak ayrışması ikincisi ise alıcı molekülde bağların ayrılmasını takiben tek elektron içeren atomlar ya da iyonlardan elektron transferidir. Redoks başlatıcılar, genellikle suda çözünen ve oda sıcaklığı yakınlarında indirgenme-yükseltgenme tepkimeleriyle radikal üreten bileşiklerdir. Hafif koşullar altında serbest radikaller meydana getirmenin en etkili yolu redoks reaksiyonlarıdır (Saraç, 1999).

Redoks başlatıcılı polimerizasyon ilk kez Almanya'da (1937) keşfedilmiş, daha sonra Amerika'da (1945) ve İngiltere'de (1946) oksidan başlatıcısına bir

indirgeyici madde ekleyerek sulu veya emilsiyon polimerizasyonundaki indüksiyon periyodunu uzaklaştırma girişiminde bulunmuştur. Bu durumda yalnızca indüksiyon periyondunda beklenen azalma ile birlikte R_p'nin (polimerizasyon hızı) artışı da gözlenmiştir. Sulu polimerizasyon için bir redoks çifti oluşturan bileşiklerin asıl özelliği, sudaki çözünürlükleri, aktif, kararlı ve oldukça hızlı radikaller üretmeleridir (Herman ve ark., 1969).

Peroksit sistemleri; en basit suda çözünebilir peroksit H_2O_2'dir ve bu maddeyi içeren klasik redoks çifti Baxendale ve arkadaşları tarafından metilakrilat, metilmetakrilat ve akrilonitrilin polimerizasyonunda kullanılmış olan Ferton ayıracıdır. $Fe^{+2} + H_2O_2$· hidroksil radikallerinin gerçekte polimerizasyon başlatıcıları oldukları kinetik analizlerden anlaşılmıştır. Polimer zincirinde hidroksil gruplarının diğer kimyasal metotlarla olduğu kadar boya etkileşimi ile saptanması bu gerçeği doğrulamıştır. 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 sonlandırması ile hızı geciktirebilecektir.

H_2O_2 ile beraber kullanılabilen diğer indirgeyici maddeler, NH_3, nitro, asit v.s.'dir. Gritsenko ve arkadaşları tarafından ise kısmen hidroperoksit sulu çözeltideki akrilonitrili polimerize etmek için kullanılmıştır.

$$2\ HNO_2 + 2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + HNO_3 + HO\cdot + NO_2$$

Peroksidisülfatlar, Ag^+, Fe^{+2}, Cu^{+2}, Ti^{+3} gibi metal katyonlar, ferrisiyanid ve kobalt kompleksleri gibi kompleks iyonlar, hidrazin hodroksilamin, hidrojen ve polihidrik fenoller gibi maddeler ile birleşerek güçlü redoks başlatıcıları oluştururlar.

Evans ve arkadaşları Ti^{+3}, Cr^{+2}, U^{+2} veya Mo^{+3} gibi metal iyonlar varlığında hidroksilamin kullanarak metilmetakrilatı ve akrilonitrili polarize etmişlerdir.

$$NH_2OH + Ti^{+3} \rightarrow Ti^{+4} + {\cdot}NH_2 + OH^-$$

Mino ve ark. (1959) ise alkol, tiyoller, glikoller, aldehitler ve aminler gibi indirgen maddeler varlığındaki seryumnitrat ve seryumsülfat tuzlarının, akrilamid polimerizasyonu için seryum iyonun kendisinden daha etkili başlatıcılar olduğunu göstermişlerdir (Cin, 1991).

Redoks sistemleri geniş ölçüde radikal polimerizasyonunda başlatıcılar gibi kullanılır ve çok kısa sürede sonuç alınır. Diğer metotlarla karşılaştırıldığında çok ılıman sıcaklıklarda işlem yapılması başlıca avantajıdır (Isıl başlama için 30 kcal/mol, aktivasyon enerjisi ise 10-20 kcal/mol gibi düşüktür). Bu da olası yan reaksiyonları minimum hale getirebileceğini gösterir. Bir hidroksil ya da karboksil grup içeren indirgen ile birleşen Ce(IV) ya da permanganat daha sıklıkla kullanılan başlatıcılardır (Erbil, 1999).

Redoks polimerizasyonun mekanizması ve hızı aşağıdaki denklemler ile gösterilebilir;

İlk radikal oluşumu,

$$Ce(IV) + R \xrightarrow{k_d} R^{\bullet} + Ce(III) + H^+$$

R· , bir ya da iki tane - CH_2OH fonksiyonel grubun - CH_2O· dönüşmüş şeklidir ve k_d redoks reaksiyonunda başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabitidir.

Başlama,

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{ki} RM_1{\bullet}$$

Denklemdeki M redoks yöntemi ile polimerleşebilen monomer ve k_i başlama hız sabitini gösterir.

Büyüme,

$$RM_1\bullet + M \xrightarrow{k_p} RM_2\bullet$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$RM_{n-1}\bullet + M \xrightarrow{k_p} RM_n\bullet$$

k_p çoğalma hız sabitidir.

Sonlanma üç türlü olabilir. Lineer, bimoleküler ve ilk radikalin oksidatif sonlanmasıdır.

Lineer sonlanma,

$$RM_n\bullet + Ce(IV) \xrightarrow{k_{t1}} RM_n + Ce(III) + H^+$$

k_{t1} lineer sonlanma hız sabitidir. Lineer sonlanma için polimerizasyon hızı aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$R_p = \frac{k_p k_i k_d [R][M]^2}{k_{t1}(k_i [M] + k_o [Ce(IV)])}$$

Bimoleküler sonlanma,

$$RM_n\bullet + RM_m\bullet \xrightarrow{k_{t2}} RM_{n+m}R\bullet$$

k_{t2} bimoleküler sonlanma hız sabitidir. Bimoleküler sonlanma için polimerizasyon hızı,

$$R_p = \frac{kp}{k_{t2}^{1/2}} \left[\frac{k_i k_d [R][Ce(IV)]}{k_i [M] + k_o [Ce(IV)]} \right]$$

yazılabilir.

İlk radikalin oksidatif sonlanması,

$$R^{\bullet} + Ce(IV) \xrightarrow{k_o} \text{organik ürünler} + Ce(III) + H^+$$

k_o ilk radikalin sonlanmasının hız sabitidir.

2.5.1 Ce(IV) tuzları hakkında genel bilgiler

Seryum tuzları kuvvetli oksitleyici maddeleridir. Seryum tuzlarının yaygın olan değerlikleri +3 ve +4'tür. Bu yapıların hibritize olmamış en olası elektronik yapıları $5s^2\ 5p^6\ 4d^{10}\ 4f^1$ ve $5s^2\ 5p^6\ 4d^{10}$ olarak verilmiştir (Wiberg, 1965). Bu yüzden monomerik halde bulunan seryum(IV) iyonu tek elektron alışverişi ile oksidasyonu gerçekleştirebilen bir yapıya sahiptir. Seryum tuzları, seryum(IV) amonyum nitrat (CAN), seryum(IV) amonyum sülfat (CAS), seryum(IV) sülfat (CS) ve serik perklorat gibi formlara sahiptir. Vinil monomerleriyle yapılan incelemelerde oksidasyon gücü olarak seryum perklorat > serik nitrat > serik sülfat sırasıyla (1.7, 1.6, ve 1.4 V) gözlenmiştir (Saraç, 1999).

Seryum(IV) ve seryum(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ligandın durumuna bağlıdır. Birçok anorganik maddenin oksidasyonunda kullanılan seryum(IV) metal iyonu (Smith, 1942) yükseltgenler içinde en kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahiptir. Bu durum onların çok yükseltgen bir madde olduğunu gösterir. Yükseltgen özelliklerinden faydalanılarak redoks polimerizasyonunda serbest radikal üretmede başlatıcı olarak geniş kullanım alanları bulmuştur. İndirgenme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

$$Ce(IV) + e^- \rightarrow Ce(III)$$

Sulu asidik çözeltilerde, Ce(IV) tuzları (Saldick, 1956; Ananthanarayanam ve Santappa, 1965) ya da Ce(IV) tuzu-redüktan madde sistemi, vinil polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılır. Ce(IV) tuzlarıyla beraber en çok kullanılan organik redüktan maddeler alkol (Mino ve Rasmussen,1959), glikol (Katai ve Marchessault, 1963), aldehit (Ahmed ve ark., 1978), keton (Subramanium ve Santappa, 1968) ve karboksilli asitlerdir. Ce(IV) tuzları yalnızca asitli çözeltilerde kullanılır ve en iyisi 0.5 Normal veya daha yüksek asit konsantrasyonlarıdır. Çözelti

sarı renklidir. Sıcak ve çok seyreltik olmayan çözeltilerde dönüm noktası indikatör olmadan bile tayin edilebilir. Çünkü seryum(III) iyonları renksizdir.

Ce(IV) ile başlatılan polimerizasyon çalışmalarını literatürde sıkça rastlanmaktadır. Bunlardan bir tanesi de akrilamidin azot atmosferi altında sulu nitrik asitte Ce(IV)-4,4'-azobis(4-siyanopentanol) redoks çifti aracılığıyla polimerleştirilmesidir (Tunca ve ark., 1989). Metil akrilat asit çözeltisi ortamında Ce(IV) başaltıcısı kullanılarak polivinil alkol üzerinde aşı kopolimerizasyonu yapılmıştır (Chowdhury ve Pal, 1999).

Ce(IV) iyonunun akrilamid polimerizasyonunu tek başına başlatamadığı ve suyun Ce(IV) iyonları tarafından yükseltgenmediği yapılan araştırmalarla kanıtlanmıştır (Saldick, 1956; Ananthanarayanam ve Santappa, 1965). O halde polimerizasyonu başlatan radikaller, Ce(IV) iyonuyla redüktan madde arasındaki reaksiyon sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bunun için genel bir mekanizma önerilmiştir.

$$R^{\bullet} + Ce(IV) \longrightarrow \text{Polimer} + Ce(III) + H^{-}$$

Mino ve arkadaşları akrilamidin polimerizasyonu için pinakol ve seryum(IV) iyonu varlığında kinetik çalışmalar yaparak terminasyon için mekanizma önermiş bunun için harcanan seryum(IV) ve oluşan aseton temel olarak alınmıştır. Benzeri mekanizma Narita ve arkadaşlarının akrilamidin selüloz üzerine graft-kopolimerinin seryum(IV) iyonu ve organik asit başlatıcısı ile yaptıkları kinetik çalışmalarda önerilmiştir (Cin, 1991).

Bir redoks çifti olan Ce(IV)-Azo I ile hidroksil fonksiyonel grubu ile başlatılan metil metakrilat polimerizasyonunda, Azo-I ve metil metakrilat konsantrasyonu sabit tutulup, Ce(IV) konsantrasyonu $6x10^{-4}$ mol L^{-1}'e kadar arttırıldığında polimerizasyon hızı da $[Ce(IV)]^{1/2}$ ile doğru orantılı olarak artmıştır. Bu bağlılık bimoleküler sonlanmayı açıklar. Yüksek Ce(IV) konsantrasyonlarında polimerizasyonun ani düşüş göstermesi aktif zincirlerin Ce(IV) tarafından sonlandırıldığını gösterir (Tunca, 1994).

2.6. Fotokimyasal Polimerizasyon (Fotopolimerizasyon)

Fotopolimerizasyon bilimi, uygulama alanlarındaki artış nedeniyle gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır. Bu teknolojinin gelişiminde fotobaşlatıcı çok önemli bir role sahiptir. Fotobaşlatıcının uygun bir dalga boyundaki ışık absorpsiyonu sonucunda oluşan primer radikaller çok fonksiyonlu akrilatları çapraz bağlı yapılara dönüştürürler. Fotobaşlatıcı sistemin etkinliği; absorbsiyon özelliğine, radikal oluşumu ve radikalin monomere katılımının etkinliğine, kokusuz, zehirsiz ve iyi depolanma özelliğine sahip olması ile ilgilidir (Arsu, 2006).

Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler (Cowan ve Drisko, 1976). Optik radyasyon üç kısma ayrılır; Ultraviyole(UV), Görünür (VİS) ve İnfrared(IR) radyasyonu (Rabek,1996).

Polimerler ışığı absorbladıkları zaman, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklik gösterebilir. Birçok ticari plastik, oksijen varlığında UV-ışığı altında kaldığında renksizleşir ve mekanik kuvvetini yitirir. Işık altında kalan plastiklerin kullanım alanı fotoyükseltgenme ve fotobozunmaya uğradığından, sınırlıdır. Bununla birlikte bu durumun bir faydası vardır. Atıkları daha kolay yok olur. Bu sebepten dolayı özellikle paketleme malzemeleri için üretilen plastikler, kolay parçalanabilecek şekilde geliştirilmiştir. Diğer bazı uygulama alanlarında (otomotiv, v.b.) ise foto bozunma olayının gerçekleşmemesi istenir. Bu nedenle fotostabilizatorlere ihtiyaç duyulur.

Fotopolimer, molekül büyümesi için gerekli gücü ışık enerjisiyle alan bir tür polimerden ibarettir. Fotopolimer reçinenin temel yapı taşı monomerdir. Işığa maruz kaldıklarında oluşan kimyasal reaksiyonla bu monomerler birleşerek polimer moleküllerini oluştururlar ve mekanik, kimyasal yapısı değişir. Fotopolimerler cinslerine göre değişik dalgaboyundaki ışıklarda aktive olurlar. Ayrıca ışığın gücü ve süresine bağlı olarak maruz kaldığı enerji miktarı kür seviyesini değiştirir. Bu teknolojiyi kullanan otoinşa cihazlarında genellikle görünmeyen dalga boylarında kızılötesi (Ultra Violet, UV) ışık kaynakları kullanılmasına rağmen, görünür

dalgaboyundaki ışık ile aktive olabilen fotopolimer inşa malzemelerini kullanan modeller de üretilmiştir. Sıvı haldeki bir fotopolimer reçine polimerizasyon sonrasında çok uzun ve ağır moleküllere sahip olduğundan katı hale geçer. Karmaşık bir şekilde birbirlerine dolanmış bu molekülleri birbirlerinden ayırmak çok zor olduğu için, kür olmuş fotopolimer sert ve çözücülere karşı dayanıklı bir yapıya sahiptir (Toprak, 2005).

Fotokimyasal yolla gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarında, reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adım bir fotokimyasal reaksiyondur. Bu amaçla kullanılan fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre;

1. Serbest radikal
2. Katyonik
3. Anyonik

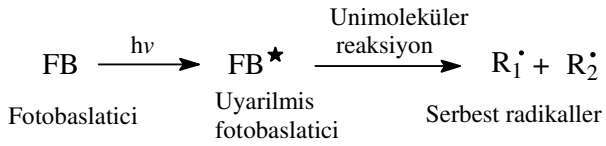
olarak sınıflandırılır. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığı ile polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için kullanılabilirler. Örneğin iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır. Ancak bu başlatıcılar serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

2.6.1. Fotokimyasal başlatıcılar (fotobaşlatıcılar)

Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan fotobaşlatıcılar, radikal polimerizasyonu için iki gruba ayrılırlar.

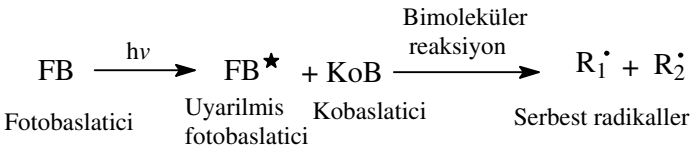
1. Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar (Homolitik bölünme).
2. Bir hidrojen donör'den hidrojen abstrakte eden moleküller arası fotobaşlatıcılar.

Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar I. Tip fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Bu tür fotobaşlatıcılar unimoleküler bir reaksiyon sonucunda üretilirler (şekil 2.3).



Şekil 2.3. Unimoleküler reaksiyon mekanizması

Moleküller arası hidrojen abstraksiyonuna uğrayan fotobaşlatıcılar ise II. Tip fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Verdikleri reaksiyon bir bimoleküler reaksiyondur (şekil 2.4).



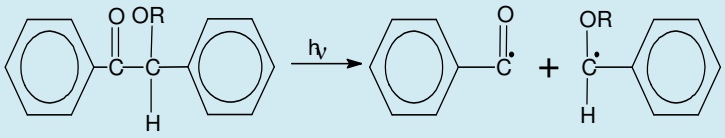
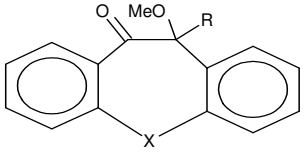
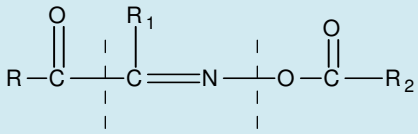
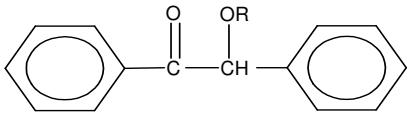
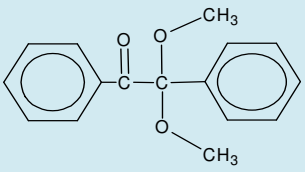
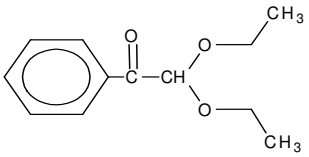
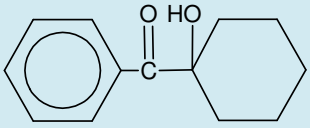
Şekil 2.4. Bimoleküler reaksiyon mekanizması

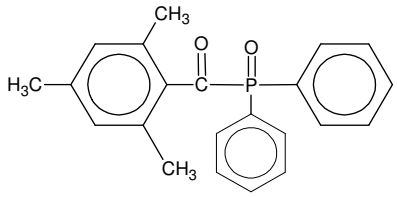
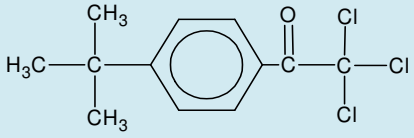
2.6.1.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar

Bu tür başlatıcılar ışığı absorbladıklarından homolitik bağ kırılmasına uğrarlar. Radikal oluşumuna neden olan bölünme, unimoleküler bir reaksiyondur. Başlatıcıların çoğunluğu uygun sübstitüentleri 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.

Fotobaşlatıcı moleküllerdeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun, karbon-karbon bağının α-bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır (Allen ve Rabek, 1985).

Çizelge 2.2. Unimoleküler fotobaşlatıcılar

Unimoleküler Fotobaşlatıcılar	Kimyasal Yapısı
Aril alkil ketonlar	
Halkalı fotobaşlatıcılar	 (a) R: H, X: O, S (b) R: OMe, X: CCH$_2$, S
Oksimo ketonlar	 (a) (b)
Benzoin türevleri	 R: C$_2$H$_5$, Benzoin etil eter R: i-Pro, Benzoin izopropil eter R: C$_4$H$_9$, Benzoin n-bütil eter R: i-Bü, Benzoin izobütil eter
Benzil dimetil ketal	
α, α'-Dietoksiasetofenon	
1-Hidroksi-siklohekzil-fenilketon	

2,4,6-Trimetilbenzoil-difenil-fosfinoksit	
2,2,2,-Trikloro-1-(4-fenoksifenil)-etanon	

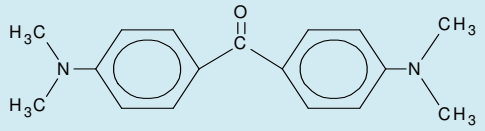
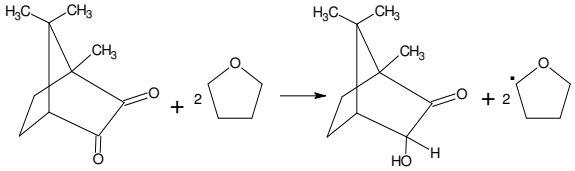
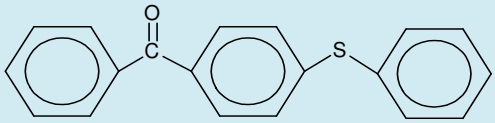
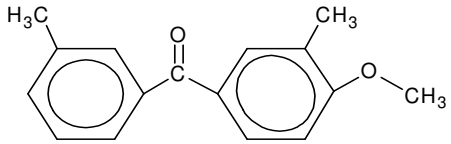
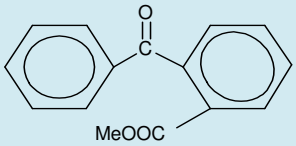
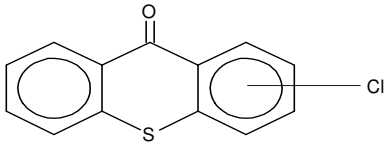
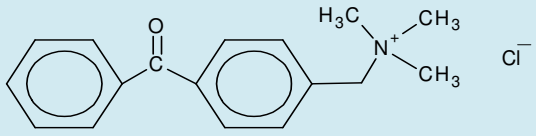
2.6.1.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar

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.

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 üretilebilmesi için bimoleküler hidrojen abstraksiyonu, uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının oksijen veya monomer tarafından bimoleküler giderici ile yarışmaması gerekir.

Çizelge 2.3. Bimoleküler fotobaşlatıcılar

Bimoleküler Fotobaşlatıcılar	Kimyasal Yapısı
Diaril ketonlar	
Benzil ve kinon türevleri	
(4-(4-Metilfeniltiyo)fenil) fenilmetanon	
3,3'-Dimetil-4-metoksibenzofenon	
Metil-2-benzoilbenzoat	
2-kloro ve 4-klorotiyoksanton	
4-Benzoil-N,N,N-trimetilbenzenmetanaminyum klorür	

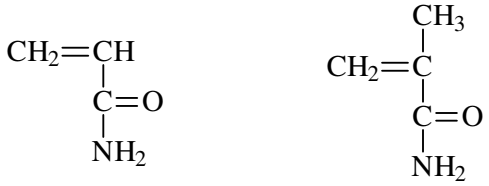
Yeni çıkmış fotobaşlatıcı moleküllerin fotokimyasal çalışmaları ve sentezlerinde yeni gelişmeler vardır. Fotobaşlatıcı sistemlerinden yüksek performans elde etmenin etkili bir yolu da makrofotobaşlatıcılardır. Bunlar düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara göre iyi uyumluluk, düşük göçme, düşük uçuculuk gibi bazı avantajlara sahiptir (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark., 2000) . Polimerik fotobaşlatıcılar (makrofotobaşlatıcı) çok değişik alanlarda kullanılabilir. Yüksek molekül ağırlığına sahip fotobaşlatıcılar, uçucu özelliğe sahip değillerdir. Bu nedenle polimerik fotobaşlatıcı içeren formülasyonlar, ucucu olmadıklarından dolayı yüksek sıcaklıklara maruz bırakılabilir. Kaplama işlemlerinde kullanılan düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılarda sık sık görülen çözünmeme ve karışmama sorunlarına bunların yüksek molekül ağırlıklı analoglarında rastlanmamaktadır. Çünkü polimerik fotobaşlatıcılar sertleşen reçine ve son ürün ile kolaylıkla karışabilmektedir (Mishra ve ark., 1998).

Polimerik fotobaşlatıcılarda göçme olaylarının az olmasından dolayı, sertleşen filmlerde sık sık görülen sararma etkisi düşük olmaktadır. UV sertleştirme sonucu elde edilen ve gıda paketlemelerinde kullanılan malzemenin çok çabuk deforme olmaması için, göçme olaylarının çok az olduğu polimerik fotobaşlatıcıların kullanılması şarttır. Bu durum polimerik fotobaşlatıcıların değerini arttırmaktadır. Tüm bunlara ilaveten polimerik fotobaşlatıcılar tasarlanmış blok kopolimerlerin sentezinde de kullanılabilirler (Mishra ve Yagci, 1998).

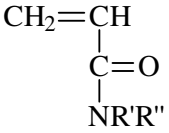
Fotodegradasyon; fotopolimerizasyonun aksi bir şekilde, üretilen plastiklerin güneş ışığı altında zamanla bozulmasının ardında yatan mekanizmadır. İlk sentetik plastikler güneş ışığına karşı yeterince dayanıklı değiller ve zamanla mukavemetlerini kaybediyorlardı. Sonraları yapılan birçok araştırmayla kızılötesi ışığa karşı stabilizatör katkılar geliştirilmiştir. Sonuçta, gerek fotopolimerizasyon gerek ise fotodegradasyon sanayide önemli yer tutan konulardandır ve fotokimya alanında birçok çalışma yapılmasına sebep olmaktadırlar.

2.7. Akrilamid Polimerleri ve Kullanım Alanları

Akrilamid ve metakrilamid ve birçok N-substitue türevinin bulunduğu büyük monomerler sınıfının ana bileşenidir. Monomerlerin genel formülü aşağıdaki gibidir.

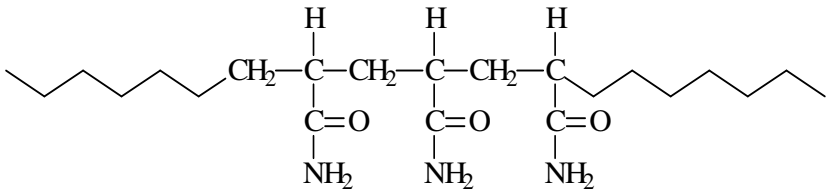


Akrilamid Metakrilamid



Şekil 2.5. Çeşitli akrilik monomer örnekleri

Sıradan akrilamid polimerleri baştan-kuyruğa şeklinde doğrusal bir moleküldür. Genel olarak polimer yapısı aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.6. Poliakrilamid doğrusal zinciri

Poliakrilamid; PAAm, PAm, Cyanomer, Puriflac ve Separon gibi isimlerle de anılmaktadır. Yüksek hidrofilik özelliği nedeniyle diğer iyonik olmayan suda çözünen polimerlerden daha büyük bir önem taşır. Suyun dışında etilen glikol, gliserol ve formamit gibi hidrofilik çözücüler haricinde, diğerleriyle (etanol, metanol, kloroform gibi) çözünmez. Oldukça sert ve camsı maddeler olup (T_g : 165 ile 188 ^oC (ikinci büyüklük DTA ile tespit edilmiştir) 700 ^oC'e kadar ısıl olarak kararlıdır. Sulu çözeltilerinde alkali ortamda, 67 ^oC civarında -NH_2 grubu hidrolize uğrar. Lineer

(doğrusal) poliakrilamid yapısı dışında çapraz bağlı poliakrilamid yapısı da vardır. Bunlara genelde poliakrilamid jelleri ya da hidrojelleri denir.

Poliakrilamidin redoks sistemi ile sentezine literatürde sıkça rastlanmaktadır. Serhatlı (1990) –OH grupları içeren azo başlatıcısı uygun koşullarda seryum tuzları yardımı ile suda çözünebilir polimer olan poliakrilamid sentezlemiştir. Akrilamidin azot atmosferi altında sulu nitrik asitte (Ce(IV)-4-4'-azobis(4-siyano pentanol)(ACP) redoks çifti aracılığıyla polimerleştirilmesi yapılmıştır (Tunca ve ark., 1989; Erim ve ark., 1992). Bir diğer çalışma da Ce(IV)-malonik asit ile başlatılan PAAm önpolimerinin kullanımıyla zincir uzatma ve blok kopolimerizasyonudur (Erbil, 1998). Ayrıca redoks polimerizasyonu ile poli(etilen glikol) bölümleri ile poliakrilamid topaklarının sentezi (Erciyes ve ark., 1992) ve redoks polimerizasyonu ile elde edilen topaklanmış poliakrilamidin: topaklanma üzerine polimer yapısının etkisi (Tüter ve ark., 1994) çalışmaları yapılmıştır.

Diğer akrilik monomerleri ile kolayca kopolimer yapabilirler. Elde edilen polimerin özellikleri polimerizasyon koşullarına bağlı olarak sert veya kırılgan, yumuşak veya yapışkan olarak değiştirilebilir. Molekül ağırlıklarındaki değişim de polimerizasyon koşullarına bağlıdır. Düşük molekül ağırlıklı polimerler düşük erime ve çabuk çözünme gibi özelliklere sahiptir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler çözünmeleri daha zor olup bazısında ise sadece şişme özellikleri gözlemlenmiştir (Tarakçı, 1992).

Poliakrilamid endüstriyel olarak önemli bir polimerdir. Poliakrilamidin önemli kullanım alanlarından bazısı şunlardır;

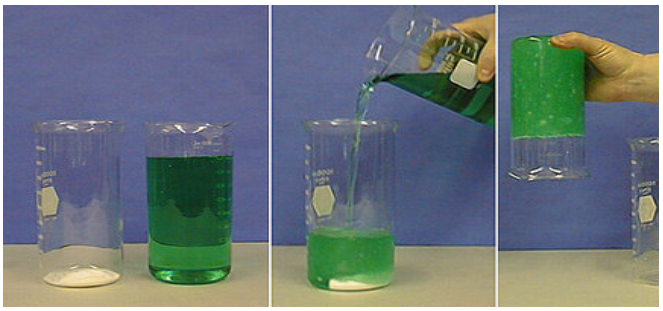
Tarımda kullanılan yağmur suları ve atık sular; bağırsaklara ait mikroorganizma, böcek ilacı ve besinleri yapısında barındırır. Bu suların poliakrilamid ile muamelesi sonucu kirli su atıklarında besin ve mantar bakterilerinin tutulmasını ve suyun filtresini iyi bir şekilde sağlar. Akrilamid/maleik asit (AAm /MA) hidrojellerinin bazı organik ve inorganik kirleticilere tutuklayabilme özellikleri nedeniyle çevre kimyasının en önemli problemlerinden biri olan atık suların

temizlenmesinde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bunun yanında erozyonu önleyen yüksek bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Aşağıda poliakrilamidin sulama oluklarındaki suya etkisinin sonra ve öncesi resmedilmiştir (Entry ve ark., 2005).



Şekil 2.7. PAAm'nin sulama oluklarındaki suya etkisinin sonra ve öncesi

Poliakrilamid hidrojelleri suyu çok iyi bir şekilde yapısında absorbe ederler. Bu özelliği nedeniyle endüstride özellikle çokça kullanılmaktadır. Aşağıda bir miktar poliakrilamid jelinin suyu ne şekilde absorbladığı gösterilmiştir.



Şekil 2.8. PAAm'nin suyu absorblaması

Poliakrilamidin en yaygın kullanım alanı biyoloji ve biyokimyada kullanılan elektroforezdir. Jel, sentetik bir madde olan akrilamid ve akrilamid türevi olan N-N'-metilen bisakrilamidin polimerleşmesiyle oluşturulur ve örnekler bu jel üzerinde yürütülür. Proteinler için çok uygun olduğu gibi DNA ve RNA elektroforezleri içinde kullanılabilir.

Poliakrilamid sayılanların dışında diş hekimliğinde dolgu maddesi olarak, reçinelerin kaplanmasında, deri sanayisinde, iyon değiştirme reçineleri olarak, matkap sıvılarında dolgu maddesi olarak, kağıt yapımında katkı maddesi olarak, fotoğraf filmleri yapımında, polyester film yapımında, matbaacılıkta baskı pastası olarak, kozmetik alanda saç spreylerinde ve vücut kremlerinde kullanılmaktadır.

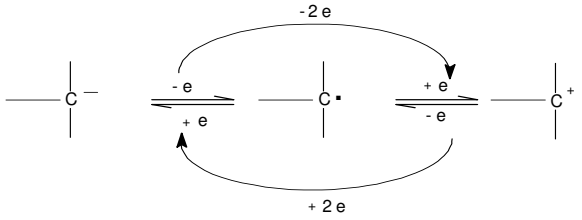
2.8. Dönüşüm Polimerizasyonu ve Önemi

Son dönemlerde blok kopolimerler büyük öneme sahip olmuş ve 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 monomerlere uygulanmaz. Aslında iyonik yolla polimerleşen monomerlerde de bazı sınırlamalar vardır. İyonik yolla polimerleşen iki monomerin, blok kopolimeri oluşturup oluşturmaması, 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). Dönüşüm polimerizasyonu olarak bilinen yöntem, uygulanması oldukça kolay olup farklı mekanizmalarla polimerleşebilen monomerlere uygulanabilmektedir (Yagci ve Mishra, 1996; Yagci ve Reetz, 1997). Son zamanlarda dönüşüm polimerizasyonu yöntemi kullanılarak, blok kopolimer sentezi ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Düz ve Yagci, 1999; Yildirim ve ark., 1999; Degirmenci ve ark., 2002; Degirmenci, 2005).

2.8.1. 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.

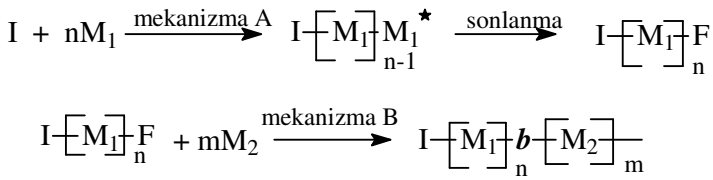


Şekil 2.9. Direk transformasyon mekanizması

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

2.8.2. 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 2.10. 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.

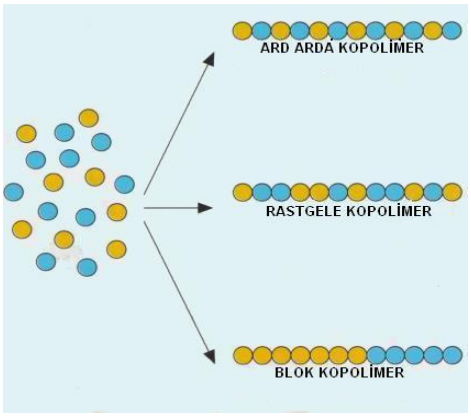
Sonuç olarak, dönüşüm reaksiyonlarının kullanılması ile farklı mekanizmalarla polimerleşen monomerlerde farklı segmentlere, özelliklere ve gruplara sahip blok ve aşı kopolimerler sentezlenebilmektedir. Blok kopolimer sentezinde kullanılan dönüşüm reaksiyonları tabloda gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.4. Dönüşüm reaksiyon çeşitleri

DÖNÜŞÜM REAKSİYON ÇEŞİTLERİ
1- Kondenzasyon Polimerizasyon İçeren Dönüşüm
- Kondenzasyon polimerizasyonundan radikal polimerizasyonuna dönüşüm • *Azo Başlatıcılarla Yapılan Dönüşüm Tepkimeleri* • *Fotobaşlatıcılarla Yapılan Dönüşüm Tepkimeleri* - Kondenzasyon polimerizasyonundan yaşayan radikal polimerizasyonuna dönüşüm - Makrosiklik polimerizasyondan kondenzasyon polimerizasyonuna dönüşüm
2- Anyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm
- Anyonikten fotouyarılmış radikale dönüşüm - Anyonikten yaşayan radikale dönüşüm
3-Katyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm
- Katyonikten yaşayan radikale dönüşüm
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

2.9. Kopolimerizasyon

İki ya da daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne ise kopolimer denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimleri sayılarının birbirlerine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Ancak, kopolimerin, iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmadığını ve her kopolimer molekülünde farklı monomer birimlerinin kimyasal bağlarla bağlandıklarını belirtmek yerinde olur.



Şekil 2.11. Kopolimer çeşitleri

Zincir reaksiyonları ile polimer elde edilmektedir. Zincir polimerizasyonları iki monomerin karışımı ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir (şekil 2.11). Kopolimerizasyon denklemi radikal, katyonik ve anyonik zincir kopolimerizasyonlarının hepsine uygulanabilir.

2.9.1. Radikalik kopolimerizasyon

Radikalik kopolimerizasyon, radikalik homopolimerizasyonun başlatıl masında kullanılan yöntemlerle başlatılabilir. Radikalik kopolimerizasyona en yakın iki monomerin bulunduğu ortamın iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanması, elektroliz edilmesi veya ortalama radikalik başlatıcıların katılmasıyla kopolimer elde etmek

olasıdır. Blok ve aşı kopolimerler mekaniksel öğütme gibi fiziksel işlemlerle de hazırlanabilmektedir.

2.9.2. İyonik kopolimerizasyon

İyonik kopolimerizasyonlar radikal kopolimerizasyonlarından birçok bakımdan farklıdır. Her şeyden önce iyonik kopolimerizasyonların radikal kopolimerizasyonlarından daha seçimli olduğunu belirtmeliyiz. İyonik kopolimerizasyonda monomer reaktiflikleri daha geniş bir bölgeye yayıldığı için, katyonik ya da anyonik kopolimerizasyona uğrayan komonomer çiftlerinin sayısı oldukça kısıtlıdır. Katyonik kopolimerizasyon elektron iten substitüentli monomerler ile anyonik polimerizasyonda ise elektron çeken substitüentli monomerler ile yürütülür.

2.9.3. Blok kopolimerizasyon

Üstün özellikler gösteren ileri polimerik malzemeler büyük ilgi görmektedir. Farklı fiziksel ve mekanik özellikleri bir arada bulunduran blok ve aşı kopolimerler en çok rağbet gören ileri malzemeler arasındadır. Çeşitli makromoleküler yapılara sahip olmaları bu polimerlere ileri teknoloji uygulamaları için gereken özgün özellikler kazandırmıştır (Yagci ve Schnabel, 1990).

Blok kopolimerlerin ana zincirlerinde farklı monomerlerden oluşan homopolimerik bloklar yer alır. Onların ardışık düzeni yalnız iki kısım içeren A-B yapıları ile üç kısım içeren A-B-A blok kopolimerlerine ve çok fazla kısım içeren $(A-B)_n$ multiblok sistemleri vardır. Doğal blok kopolimerlerle karşılaşılmamıştır. Sentetik blok kopolimerler çeşitli polimerizasyon yöntemleriyle hazırlanabilir. Bunlardan bazıları örnek olarak aşağıda verilmiştir.

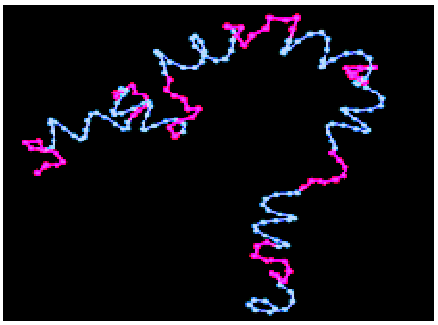
i) Polimerlerin mekaniksel öğütülmesi polimer ana zincirindeki kovalent bağların homolitik kırılmasına neden olabilir. İki farklı homopolimerin birlikte öğütülmesi sırasında zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zincir

yeniden birleşerek blok kopolimer verebilir. Benzer zincirlerin yeniden birleşmesiyle homopolimerde oluşur.

ii) Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması bir başka blok kopolimer hazırlama yöntemidir.

iii) Blok kopolimerler hazırlamada basamaklı polimerizasyon yöntemi kullanılabilir. Farklı polimerlerin sonlarında kimyasal fonksiyonel gruplar arasında oluşan reaksiyonlardır. Spandeks adıyla bilinen elastomerik poliüretan, bir diol ön polimeri ile diizasiyonattan elde edilir. Kopolimer, en az %85 poliüretan içerir ve diol bloğu kopolimere esneklik kazandırır.

iv) Kopolimerin sentezi için genellikle bir makromoleküler zinciri üzerindeki aktif merkezler oluşturulur ki, bu aktif merkezler sonra ortamdaki farklı bir monomerin polimerleşmesini başlatır. Polimerizasyon katyonik, anyonik ve radikal aktif bir merkez ile olur. Bu noktada foto aktif bileşiklerin kullanımı takip edecek bölümün ayrıntısında elde edilecek blok kopolimerin oluşumu için iki aşamalı bir metot sağlayacaktır. Aşağıda farklı renkler farklı polimerleri göstermek üzere bir blok kopolimer zinciri resmedilmiştir.



Şekil 2.12. Bir blok kopolimer örneği

Blok ve aşı kopolimerler çeşitli kopolimer yapılarının varlığından dolayı en istekli metaryallerdir. Çözücüsüz (bulk) kopolimerlerdeki her yapının karakter ya da fonksiyonları kullanılır. Bu yolla çeşitli özellikler gösteren kopolimerler tekstil

endüstrisinde uygun, çarpmaya dayanıklı, işlenebilen ve yapıştırıcı olarak kullanılabilmektedir. Blok kopolimerler blok materyal biliminin de ilgisini çekmiştir. Örneğin blok kopolimer ile oluşturulan birleşik sentetik polimerler ve bio polimerler geniş bir kullanım sahasına sahiptir, ayrıca blok ve aşı kopolimerler sıvı kristallere sahiptir ve amorf ya da kristal yapıları kullanım avantajlarına sahiptir. Örneğin elektro optik alanı (Chellini ve Galli, 1994).

Ana zincir ve zincir ucuna bağlanan fotoaktif gruplar, blok ve graft kopolimerlerin elde edilmesine uygun bir olanak sağlamaktadır (Yagci, 1995; Yagci, 2000; Carlini ve ark., 1995). Son grup ihtiva eden her bir polimer molekülü ve onların yapısı blok kopolimerlerin yapılanmasına yardımcı olur. Farklı fizikokimyasal özellikler ve kimyasal yapılar ile bölünebilen makromoleküller uygun son gruplar ile ön polimerlerin sentezlenmesinden elde edilebilir (Erbil, 1999).

2.9.4. Aşı kopolimerler

Aşı kopolimerlerde bir polimerin zincirine farklı bir polimer zinciri zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar. Aşı kopolimerler, bir polimer yanında başka tür bir monomerin polimerizasyonuyla elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılanmış polimer, aşı kopolimer ve aşılanan monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

●Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda beherler ve pipetler, pyrex tüpü, schlenk tüpü, pastör pipeti, nuçe krozesi, nuçe erleni, huni, şırınga, parafilm, su trompu, geri soğutucu,

●Sıcaklık ölçümleri için -4 ile 304 ^{o}C arasını gösteren termometre,

●Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar, puar, spatül, spor ve kıskaçlar,

●Polimerin ortalama molekül ağırlığı tayini için ubbelohde vizkozimetresi,

●Tartım için Sertorious CP 224S model hassas terazi,

●Isıtma için; manyetik ısıtıcılar ve su banyosu,

●Siyah Örtü; redoks polimerizasyonunda tepkimenin ışıktan etkilenmemesi için kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

●**Akrilamid(AAm):** Fluka firmasından temin edildi. Etil asetatta yeniden kristallendirildi ve oda koşullarında saklandı. Poliakrilamid sentezinde monomer olarak kullanıldı.

●**2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon(HE-HMPP, Irgacure 2959):** Ciba firmasından temin edildi. Oda koşullarında saklandı. Poliakrilamid sentezinde Ce(IV) ile birlikte başlatıcı olarak kullanıldı.

●**Amonyum Seryum(IV) Nitrat (CAN) ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$):** Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılmadan önce 105 ^{o}C sıcaklığında etüvde kurutuldu. Oda

koşullarında saklandı. Redoks yöntemi ile poliakrilamid sentezinde yükseltgen madde olarak kullanıldı.

●**Nitrik Asit (HNO_3):** % 65'lik yoğunluğu 1.39 g/cm^3 olan nitrik asitten 1 N'lik çözelti hazırlanıp kullanıldı.

●**Metakrilik Asit (MAA):** Merck firmasından temin edildi. Blok kopolimer eldesinde monomer olarak kullanıldı. Kullanılmadan önce sodyum klorür (NaCI) ile doyurup bir gece bekletildi ve süzüldü. Daha sonra kalsiyum klorür ($CaCI_2$) ile kurutuldu ve bir gece bekletildikten sonra vakum altında distillendi. Buzdolabında saklandı.

●**Akrilonitril (AN):** Merck firmasından temin edildi. Kalsiyum hidrür (CaH_2) ile bir gece bekletildikten sonra distilasyonu yapıldı ve buzdolabında saklandı. Blok kopolimer eldesinde monomer olarak kullanıldı.

●**Metil Metakrilat (MMA):** Fluka firmasından temin edildi. %5'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile ektraksiyon yapıldı ve iki kez saf suyla yıkandıktan sonra magnezyum sülfat ($MgSO_4$) içerisinde bir gece bekletilerek kurutuldu. Süzüldü. Kalsiyum hidrür (CaH_2) ile bir gece bekletilerek distilasyon yapıldı. Buzdolabında saklandı. Blok kopolimer eldesinde monomer olarak kullanıldı.

●**Bidestile Su:** Redoks çözelti ortamında poliakrilamid eldesinde çözücü olarak kullanıldı.

●**Metanol:** Ak kimya firmasından temin edildi. Blok kopolimeri ve homopolimeri çöktürmek için kullanıldı.

●**Hidrokinon:** Fluka firmasından temin edildi. Redoks yöntemi ile elde edilen fotoaktif poliakrilamidin fotodegradasyonunda kullanıldı.

●**Dimetil Sülfoksit (DMSO):** Merck firmasından temin edildi. Blok kopolimerleri ve homopolimeri çözmek için kullanıldı.

●**Potasyum Bromür (KBr):** Polimerlerin FT-IR spektrometresinde karakterizasyon işlemleri için kullanıldı.

●**Vakum Yağı:** Cam muslukları ve cam malzemelerin rodaj kısımlarına sürülmek için kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

●**^{1}H-NMR:** ^{1}H-NMR spektrumu standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak D_2O ve DMSO-d_6 kullanılarak 250 MHz Bruker spektrometresinde alındı.

●**Fotoreaktör:** Fotopolimerizasyonu ve fotodegradasyonu gerçekleştirmek için 16 Philips 8 W/08 lamps emitting light model merry-go round tipi fotoreaktör kullanılmıştır.

●**FT-IR Spektrometresi:** IR ölçümleri için Perkin Elmer FT/IR spektrofotometresi kullanıldı.

●**Hassas Terazi:** Sartorious CP 224S kullanıldı.

●**Etüv:** Nüve FN 500, Safety Termostat kullanıldı.

●**Azot Tüpü:** RE-VA firmasından temin edildi.

●**Manyetik Karıştırıcı:** Velp scientifica magnetic stirrer kullanıldı.

●**Vakum Etüv:** Vacrotem-T (J.P. selecta, 0430229) kullanıldı.

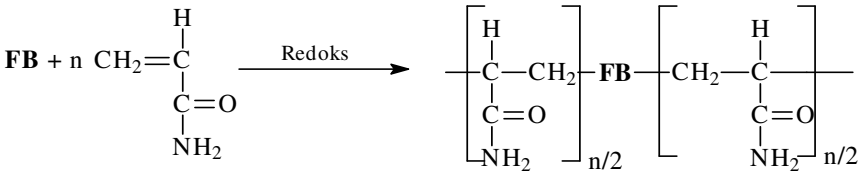
●**UV-Vis Spektrofotometresi:** Shimadzu 1601 Pc Uv-Vis Spektrofotometresi kullanıldı.

● **Spektroflorofotometre:** Shimadzu RF-150 kullanıldı.

●**Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı:** Micromagmix Lovango SL 00739-00005 kullanıldı.

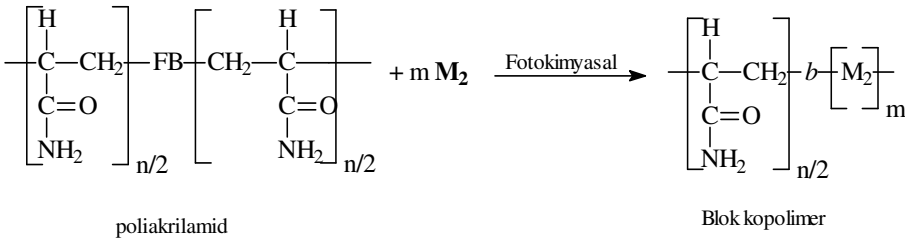
3.2. Yöntem

Bu çalışmada kullanılan yöntem dönüşüm polimerizasyonu olup şematik olarak şekil 3.1. ve 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmanın ilk aşamasında kullanılan yöntemin tepkimesi

Çalışmanın ilk aşamasında alkol bileşiği olan 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (HE-HMPP, Irgacure 2959) redoks yöntemi ile poliakrilamid sentezinde başlatıcı olarak kullanıldı (şekil 3.1).



M_2: Fotokimyasal radikalik mekanizma ile polimerlesenilen 2. monomer

Şekil 3.2. Çalışmanın ikinci aşamasında kullanılan yöntemin tepkimesi

Elde edilen poliakrilamid aynı zamanda fotoaktif özelliğe sahiptir ve bu nedenle makrofotobaşlatıcı olarak adlandırılır. Çalışmanın ikinci aşamasında bu polimer 16 Philips 8 W/08 tipi fotoreaktörde λ>300 nm'de aydınlatıldığında bir ucunda radikal bulunan poliakrilamid homopolimeri oluştu. Bu homopolimer ortamda bulunan monomerler ile etkileştiğinde fotokimyasal yol ile blok kopolimeri sentezlendi (şekil 3.2).

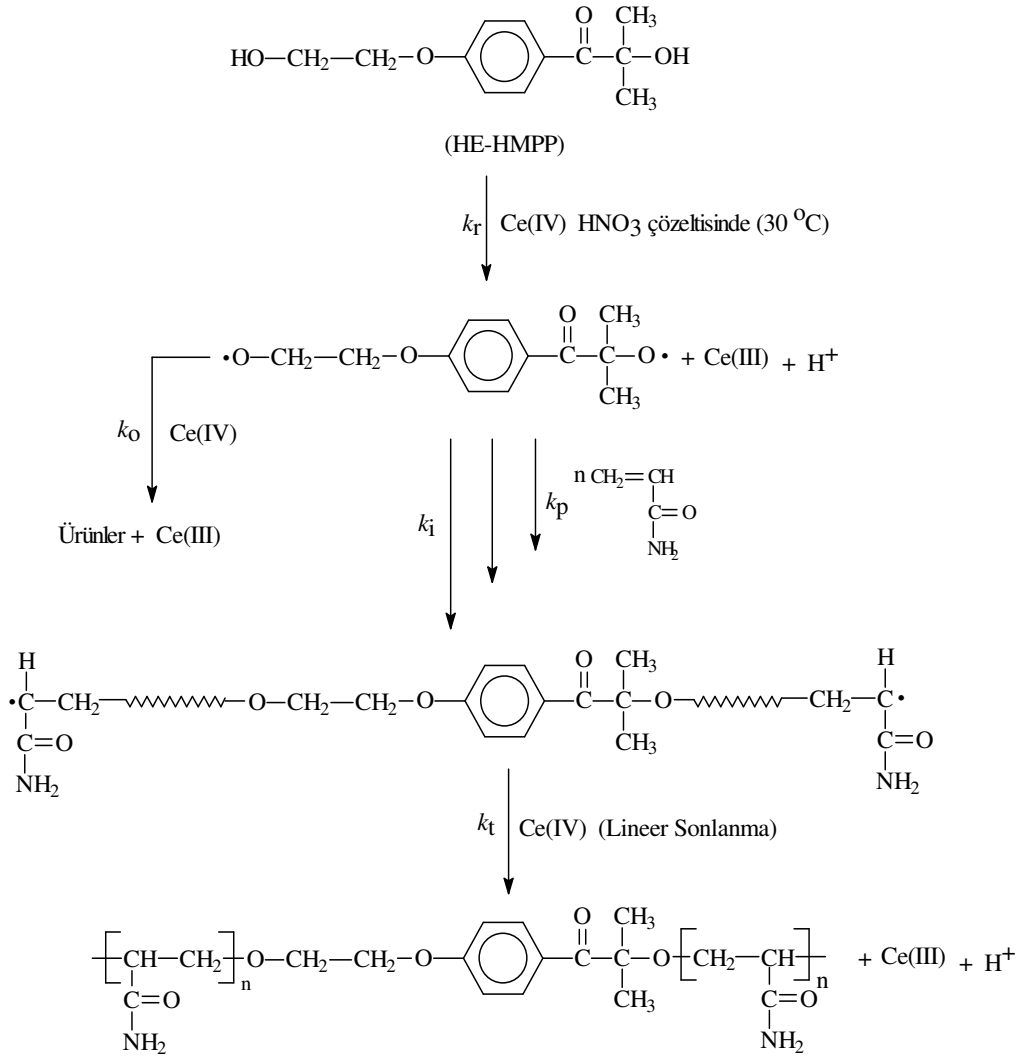
Çalışma sonucunda elde edilen tüm maddelerin (başlatıcı, homo ve blok kopolimerin) karakterizasyonu yapıldı. Karakterizasyonda FT-IR, ^{1}H-NMR, spektrofolorofotometre ve UV-Vis teknikleri kullanıldı.

3.3. Sentez

3.3.1. Redoks yöntemi ile poliakrilamid sentezi

Schlenk tüpü içerisine manyetik balık ve $5x10^{-3}$ mol L^{-1} (0.0057 g) HE-HMPP koyup 1 normallik 4 mL nitrik asit çözeltisi içerisinde ışıksız ortamda siyah bir örtü altında 30 ^oC su banyosunda çözünmesi sağlandı. Üzerine 1 g akrilamid koyulup çözüldü ve azot gazından geçirilip tüpün ağzı lastik tıpa ile kapatıldı. Hemen

ardından daha önce hazırlanmış olan 1 Normallik 1 mL nitrik asit içerisinde çözünmüş $5x10^{-3}$ mol L^{-1} (0.0137 g) amonyum seryum(IV)nitrat çözeltisi şırınga yardımıyla 5 dakika boyunca azot gazı atmosferinde schlenk tüpü içerisine boşaltıldı. Toplam polimerizasyon süresi 15 dakika sürdü. Karışıma on katı kadar (50 mL) metanol ilave edilerek polimer çöktürüldü. Nuçe krozesi ve erleniyle süzülerek vakumlu etüvde 40 ^{o}C'de kurutuldu. Suda ve dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözünen katı beyaz ürün (poliakrilamid) elde edildi. Elde edilen ürünün verimi 0.1439 g (%14)' dır (3 No'lu deney). Oda sıcaklığında kapalı kapta muhafaza edildi. Şekil 3.3.'de redoks sistemi ile akrilamidin polimerizasyon tepkimeleri gösterilmiştir.



Zincir ortasinda fotoaktif grubu bulunan PAAm

Şekil 3.3. HE-HMPP-PAAm eldesi tepkimesi

Redoks yöntemi ile poliakrilamid sentezinin deney düzeneği aşağıda gösterilmiştir.

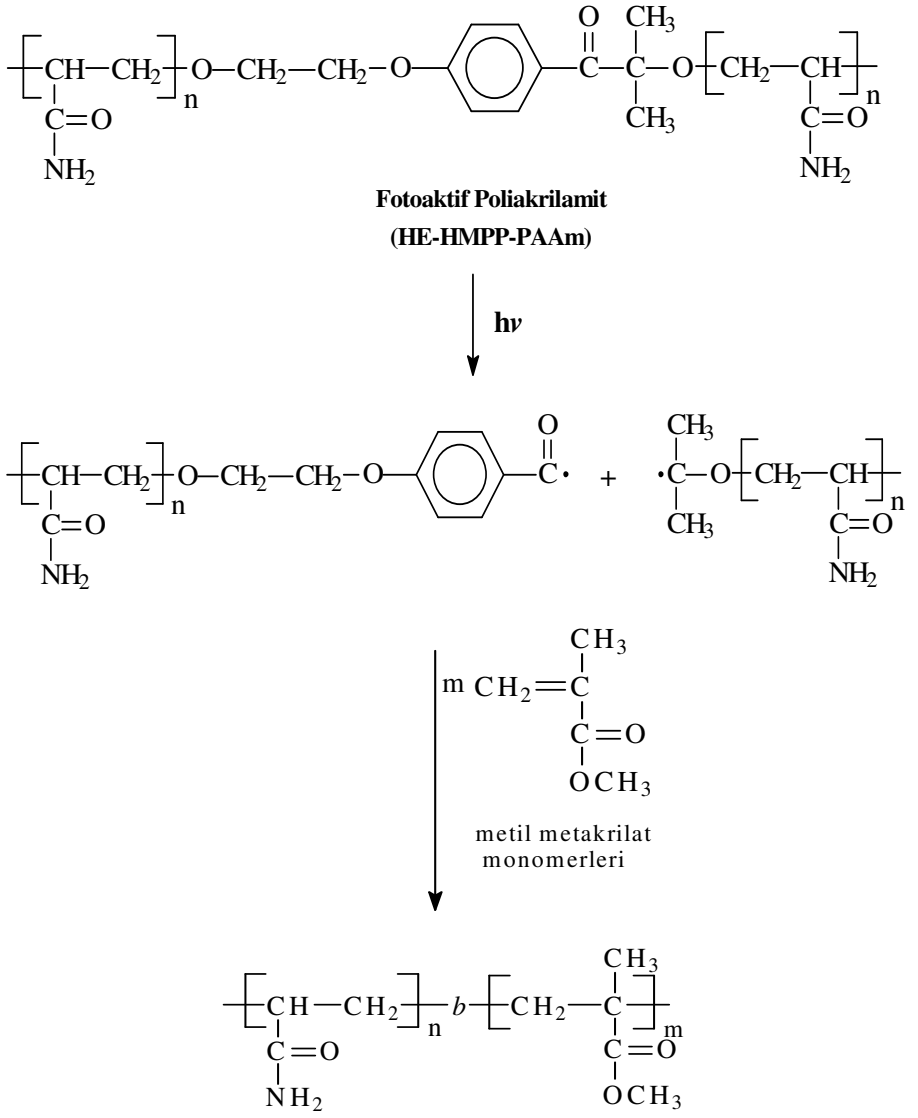


Şekil 3.4. Deney düzeneği fotoğrafı

3.3.2. Fotokimyasal radikalik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerin sentezi

3.3.2.1. Poliakrilamid - polimetil metakrilat blok kopolimeri

Fotoreaktör tüpüne deney no 6 olan poliakrilamitten 0.1 g alınıp 10 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözünmesi sağlandı. Üzerine 1 mL metil metakrilat eklenip azot atmosferinden geçirildi ve fotoreaktörde 4 saat bekletildi. 100 mL metanolde çöktürüldü ve süzüldü. Oda sıcaklığında kurutuldu. Oluşan beyaz ürün 0.293 g olup oda koşullarında ağzı kapalı kapta saklandı. Metil metakrilatın % dönüşümü 21.2' dir. Oluşan kopolimer dimetil sülfoksitte çözünür. Şekil 3.5.'de reaksiyon denklemleri verilmiştir.

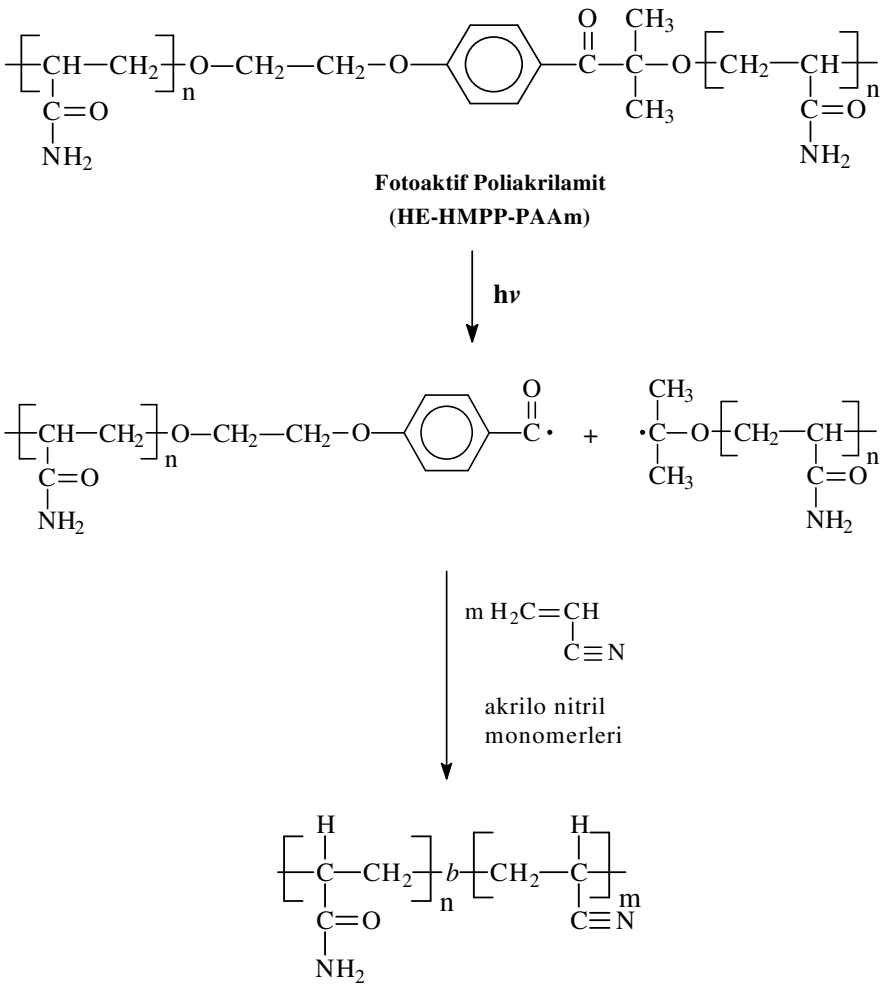


Şekil 3.5. PAAm-*b*-PMMA eldesi tepkimesi

3.3.2.2. Poliakrilamid- poliakrilonitril blok kopolimeri

Fotoreaktör tüpüne deney no 6 olan poliakrilamitten 0.1 g alınıp 5 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözünmesi sağlandı. Üzerine 1 mL akrilonitril eklenip azot atmosferinden geçirildi ve fotoreaktörde 4 saat bekletildi. 50 mL metanolde çöktürüldü ve süzüldü. Oda sıcaklığında kurutuldu. Oluşan açık sarımsı

ürün 0.2643 g olup oda koşullarında ağzı kapalı kapta saklandı. Oluşan kopolimer dimetil sülfoksitte çözünür. Şekil 3.6.'da reaksiyon denklemleri verilmiştir.

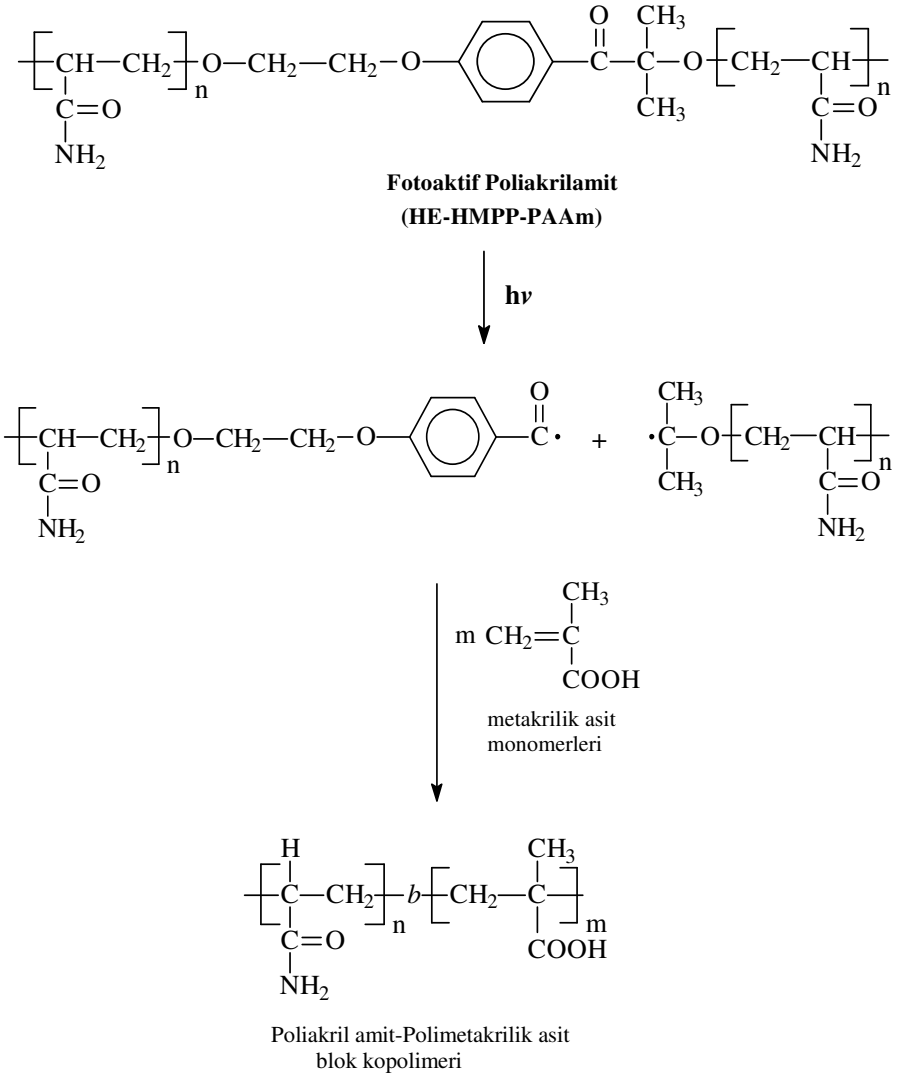


Şekil 3.6. PAAm-*b*-PAN üretimi tepkimesi

3.3.2.3. Poliakrilamid- polimetakrilik asit blok kopolimeri

Fotoreaktör tüpüne deney no 6 olan poliakrilamitten 0.1 g alınıp 1 mL bidestile su içerisinde çözünmesi sağlandı. Üzerine 1 mL metakrilik asit eklenip azot atmosferinden geçirildi ve fotoreaktörde 2 saat bekletildi. 50 mL metanolde çöktürüldü ve süzüldü. Oda sıcaklığında kurutuldu. Oluşan beyaz ürün 0.273 g olup

oda koşullarında ağzı kapalı kapta saklandı. Oluşan kopolimer suda ve dimetil sülfoksitte çözünür. Şekil 3.7.'de reaksiyon denklemleri verilmiştir.



Şekil 3.7. PAAm-*b*-PMAA eldesi tepkimesi

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

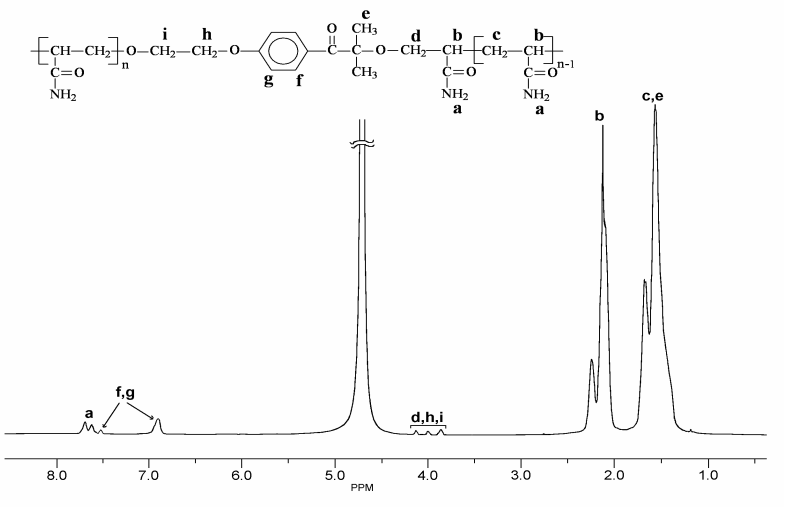
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemler ile Açıklanması

4.1.1. Poliakrilamidin karakterizasyonu

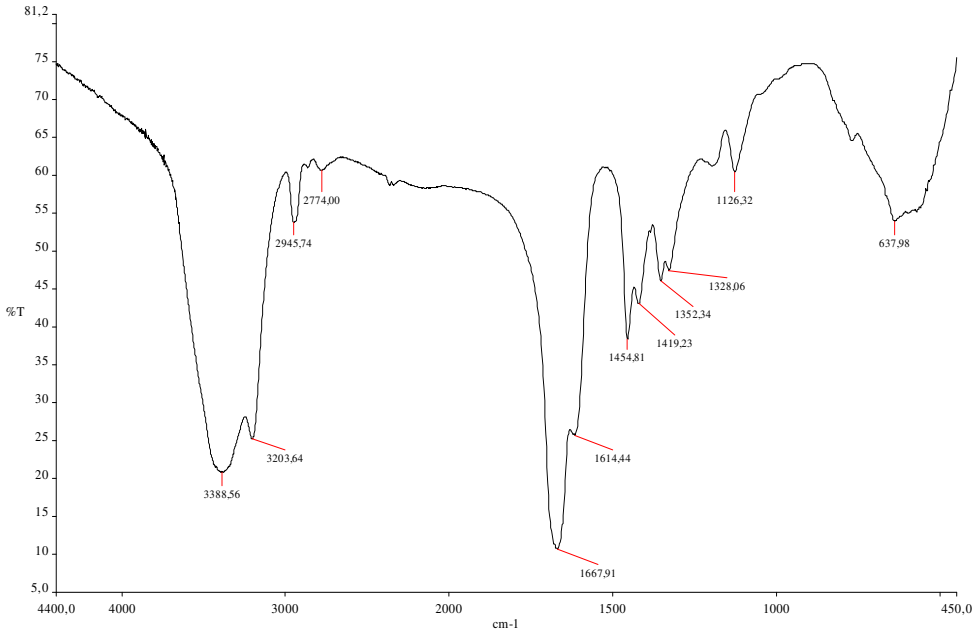
Çalışmamızın birinci aşaması olan zincir ortasında fotoaktif gruba sahip poliakrilamid bölüm 3.3.1.'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Bu maddenin karakterizasyonu FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR ve spektroflorofotometre kullanılarak yapıldı. Ayrıca ubbelohde vizkozimetresiyle polimerin molekül ortalama ağırlığı tayini yapıldı.

Polimer örneğinin ^{1}H-NMR spektrumu sonucunda PAAm'nin spesifik piklerinin dışında başlatıcıdan gelen absorbsiyon pikleride mevcuttur. Şekil 4.1.'de ^{1}H-NMR spektrumu protonların tipleri ve numaraları uygun gelen şiddetlere dair rezonans sinyalleri D_2O'da kaydedilmiştir.



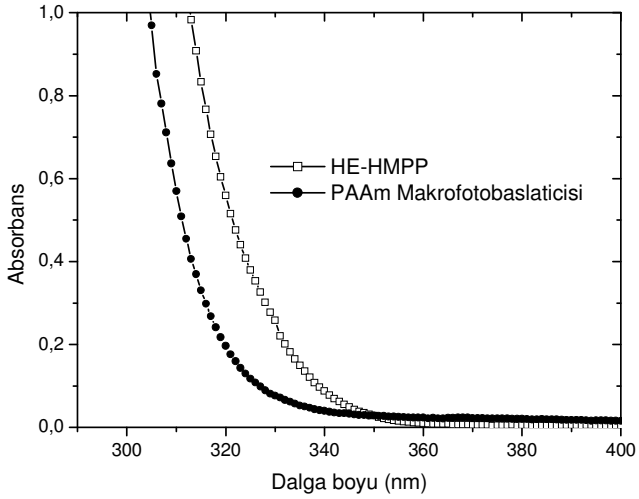
Şekil 4.1. PAAm'nin ^{1}H-NMR spektrumu (D_2O içinde, M_v= 16 100 g mol^{-1}, Çizelge 4.2., 9 No'lu deney)

HE-HMPP-PAAm bileşiğin FT-IR spektrumu KBr penceresi ile alınmıştır. Bu maddenin FT-IR spektrumunda şekil 4.2.'de verilen yapıyı destekleyen titreşim bantları vardır. Poliakrilamitte karakteristik olarak 1. amit bandı -C=O gerilmesinden kaynaklanan band 1667 cm^{-1}'de, 2. amit bandı -NH gerilmesi 1614 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Ayrıca -NH gerilmesi yayvan bir bant halinde 3388 cm^{-1}'de ve 3203 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmesi gözlenmiştir.



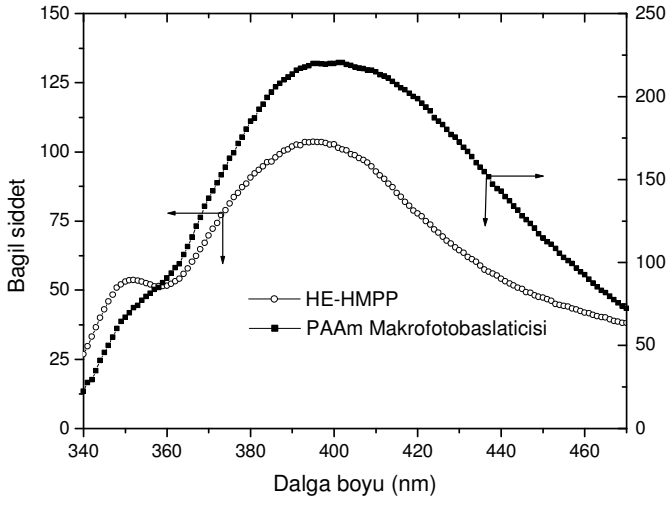
Şekil 4.2. PAAm'nin FT-IR spektrumu (M_v= 16 100 g mol^{-1}, Çizelge 4.2., 9 No'lu deney)

Uv-vis absorbsiyon ölçümlerinde polimerde bulunan fotobaşlatıcı grup varlığı kanıtlanmıştır. Şekil 4.3.'de HE-HMPP ile birlikte HE-HMPP-PAAm suda alınmış spektrumları görülmektedir. HE-HMPP'de bulunan α-hidroksi fenil keton fotobaşlatıcısı karakteristik absorbsiyon bandı HE-HMPP-PAAm'de de gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Suda alınmış HE-HMPP (5×10^{-4} mol L^{-1}) ve PAAm (5 g L^{-1}) (M_v = 70 700 g mol^{-1}, Çizelge 4.2., 12 No'lu deney) Uv spektrumları

Oda sıcaklığında ve suda çözünmüş HE-HMPP ve HE-HMPP-PAAm'nin floresans emisyonları şekil 4.4.'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 4.4. Suda alınmış HE-HMPP (5×10^{-4} mol L^{-1}) ve PAAm (5 g L^{-1}) (M_v = 40 500 g mol^{-1}, Çizelge 4.1., 6 No'lu deney) floresans spektrumları (λ_{exc} = 310 nm)

Suda çözünmüş poliakrilamidin ortalama molekül ağırlığı tayini 30 ^{o}C'de ubbelohde vizkozimetresi ve intristik vizkoziteyi veren Mark–Houwink denklemi kullanılarak bulunmuştur (Babdrup ve Immergut, 1975).

$$[\eta] = 6.8\text{x}10^{-4}\text{x}\ M_V^{0.66}$$

Poliakrilamitte alkoksi fenil keton grubu varlığının bir diğer kanıtı da, redoks sistemi yöntemi ile elde edilen polimerin fotodegradasyon çalışmalarından elde edilmiştir. Poliakrilamid polimerinin $1.80\text{x}10^{-3}$ mol L^{-1} hidrokinonlu (radikal tutucu) ortamda aydınlatılması ile molekül ağırlığında belirgin bir azalma gözlendi. Makromolekül başına zincir bölünmesi (N_s), $N_s=(M_{vo}/M_{vt})-1$ formülünden 0.86 olarak bulundu. Burada M_{vo} (24 800) ve M_{vt} (13 300) sırasıyla fotolizden önceki ve sonraki vizkozite ortalama molekül ağırlıklarını göstermektedir (Deney no 21, Ek çizelge 1).

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

$$R_p = -d[M]/dt = 1000W/VtM$$

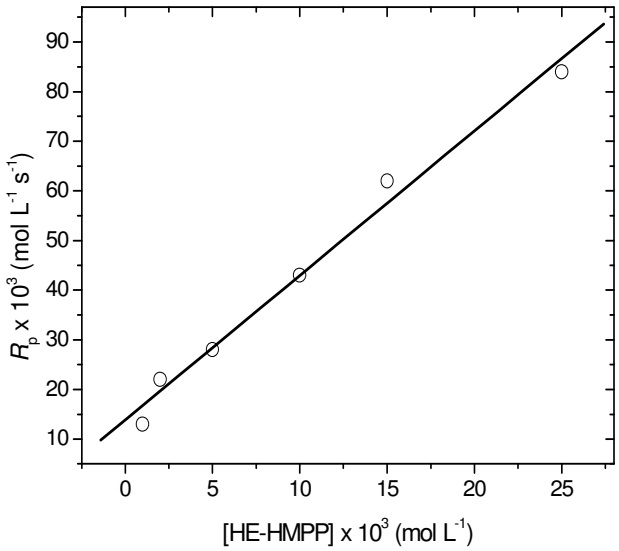
Denklemdeki W redoks yöntemi ile elde edilen polimerin gram olarak ağırlığıdır, V toplam hacim (mL), t polimerizasyon süresi (dk) ve M monomerin molekül ağırlığıdır (g mol^{-1}).

Aktif ortam için kararlı-hal ilkesi uygulaması ile polimerizasyon hızı için aşağıdaki denklem verilmiştir. Denklemde R_p'nin [HE-HMPP], $[M]^2$ ve $[Ce(IV)]^{-1}$ ile orantılı olduğu görülmektedir.

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

Bu ilişkiler HE-HMPP-Ce(IV) redoks sistemi için deneysel olarak tayin edilmiştir.

Şekil 4.5.'de HE-HMPP konstrasyonu R_p'ye bağlılığı gösterilmiştir. Burada HE-HMPP konsantrasyonu 1-25 x10^{-3} mol L^{-1} aralığında, diğer parametrelerin sabitliğinde değerlendirildi (Çizelge 4.1). Organik indirgen (HE-HMPP) yokluğunda polimerizasyon gerçekleşmemiştir. Buna göre polimerizasyon fotobaşlatıcının –OH grupları ile seryum tuzu arasında redoks reaksiyonu sonucu başlamaktadır. Polimerizasyon hızı HE-HMPP konsantrasyonu ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir.

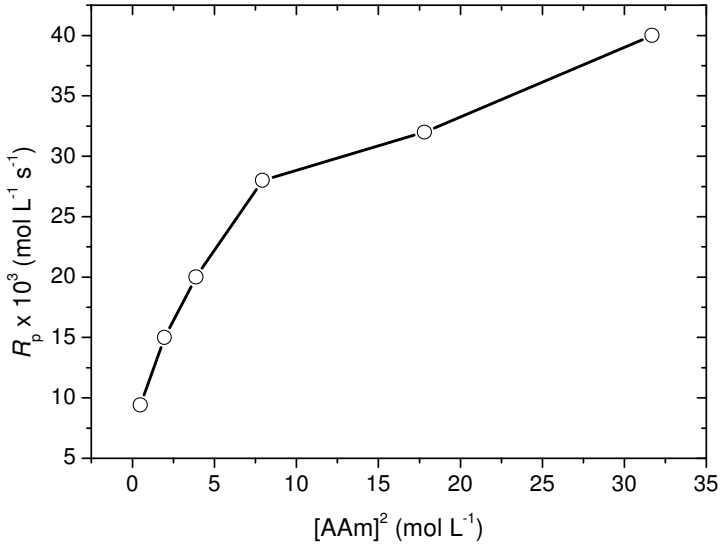


Şekil 4.5. R_p ile [HE-HMPP] değişim grafiği

Çizelge 4.1. Akrilamid polimerizasyonunda [HE-HMPP] etkisi

No	[HE-HMPP] (mol L^{-1})	[AAm] (mol L^{-1})	[Ce(IV)] (mol L^{-1})	Dönüşüm (%)	M_v (g mol^{-1})	[η] (dL g^{-1})	R_p x 10^3 (mol $L^{-1}s^{-1}$)
1	$1x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	7	-	-	13
2	$2x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	11	-	-	22
3	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	14	41 900	0.7406	28
4	$10x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	23	50 800	0.8612	43
5	$15x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	38	46 300	0.8168	62
6	$25x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	44	40 500	0.7687	84

Benzer şekilde polimerizasyon hızı şekil 4.5.'de gözlendiği gibi, diğer parametrelerin sabitliğinde monomer konsantrasyonunun karesi 4.90 x 10^{-1} – 31.69 mol L^{-1} aralığındaki artışı ile lineer olarak artmaktadır (Çizelge 4.2).

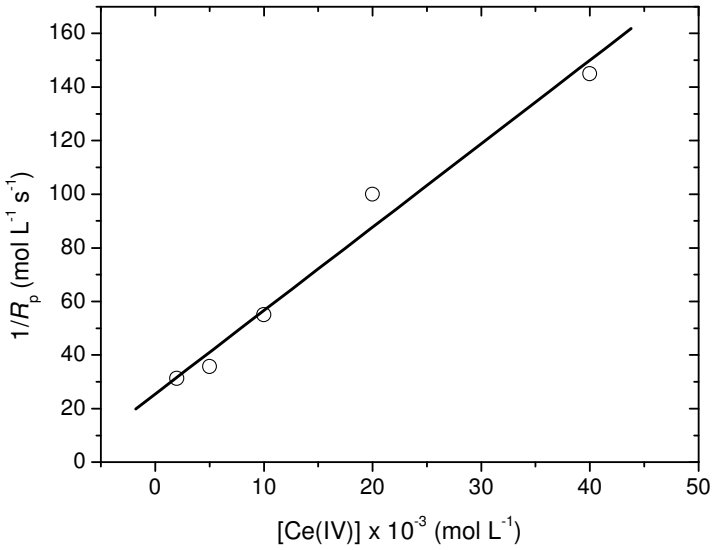


Şekil 4.6. R_p ile $[AAm]^2$ değişim grafiği

Çizelge 4.2. Akrilamid polimerizasyonunda monomer konsantrasyonu etkisi

No	[HE-HMPP] (mol L^{-1})	[AAm] (mol L^{-1})	[Ce(IV)] (mol L^{-1})	Dönüşüm (%)	M_v (g mol^{-1})	[η] (dL g^{-1})	$R_p x10^3$ (mol $L^{-1}s^{-1}$)
7	$5x10^{-3}$	0.70	$5x10^{-3}$	5	-	-	9.4
8	$5x10^{-3}$	1.40	$5x10^{-3}$	8	-	-	15
9	$5x10^{-3}$	1.97	$5x10^{-3}$	10	16 100	0.0959	20
10	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	14	41 900	0.7406	28
11	$5x10^{-3}$	4.22	$5x10^{-3}$	17	61 000	0.9795	32
12	$5x10^{-3}$	5.63	$5x10^{-3}$	21	70 700	1.07907	40

Şekil 4.7. ve çizelge 4.3.'de diğer parametrelerin sabitliğinde seryum tuzunun 2-80x10^{-3} mol L^{-1} artan konsantrasyonu ile $1/R_p$ doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Benzer sonuçları (Yağcı, 1989) ve (Tunca, 1994)' da elde etmişlerdir. Tüm bu sonuçlar bize sonlanma tepkimesinin birleşerek değil lineer sonlanma olduğunu göstermektedir. Ek 1'de bu değişimlerin verileri grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.7. 1/R_p ile [Ce(IV)] değişim grafiği

Çizelge 4.3. Poliakrilamid polimerizasyonunda [Ce(IV)] etkisi

No	[HE-HMPP] (mol L^{-1})	[AAm] (mol L^{-1})	[Ce(IV)] (mol L^{-1})	Dönüşüm (%)	R_p x 10^3 (mol $L^{-1}s^{-1}$)
13	$5x10^{-3}$	2.816	$2x10^{-3}$	12	32
14	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	14	28
15	$5x10^{-3}$	2.816	$10x10^{-3}$	14	27
16	$5x10^{-3}$	2.816	$20x10^{-3}$	5	10.9
17	$5x10^{-3}$	2.816	$40x10^{-3}$	3	6.9
18	$5x10^{-3}$	2.816	$80x10^{-3}$	3	6.7

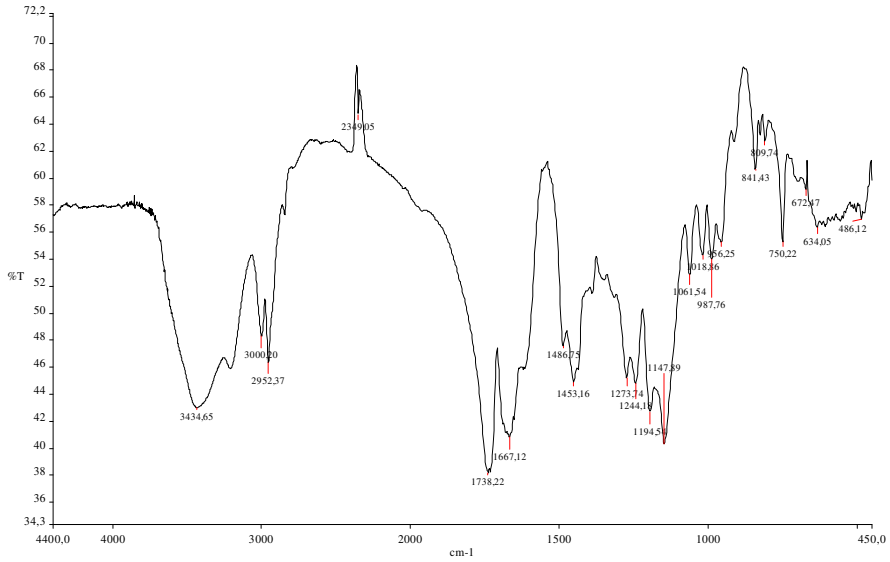
Akrilamidin redoks sistemi ile polimerizasyonunda diğer parametreler sabit tutulup asit etkisi ve sıcaklık etkisi de incelenmiştir. Bunun ile ilgili değerler Ek 2'de verilmiştir.

4.1.2. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu

Redoks yöntemi ile elde edilen poliakrilamid makrofotobaşlatıcısı, metil metakrilat (MMA), akrilonitril (AN) ve metakrilik asit (MAA) monomerleri ile etkileştirilerek üç farklı blok kopolimer sentezlenmiştir. Fotokimyasal radikalik yol

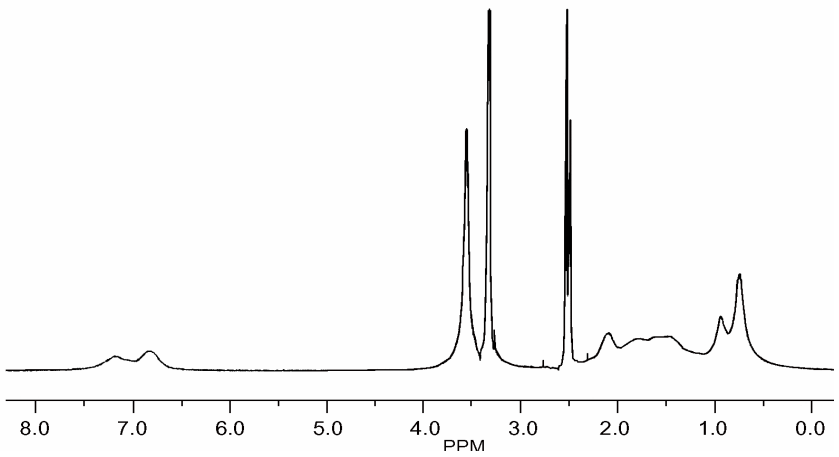
ile elde edilen blok kopolimerlerin ağırlığı, başlangıç polimerinden yüksek çıkmıştır. Buda ilk adım olarak blok kopolimerlerin oluşumunun kanıtı sayılabilir.

Poliakrilamid-polimetil metakrilat blok kopolimerinin (PAAm-*b*-PMMA) FT-IR spektrumu KBr penceresi ile alınmıştır. Bu maddenin FT-IR spektrumunda şekil 4.8.' de verilen yapıyı destekleyen titreşim bantları vardır. Poliakrilamitte bulunan karakteristik olarak 1. amit bandı -C=O gerilmesinden kaynaklanan band 1667 cm^{-1}'de, poli(metil metakrilat)' ta bulunan $RCOOCH_3$' grubundan kaynaklanan –C=O gerilmesi 1738 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Ayrıca -NH gerilmesi yayvan bir bant halinde 3434 cm^{-1}'de, 2952 ve 3000 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmesi gözlenmiştir.



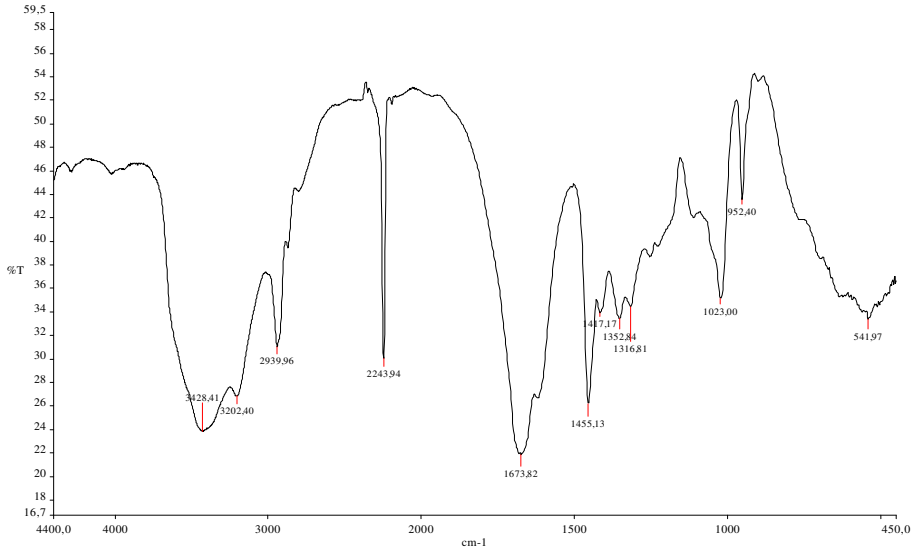
Şekil 4.8. PAAm-*b*-PMMA'nın FT-IR spektrumu

PAAm-*b*-PMMA ^{1}H-NMR spektrumu DMSO-d_6'da alındı. Şekil 4.9.'da hem PAAm'den hem de PMMA'dan gelen sinyaller rahatlıkla görülebilmektedir. PAAm den gelen belirgin -N**H$_2$** protonları 6.7-7.4 ppm'de çıkmıştır. PMMA'dan gelen belirgin -OC**H$_3$** protonları'da 3.6 ppm'de çıkmıştır.



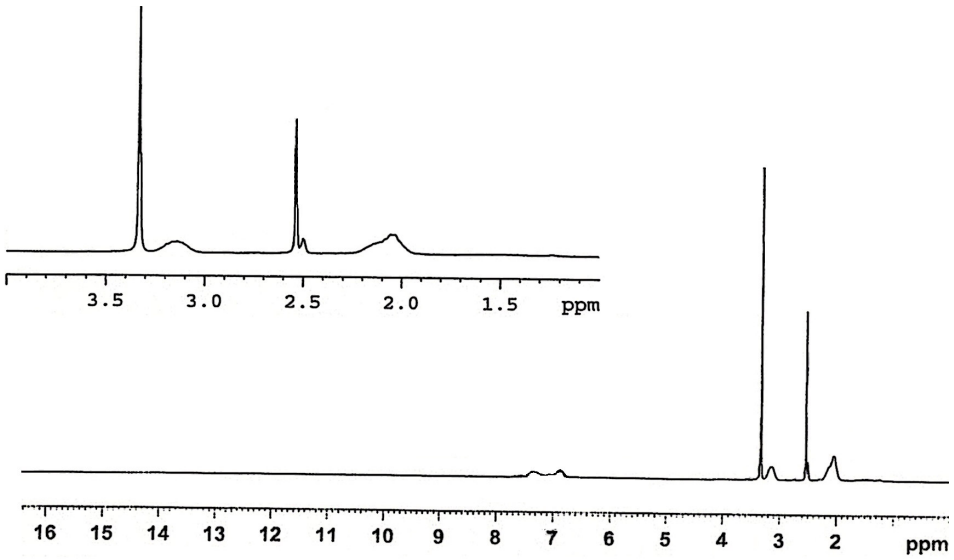
Şekil 4.9. PAAm-*b*-PMMA'nın ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6 içinde)

Poliakrilamid-poliakrilonitril blok kopolimerinin (PAAm-*b*-PAN) FT-IR spektrumu KBr penceresi ile alınmıştır. Bu maddenin FT-IR spektrumunda şekil 4.10.'da verilen yapıyı destekleyen titreşim bantları vardır. Poliakrilamitte bulunan karakteristik olarak 1. amit bandı -C=O gerilmesinden kaynaklanan band 1673 cm^{-1}'de, poliakrionitrilde bulunan -CN grubundan kaynaklanan zayıf keskin pik 2243 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Ayrıca -NH gerilmesi yayvan bir bant halinde 3428 cm^{-1}'de, 2939 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilmesi gözlenmiştir.



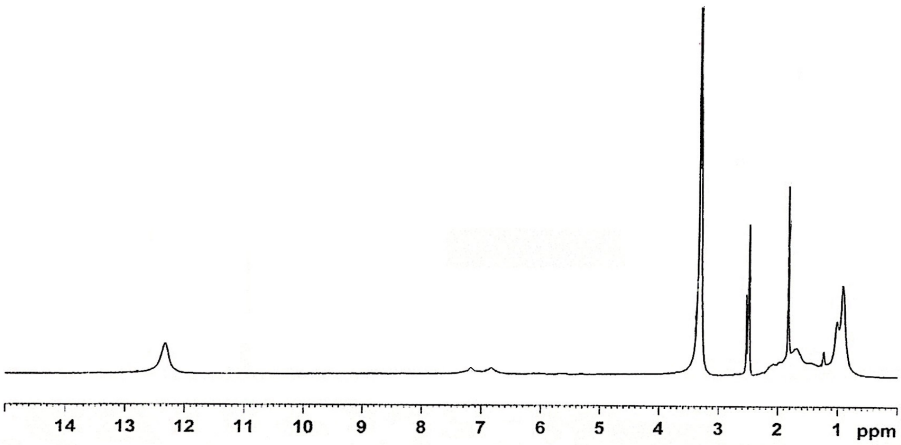
Şekil 4.10. PAAm-*b*-PAN'ın FT-IR spektrumu

PAAm-*b*-PAN ^{1}H-NMR spektrumu DMSO-d_6'da alındı. Şekil 4.11.'de hem PAAm'den hem de PAN'dan gelen sinyaller rahatlıkla görülebilmektedir. PAAm' den gelen belirgin -N**H$_2$** protonları 6.7-7.4 ppm'de, PAN'dan gelen belirgin -C**H**CN protonları da 3.06-3.28 ppm'de çıkmıştır.



Şekil 4.11. PAAm-*b*-PAN'ın ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6 içinde)

Poliakrilamid makrofotobaşlatıcısı ayrıca polimetakrilik asit monomeri ile de blok kopolimerleştirildi. PAAm-*b*-PMAA'nin şekil 4.12.'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde PAAm'den gelen belirgin -N**H$_2$** protonları 6.7-7.4 ppm'de, PMAA'den gelen belirgin -COO**H** protonları da 12.3 ppm'de çıkmış olduğu rahatlıkla görülebilmektedir.



Şekil 4.12. PAAm-*b*-PMAA'nın ^{1}H-NMR spektrumu (DMSO-d_6 içinde)

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Fotopolimerizasyon bilimi yaygın kullanımından dolayı artarak merak konusu olmaktadır. Değişik fotobaşlatıcı moleküllerin fotokimyasal çalışmaları ve sentezi ile ilgili olarak literatürde birçok çalışma bulmak mümkündür. Fotobaşlatıcı sistemleri içerisinde makrofotobaşlatıcılar yüksek performans ve düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar ile karşılaştırıldığında iyi uyumluluk, düşük göçme ve düşük uçuculuk gibi bazı avantajlara sahiptir.

Zincirinde fotoaktif gruplar içeren makrotofotobaşlatıcılar şimdiye kadar çokça sentezlendi ve onların fotokimyasal kullanımı, uygulamaları yaygın bir şekilde incelenmiştir. Redoks başlatıcı sistemi ile elde edilen zincir ortasında fotoya duyarlı grubu bulunan makrofotobaşlacılar, farklı kimyasal doğaya sahip monomerlerin varlığında ışık muamelesi ile blok kopolimer eldesi mümkündür.

Bu çalışmada zincir ortası fotoaktif poliakrilamidin sentezi karakterizasyonu ve blok kopolimer eldesinde kullanılması detaylı bir şekilde verilmiştir.

Kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlara bakıldığında Ce(IV) – HE-HMPP redoks çifti ile başlatılan akrilamid polimerizasyonunda sonlanmanın lineer olduğu görülmektedir. Spektroskopik ve fotodegradasyon çalışmaları bize zincir ortasında istenilen fotoaktif grubu bulunduran poliakrilamid makrofotobaşlatıcısının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. Bu ön çalışmalardan, serik iyon-fotobaşlatıcı redoks sistemi ile fotobaşlatıcı fonksiyonuna sahip suda çözünebilen polimerler sentezlemenin mümkün olduğu anlaşılmaktadır. Sentezlenen böylesi makrofotobaşlatıcılar blok kopolimer eldesinde kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen poliakrilamid makrofotobaşlatıcısı bir ön polimer olarak kullanılmış ve metil metakrilat (MMA), akrilonitril (AN) ve metakrilik asit (MAA) monomerleri varlığında fotokimyasal başlatılmış serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerler sentezlenmiştir. Çalışmada elde edilen tüm maddelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon sonucunda istenilen maddelerin sentezlenmiş olduğu açıkça görülmektedir.

KAYNAKLAR

ALLEN, N.S. and RABEK, J.F., 1985. New Trends in the Photochemistry of Polymers, Elsevier Applied Science Publishers, London.

ANDRZEJ, W., 1999. Polymerization of acrylamide in aqeous medium initiated by a redox system of 4-carboxybenzophenone and sulfur-containing amino acids. Polymer 40: 3247-3249.

ANGIOLINI, L., CARETTI, D., SALATELLI, E., 2000. Macromol. Chem. Phys. 201: 2646.

ARSU N., 2006. Radicalıc Photoınıtıators ın uv-curıng. Invited Review Paper.Yıldız technical University.Journal of engineering and natural sciences 2006/1.

BANDRUP, J., and IMMERGUT, E. H., 1975. Polymer Handbook, Second Edn., Wiley, New York.

BILLMAYER, F. W., 1984. Textbook of Polymer Science, John Wiley & Sons Inc.

ARSLAN, H., and HAZER, B., 1999. Ceric ion initiation of methyl methacrylate using polytetrahydrofuran diol and polycaprolactone diol. European Polymer Journal, 35: 1451-1455.

CARLINI, C., and ANGIOLINI, L., 1995. Polymers as Free Radicals Photoinitiators. Adv. Polym. Sci., 123: 127-214.

CHELLINI, E., GALLI, G. and ANGELONI, A.S., 1994. Trends Polym. Sci., 2, 244.

CİN, C., 1991. Seryum(IV)-Poliaminokarboksilli Asit Redoks Başlatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

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.

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.

COWIE, J.M.G., 1973. Chemistry and Physics of Modern Materials, Billing and Sons Ltd.

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(ε-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 Photoiniators 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(ε-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.

DEĞİRMENCİ, M., ve YAĞCI, Y., 2004. ATRP yöntemi ile tasarlanmış polistiren makrofotobaşlatıcıların sentezi. itüdergisi/*c* fen bilimleri, 2(1); 37-46.

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.

ENTRY, J.A., SOJKA, R.E., VERWEY, S.A., and ROSS, C.W., Polyacrylamide Removes Microorganisms and Nutrients from Surface Water, Northwest Irrigation & Soils Research Lab, Kimberly, ID.

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., ERIM, 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.

ERIM, 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 Builetin, 27: 361-366.

HERMAN F.M., NORMAN G.G., and NORBERT, M.B.,1969. Encylopedia of Polymer Science and Technology Vol I, 110-111, 177-189.

http://genchem.chem.wisc.edu/demonstrations/Gen_Chem_Pages/22organicpage/superabsorbent_poly(acryla.htm

http://pslc.ws/macrog/kidsmac/kfloor2.htm

http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html

MATYJASZEWSKI, K., 1998. Controlled Radical Polymerization, Vol. 685, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC.

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.

MISHRA, M.K., YAĞCİ, Y., 1998. Handbook of radical vinyl polymerization, Marcel Dekker, New York, Pp., 181-201.

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.

ODIAN, G., 1981. Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Press.

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.

SAÇAK, M. 2004. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.

SAHA, S.K., and CHAUDHURİ, A.K., 1972. Polymerization of Acrylonitrile by Ceric Ion in Presence of Various Substitued Amines. J. Polym. Sci., A, 1:797.

SARAC, A.S., 1999. Redox Polymerization, Progress in Polymer Science 24: 1149-1204.

SERHATLI, E., 1990. Polymerization of Acrylamide Initiated by the Redox System Ce(IV)-4,4'-azobis (4-cyano pentanol), Istanbul Technıcal University M. Sc. Thesis.

SMİTH, G.F., 1942. Gerate Oxiditmetry, G. Frederic Smith, Chemical Co., Columbus, Ohio.

TARAKÇI, Ş., 1992. Redoks Yöntemi ile Dietil Malonat ve L-aspartik Asidin Akrilamid ile Polimerizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

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., 1994. Aqueous Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Redox Pair: Ce(IV)-Azo Compounds with Methylol Functional Groups and Synthesis of Copolymers. Journal of Aaplied Polymer Science, 54, 1491-1497.

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.

TUTER, M., and ERCIYES, T., 1994. Polyacrylamides Obtained by Redox Polymerization as Flocculants: The Effect of the polymer Structure on Flocculating Properties. Tr. J. Of Chemistry 18: 116-119.

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.

WIBERG, K.B.,1965. Oxidation in Organic Chemistry, Part A, Akadamic Press, New York.

YAGCI, C., and YILDIZ, U., 2005. Redox polymerization of methyl methacrylate with allyl alcohol 1,2-butoxylate-block-ethoxylate initiated by Ce(IV)/HNO3 redox system. European Polymer Journal, 41(1): 177-184.

YAGCI, Y., and MISHRA, MK., 1994. In: MISHRA MK, editor. Macromolecular design: concept and practice. New York: Polymer Frontiers International, Inc., chap. 10.

YAGCI, Y., and MISHRA, MK., 1996. In: Salamon, JC., editor. The Encyclopaedia Polymeric Materials. Boca Raton, FL: CRC Press.

YAGCI, Y., and REETZ, I., 1997. In: Cheremisinoff NP, editor. Handbook of Engineering Polymeric Materials. New York: Marcel Dekker, Pp., 735–753.

YAGCI, Y., ve SCHNABEL, W., 1990. Light-Induced synthesis of block and graft-copolymers, *Progress in Polymer Science,* 15, 4, 551-601.

YAGCI, Y., 1995. Macrophotoinitiators in Mishra, M.K., Nuyken, O., Kobayashi, S., Yagci, Y. eds, *Macromolecular Engineering: Recent aspect*, 151-161, Plenum Press, New York, USA

YAGCI, Y., 2000. Photoinitiating systems and tehir use in polymer synthesis, *Macromolecular Symposia*, 161**,** 19-35.

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.

www.grc.nasa.gov/WWW/RT/2004/RS/RS05L-lerch2.html

www.kimyaevi.com

www.nwisrl.ars.usda.gov/posters/Entry/ASA2002/PAMRemovesMicrobes.htm

www.plastiquarian.com/images/acrypics/obj20.jpg

www.TurkStudent.net

www.turkcadcam.net/rapor/otoinsa/fotopolimer.html

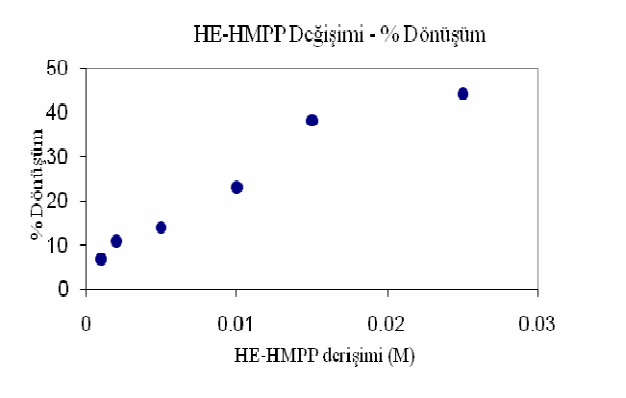
www2.ogu.edu.tr/~vbutun/VBpapers/Bitirme/KOPOL.pdf

ÖZGEÇMİŞ

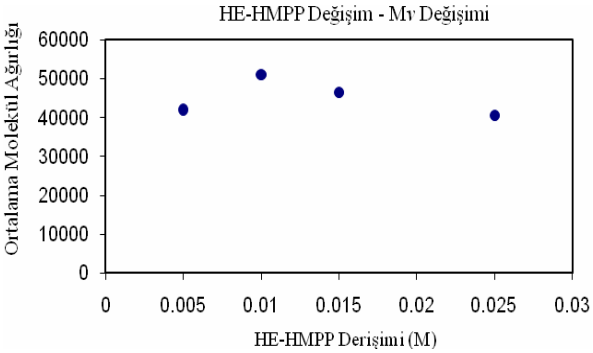
1980 yılında Şanlıurfa'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Şanlıurfa'da tamamladıktan sonra 2003 yılında Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'ndan Birleştirilmiş Lisans artı Tezsiz Yüksek Lisans Programından başarı ile mezun oldu. 2004 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı. 2005 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak hizmet vermeye başladı. 2007 Eylül ayında Besni Anadolu Ticaret ve Ticaret Meslek Lisesine kimya öğretmeni olarak atandı.

EK 1

HE-HMPP konsantrasyonu değişiminde, PAAm'nin ortalama molekül ağırlığındaki değişim ve monomerin % dönüşümü aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.

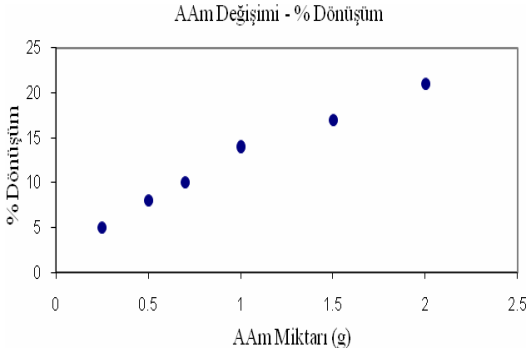


Ek Şekil 1. [HE-HMPP] ile % dönüşüm grafiği

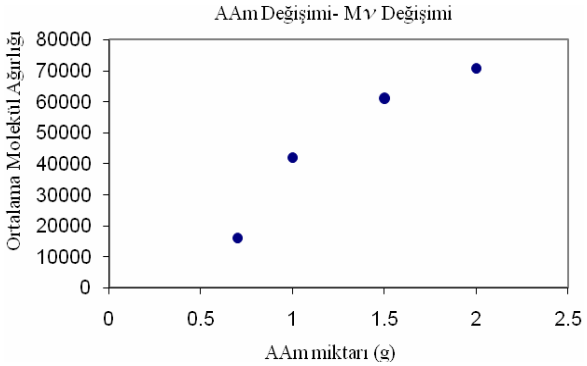


Ek Şekil 2. [HE-HMPP] ile M_v değişim grafiği

Akrilamid polimerizasyonunda monomer derişimi, % dönüşüm ve PAAm'nin ortalama molekül ağırlığı değişim grafikleri aşağıda verilmiştir.

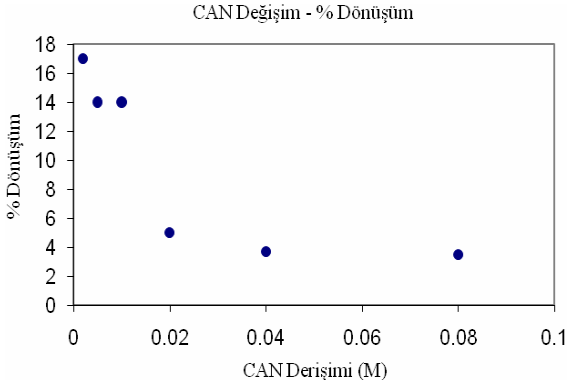


Ek Şekil 3. Monomer derişimi ve % dönüşüm grafiği



Ek Şekil 4. Monomer derişimi ve M_v değişim grafiği

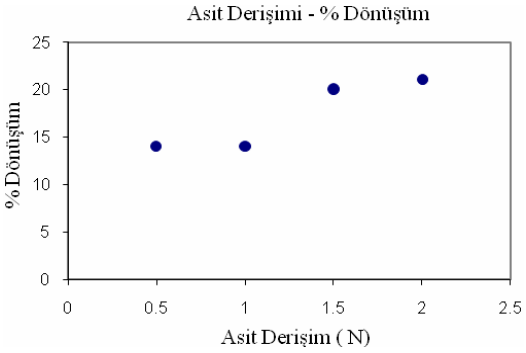
Amonyum Ce(IV) nitrat konsantrasyonu değişiminin monomerin % dönüşüme etkisi şekil ek 5.'de verilmiştir.



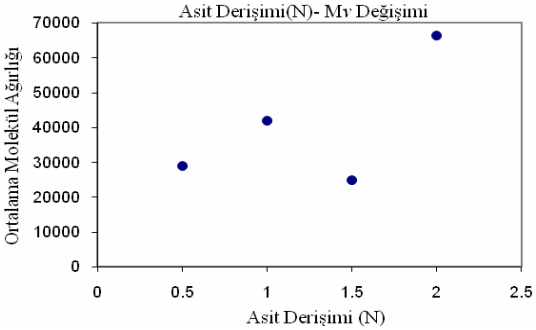
Ek Şekil 5. CAN konsantrasyonu ve % dönüşüm grafiği

EK 2

Asit derişimi değişimi monomerin % dönüşümüne ve PAAm'nin ortalama molekül ağırlığına etkisi aşağıdaki grafiklerde ve ek çizelge 1.'de verilmiştir.



Ek Şekil 6. Asit derişiminin % dönüşüme etkisi grafiği

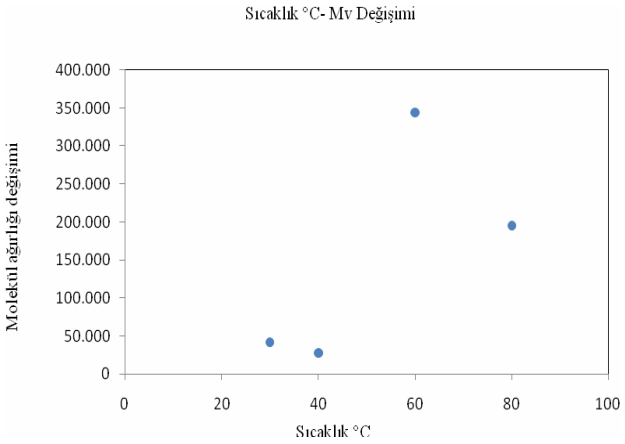


Ek Şekil 7. Asit derişiminin M_v'ye etkisi

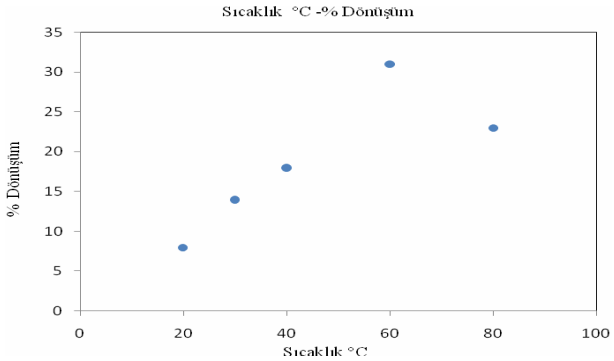
Ek Çizelge 1. Asit derişiminin etkisi

No	HNO_3 çözeltisi derişimi (N)	[HE-HMPP] (mol L^{-1})	[AAm] (mol L^{-1})	[Ce(IV)] (mol L^{-1})	% Dönüşüm	M_v (g mol^{-1})	[η] (dL g^{-1})
19	0.5	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	14	28 800	0.5963
20	1	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	14	41 900	0.7406
21	1.5	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	20	24 800	0.5411
22	2	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	21	66 350	1.015

Diğer parametreler sabit olduğunda sıcaklık ile PAAm'nin ortalama molekül ağırlığı ve monomerin % dönüşüm grafikleri ek şekil 8., ek şekil 9. ve ek çizelge 2'de verilmiştir.



Ek Şekil 8. Sıcaklığın M_v'ye etkisi grafiği



Ek Şekil 9. Sıcaklığın % dönüşümüne etkisi grafiği

Ek Çizelge 2. Sıcaklık değişimi etkisi

No	Sıcaklık (^oC)	[HE-HMPP] (mol L^{-1})	[AAm] (mol L^{-1})	[Ce(IV)] (mol L^{-1})	% Dönüşüm	M_v (g mol^{-1})	[η] (dL g^{-1})
23	20	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	8	-	-
24	30	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	14	41 900	0.7406
25	40	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	18	28 100	0.5870
26	60	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	31	343 300	3.0623
27	80	$5x10^{-3}$	2.816	$5x10^{-3}$	23	194 800	2.1068

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 aşı 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 mekanizmaların 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 suda çözünebilir zincir ortasında fotoaktif grup bulunan poliakrilamid (PAAm) makrofotobaşlatıcısını redoks polimerizasyon yöntemi ile sentezlemek ve sentezlenen bu ön polimerin metil metakrilat (MMA), akrilonitril (AN) ve metakrilik asit (MAA) 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 suda çözünebilir bir makrofotobaşlatıcı olan poliakrilamid sentezlendi. Çalışma sonucunda elde edilen maddelerin karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H-NMR, Spektrofolorofotometre ve UV-Vis teknikleri ile yapıldı. Polimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları suda, 30 ^{o}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 poliakrilamid makrofotobaşaltıcısı ön polimer olarak kullanıldı. Bu makrofotobaşlatıcının fotolizi fotoreaktörde λ>300 nm'de yapıldı. Aydınlatma sonucu elde edilen her iki poliakrilamid radikalinin ortamda bulunan serbest radikalik yolla polimerleşebilir monomerler ile etkileştirilmesinden farklı blok kopolimerler sentezlendi. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu FT-IR ve ^{1}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 tempratures. 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 deferent chemical structure can be polymerized to yield block copolymers with novel properties.

The aim of this study is to synthesis a novel mid-chain macrophotoinitiator of polyacrylamide (PAAm) and uses it as a prepolymer for block copolymer synthesis by using methyl methacrylate (MMA), acrylonitrile (AN) and methacrylic acid (MAA) monomers via photo initiated free radical polymerization method.

In the first step of this study, water soluble macrophotoinitiator of polyacrylamide (PAAm) 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, ^{1}H-NMR, spectrofluorophotometer and UV-vis techniques. Molecular weights of polymers were determined from the solution viscosities at 30 ^{o}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 polyacrylamide was used as prepolymer. The photolysis of this macrophotoinitiator was carried out in the photoreactor at λ>300 nm. In the presence of free radical polymerizable monomers both PAAm 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}H-NMR techniques.