

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TETRAHİDROFURFURİL METAKRİLAT VE ALLİL METAKRİLATIN
İZOPROPİL ALKOL-Ce(IV) REDOKS SİSTEMİNDE KOPOLİMERLEŞMESİ

EMBİYE BASAN

MART 2013

Kimya Anabilim Dalında Embiye BASAN tarafından hazırlanan
“TETRAHİDROFURFURİL METAKRİLAT VE ALLİL METAKRİLATIN
İZOPROPİL ALKOL-Ce(IV) REDOKS SİSTEMİNDE KOPOLİMERLEŞMESİ”
adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Muzaffer CAN
Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Üye: Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hakan ÇİFTÇİ

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek
Lisans derecesini onaylamıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

TETRAHİDROFURFURİL METAKRİLAT VE ALLİL METAKRİLATIN İZOPROPİL ALKOL-Ce(IV) REDOKS SİSTEMİNDE KOPOLİMERLEŞMESİ

BASAN, Embiye

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

Mart 2013, 67 sayfa

Allilmetakrilat (AMA) ve tetrahidrofurfuril metakrilat (THFMA) izopropil alkol (İPA), varlığında Ce(IV) iyonu ile farklı deneysel koşullar altında elektrokimyasal ve kimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen beyaz renkli katı kopolimer, poli(AMA-ko-THFMA), yaygın organik çözücülerde çözünmemiştir. Elektrokimyasal polimerleşmenin yüzde dönüşüm değerlerinin kimyasal polimerleşmeye göre daha yüksek değildir. Kimyasal yöntemle elde edilen kopolimerdeki komonomerlerin reaktivite oranları FTIR ile AMA için 0.05, THFMA için 0.66 olarak bulunmuştur. Bu verilerden kopolimerin ardışık kopolimer olabileceği sonucuna varılmıştır. Kopolimerlerin farklı koşullarda elde edilen örneklerinin yapı analizleri FTIR, ¹³C-NMR ile, termal özellikleri ise TGA ve DSC ile yapılmış, kopolimerlerin görüntüleri SEM ile alınmıştır. Yapılan analizler, kopolimerleşmenin ortamdaki başlatıcı ile indirgenme yükseltgenme tepkimeleri sonucunda radikal olarak başladığı, komonomerlerdeki vinilik bağın açılmasıyla ilerlediği, AMA'daki allilik, THFMA'daki halkalı yapının açılarak polimerleşmeye katılmadığını göstermiştir. TGA iki basamaklı bozunma göstermiştir. DSC analizi sonucu camsı geçiş sıcaklığı 155⁰C civarındadır. SEM görüntülerinden, kopolimerlerin rastgele kümelenmediği, birbiri üzerine yığıldığı ve yapının içinde küçük gözenek bulunduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Allil Metakrilat, Tetrahidrofurfuril Metakrilat, Redoks
Polimerleşme, Ce(IV) ile Başlama, Elektrokimyasal Başlama,
Kimyasal Başlama, Kopolimer, Reaktivlik Oranları

ABSTRACT

COPOLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURFURYL METHACRYLATE AND ALLYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF ISOPROPYL ALCOHOL–Ce(IV) REDOX SYSTEM

BASAN, Embiye

KırıkkaleUniversity

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

March 2013, 67 pages

Allyl methacrylate (AMA), Tetrahydrofurfuryl methacrylate (THFMA) was polymerized chemically and electrochemically in the presence of isopropyl alcohol (IPA) and Ce(IV) ion under different experimental conditions. Polymers obtained which are solid and white, poly(AMA-co-THFMA), have not been dissolved in common organic solvents. Percent conversions of polymers obtained by electrochemical polymerization are not higher than the polymers obtained by chemical polymerization. The reactivity ratio of AMA is 0.05 and THFMA is 0.66 obtained with FTIR by the chemically method. From these data we concluded the alternating type of copolymer. The structural analysis of copolymers of poly(AMA-co-THFMA) were done by FTIR, ¹³C-NMR, thermal properties by TGA and DSC and the pictures were taken by SEM. Depending on the analysis, it was found that the polymerization initiated by the radical initiator produced by redox initiation in the medium, proceeded by opening of vinylic bond on both comonomers not opening of allylic group on AMA and cyclic group on THFMA. TGA analysis showed twostage degradation. The study of DSC showed that the temperature of glass transition (T_g) was about 155⁰C. SEM pictures showed that copolymers were randomly accumulated, concentrated on each other and had small pores in this structure.

Key words: Allyl Methacrylate, Tetrahydrofurfuryl Methacrylate, Redox
Polymerization, Initiation by Ce(IV), Electrochemical Initiation,
Chemical Initiation, Copolymer, Reactivity Ratios

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımcı esirgemeyen ve biz genç araştırmacılara büyük destek olan, bilimsel deney imkanlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren, tez yöneticisi hocam, Sayın Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ' ye çalışmalarım süresince benden hiçbir yardımını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma ve tez çalışman süresince büyük fedakarlıklarla her zaman yanımda olan arkadaşım Bilge GÜLER' e teşekkürü bir borç bilirim.

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

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Kopolimer	1
1.1.1. Kopolimer Çeşitleri	1
1.1.2. Kopolimerleşme Denklemi	2
1.1.3. Monomer Reaktivlik Oranları	4
1.1.4. İdeal Kopolimerleşme	4
1.1.5. Ardışık Kopolimerleşme	5
1.1.6. Blok Kopolimerleşme	5
1.1.7. Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması	6
1.2. Monomerler	7
1.2.1. Allil Metakrilat	7
1.2.2. Tetrahidrofurfuril Metakrilat.....	8
1.3. Vinil Polimerleşmesi	9
1.4. Allil Polimerleşmesi.....	10
1.5. Redoks Polimerleşmesi	10
1.5.1. Seryum(IV) ile Başlama	12
1.5.2. Elektrokimyasal Seryum(IV)	14

1.6. Çalışmanın Amacı.....	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM	17
2.1. Kimyasallar	17
2.1.1. Monomerler	17
2.1.2. Çözücüler	17
2.1.3. Başlatıcı (Ce (IV))	17
2.1.4. Elektrolit	17
2.2. Elektroliz Hücresi	18
2.3. FTIR Ölçümleri	18
2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	18
2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	18
2.6. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM).....	19
2.7. ¹³ C-NMR Çalışması	19
2.8. Polimerleşme	19
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	21
3.1. Elektrokimyasal Polimerleşme	21
3.1.1. Elektrokimyasal Polimerleşmede % Dönüşümü Etkileyen Faktörler	21
3.1.1.1. İPA Derişiminin Etkisi	22
3.1.1.2. Başlatıcı Derişiminin Etkisi	23
3.1.1.3. H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	25
3.1.1.4. Gerilim Şiddetinin Etkisi.....	26
3.1.1.5. Kopolimerleşmeye Sürenin Etkisi	27
3.1.1.6. Sıcaklığın Etkisi	29

3.2. Kimyasal Polimerleşme	30
3.2.1. İPA Derişiminin Etkisi	31
3.2.2. Başlatıcı Derişiminin Etkisi	33
3.2.3. Sürenin Etkisi	34
3.2.4. Sıcaklığın Etkisi	36
3.2.5. Monomer Derişimlerinin Etkisi	37
3.3. FTIR Analizi	38
3.4. Monomer Reaktiflik Oranları	44
3.5. ¹³ C-NMR Çalışması	47
3.6. TGA Analizi	52
3.7. DSC Analizi	56
3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (SEM)	59
4. SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
1.1. AMA' nın Fiziksel Özellikleri.....	8
1.2. THFMA 'nın Fiziksel Özellikleri	9
3.1. Kopolimerin % Dönüşümüne Çözücü İçerisindeki İPA Derişiminin Etkisi	22
3.2. Başlatıcı Derişiminin Etkisi, Katot ve Anot Çözeltileri.....	23
3.3. Başlatıcı Derişiminin % Dönüşümüne Etkisi	24
3.4. Kopolimer % Dönüşümüne H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	25
3.5. Kopolimer % Dönüşümüne Gerilimin Etkisi	26
3.6. Polimerleşme Süresinin Etkisi, Anot ve Katot Çözeltileri	28
3.7. Kopolimerin % Dönüşümüne Sürenin Etkisi	28
3.8. Kopolimerin % Dönüşümüne Sıcaklığın Etkisi	29
3.9. Kopolimerin % Dönüşümüne İPA Yüzdesinin Etkisi	32
3.10. (a) Elektrokimyasal Polimerleşme Sonucu Elde Edilen % Dönüşüm (b) Kimyasal Polimerleşme Sonucu Elde Edilen % Dönüşüm Değerleri.....	33
3.11. Kopolimerin % Dönüşümüne Sürenin Etkisi	35
3.12. Kimyasal Yöntemle Elde Edilen Kopolimerin % Dönüşümüne Sıcaklığın Etkisi	36
3.13. Polimerin % Dönüşümüne Monomerlerin Etkisi.....	38
3.14. Başlangıç Çözeltileri ve Kopolimer İçindeki AMA (M ₁ , m ₁) ve THFMA (M ₂ , m ₂) Mol Kesirleri	45
3.15. AMA/THFMA Kopolimeri İçin Hesaplanan F-R, K-T Parametreleri	45
3.16. AMA'nın ¹³ C-NMR Pikleri	48
3.17. THFMA'nın ¹³ C-NMR Pikleri	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
1.1. Ce(IV) ile Elektrokimyasal Başlama	14
3.1. Kopolimerin % Dönüşümüne Çözücü İçerisindeki İPA Derişiminin Etkisi	22
3.2. Başlatıcı Derişiminin % Dönüşüme Etkisi	24
3.3. H ₂ SO ₄ Derişiminin % Dönüşüme Etkisi	25
3.4. Kopolimer % Dönüşümüne Gerilim Etkisi	27
3.5. Kopolimerin % Dönüşümüne Sürenin Etkisi	28
3.6. Kopolimerin % Dönüşümüne Sıcaklığın Etkisi.....	30
3.7. Elektrokimyasal (a), Kimyasal (b) Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin % Dönüşümüne İPA Derişiminin Etkisi.....	32
3.8. Başlatıcı Derişiminin % Dönüşüme Etkisi, (a) Elektrokimyasal, (b) Kimyasal Başlama	34
3.9. (a) Kimyasal Polimerleşme Sonucu Elde Edilen % Dönüşüm (b) 2,5V Gerilim Uygulanarak Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Polimerleşme Sonucu Elde Edilen % Dönüşüm Değerleri	35
3.10. Sıcaklığın % Dönüşüme Etkisi	37
3.11. Monomerlerin % Dönüşüme Etkisi.....	38
3.12. AMA' nın FTIR Spektrumu	39
3.13. THFMA' nın FTIR Spektrumu.....	40
3.14. Deney 1 de Elde Edilen Kopolimerin FTIR Spektrumu (komonomerlerinderişimi: 4.138 x10 ⁻³ M AMA– 11.02 x10 ⁻³ MTHFMA)	41
3.15. Deney 2 de Elde Edilen Kopolimerin FTIR Spektrumu (komonomerlerinderişimi: 8.277 x10 ⁻³ M AMA – 11.02 x10 ⁻³ M THFMA)	42
3.16. Deney 3 de Elde Edilen Kopolimerin FTIR Spektrumu (komonomerlerin derişimi: 8.277 x10 ⁻³ M AMA – 5.511 x10 ⁻³ MTHFMA)	42
3.17. Deney 4 de Elde Edilen Kopolimerin FTIR Spektrumu (komonomerlerin derişimi:16.554 x10 ⁻³ M AMA – 5.511 x10 ⁻³ MTHFMA)	43

3.18. Deneý 5 de Elde Edilen Kopolimerin FTIR Spektrumu (komonomerlerin deriřimi: 16.55×10^{-3} M AMA – 2.755×10^{-3} M THFMA)	43
3.19. G - F Grafiği (F-R eşitliği)	46
3.20. η - ξ Grafiği (K-T eşitliği)	46
3.21. Kopolimerleşme Sonunda Elde Edilen Ardışık Kopolimerin Yapısı	47
3.22. Monomer (AMA) ^{13}C -NMR Spektrumu	48
3.23. Monomer (THFMA) ^{13}C -NMR Spektrumu	49
3.24. 1 Nolu Örneğ (AMA'nın mol kesri: 0.247, 2.5×10^{-3} M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.4 M H_2SO_4 , %50 İPA (V/V), 4 saat, 25^0 C)	50
3.25. 2 Nolu Örneğ (AMA'nın mol kesri: 0.396, 2.5×10^{-3} M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.4 M H_2SO_4 , %50 İPA (V/V), 4 saat, 25^0 C)	51
3.26. 4 Nolu Örneğ (AMA'nın mol kesri: 0.724, 2.5×10^{-3} M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.4 M H_2SO_4 , %50 İPA (V/V), 4 saat, 25^0 C)	51
3.27. 1 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin TGA Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.266).....	52
3.28. 2 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin TGA Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.334).....	53
3.29. 3 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin TGA Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.403).....	53
3.30. 4 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin TGA Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.480).....	54
3.31. 5 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin TGA Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.532).....	54
3.32. Kopolimerin Sıcaklıkla Birlikte Olası Bozunma Ürünleri	56
3.33. 4 Saat 25^0C 'daki 1 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.266)	57
3.34. 4 Saat 25^0C 'daki 2 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.334)	57
3.35. 4 Saat 25^0C 'daki 3 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.403)	58
3.36. 4 Saat 25^0C 'daki 4 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.480)	58

3.37. 4 Saat 25 ⁰ C'daki 5 Nolu Örneğin Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen Kopolimerin Termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.532)	59
3.38. 25 ⁰ C' da 4 Saat Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen 2 Nolu Örneğin 1500 Defa Büyütülmüş Taramalı Elektron Mikroskop Görüntüsü.....	60
3.39. 25 ⁰ C' da 4 Saat Kimyasal Polimerleşme ile Elde Edilen 2 Nolu Örneğin 2500 Defa Büyütülmüş Taramalı Elektron Mikroskop Görüntüsü.....	60
3.40. 25 ⁰ C' da 4 Saat Kimyasal Polimerleşme İle Elde Edilen 5 Nolu Örneğin 2500 Defa Büyütülmüş Taramalı Elektron Mikroskop Görüntüsü.....	61
3.41. 25 ⁰ C' da 4 Saat Kimyasal Polimerleşme İle Elde Edilen 5 Nolu Örneğin 5000 Defa Büyütülmüş Taramalı Elektron Mikroskop Görüntüsü.....	61

1. GİRİŞ

1.1. Kopolimer

Kopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer biriminin bulunduğu polimerdir. Monomerlerin birlikte polimerleşmesine ise kopolimerleşme tepkimesi denir. Kopolimer moleküllerinde, hatta tek bir kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Kopolimerler, iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp zincirlerinde farklı monomer birimlerinin kimyasal bağlarla bağlandığı yapılardır.

1.1.1. Kopolimer Çeşitleri

Kimyasal yapıları farklı M_1 ve M_2 gibi iki monomer, polimer zincirindeki diziliş biçimlerine bağlı olarak rastgele, ardışık ya da bir blok kopolimer verebilir.

$-M_1-M_2-M_2-M_1-M_1-M_1-M_2-M_1-$ rastgele kopolimer

$-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-$ ardışık kopolimer

$-M_1-M_1-M_1-M_1-M_2-M_2-M_2-M_2-$ blok kopolimer

Bir diğer kopolimer türü olan aşılı kopolimerlerde, bir polimerin ana zincirine kimyasal yapısı farklı başka zincirler bağlanmasıdır.

$-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-$ aşılı kopolimer

|
M₂
|
M₂
|
M₂

1.1.2. Kopolimerleşme Denklemi

Kopolimer tepkimelerinde, büyümekte olan kopolimer zincirlerinin kimyasal reaktifliği (bu zincir bir serbest radikal, bir karbonyum iyonu ya da bir karbaniyum olabilir) sadece zincirin ucundaki monomer birimlerine bağlıdır. Polimerleşme tepkimesine giren monomerleri M_1 ve M_2 ile gösterirsek, tepkime süresince ortamda büyümekte olan iki tür radikal $M_1\bullet$ ve $M_2\bullet$ bulunmalıdır. Bu radikallere yeni monomer moleküllerinin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğu kabul edilerek, ortamda 4 çeşit büyüme tepkimesi oluşabilir.

Tepkime	Hız	
$M_1\bullet + M_1 \rightarrow M_1\bullet$	$k_{11}[M_1\bullet] [M_1]$	(1.1)
$M_1\bullet + M_2 \rightarrow M_2\bullet$	$k_{12}[M_1\bullet] [M_2]$	(1.2)
$M_2\bullet + M_1 \rightarrow M_1\bullet$	$k_{21}[M_2\bullet] [M_1]$	(1.3)
$M_2\bullet + M_2 \rightarrow M_2\bullet$	$k_{22}[M_2\bullet] [M_2]$	(1.4)

Hız sabiti k_{11} ile verilen ilk tepkime, ucu M_1 monomerinden türemiş bir radikal olan zincirin M_1 monomerini katılmasını; k_{12} hız sabitiyle verilen ikinci tepkime, aynı zincirin diğer monomere (M_2) katılmasını gösterir. Benzer tanımlar M_2 monomerinin büyüme tepkimeleri için de geçerlidir.

Büyüme tepkimelerinden ikisi homopolimerizasyon tepkimesidir (birinci ve dördüncü tepkime). Bu tepkimeler radikal türlerinin sayısını ve bağlı oranlarını değiştirmez. Diğer tepkimelerde de (ikinci ve üçüncü tepkime) toplam radikal sayısı değişmez, ancak her bir aktif tür diğer monomeri kattığı için radikal türlerinin oranı değişir[1,2].

$M_1\bullet$ türündeki radikaller yukarıdaki dizide üçüncü tepkime ile (hız sabiti k_{21}) ve ayrıca başlama tepkimesi ile oluşur. İkinci tepkime ile (hız sabiti k_{12}) ve radikal sonlanma tepkimeleri ile yok olur. Kararlı halde bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olur. Zincirler uzun ise, kararlı hal koşulu;

$$k_{21}[M_2\bullet] [M_1] = k_{12}[M_1\bullet] [M_2] \quad (1.5)$$

bağıntısı ile verilir. Aynı denklem kararlı hal koşulunun $M_2\bullet$ radikallerine uygulanması ile de elde edilir. M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$-d[M_1] / dt = k_{11}[M_1\bullet] [M_1] + k_{21}[M_2\bullet] [M_1] \quad (1.6)$$

$$-d[M_2] / dt = k_{12}[M_1\bullet] [M_2] + k_{22}[M_2\bullet] [M_2] \quad (1.7)$$

yazılarak;

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2[M_2] + [M_1]} \quad (1.8)$$

bağıntısı elde edilir. Burada,

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{ve} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1.9)$$

eşitlikleri ile tanımlanan r_1 ve r_2 parametreleri monomer reaktivlik oranlarını belirtir. (1.8) eşitliği ile verilen denkleme kopolimerleşme denklemi ya da kopolimer bileşim denklemi denir. Kopolimerleşme denklemi derişim ifadeleri ile verilebileceği gibi mol kesirleri ile de verilebilir. f_1 ve f_2 sıvı fazdaki M_1 ve M_2 monomerlerinin mol kesirlerini, F_1 ve F_2 ise bu monomerlerin kopolimer içindeki mol kesirlerini ifade ederse;

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (1.10)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (1.11)$$

bağıntıları yazılır. Bu bağıntılar yardımı ile ;

$$F_1 = (r_1 f_2^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \quad (1.12)$$

eşitliği elde edilir. Bu bağıntıda kopolimer bileşimi, kopolimer içindeki M_1 monomerinin mol kesri cinsinden verildiğinden kopolimerleşme denkleminde çok daha kullanışlıdır.

1.1.3. Monomer Reaktiflik Oranları

Monomer reaktiflik oranlarını tanımlayan r_1 ve r_2 parametreleri, verilen bir radikalın kendi monomerini katma hızı sabitinin öbür monomeri katma hızı sabitine oranını gösterir. Bu nedenle $r_1 > 1$ ise, tepkime sırasında $M_1 \bullet$ radikalının M_1 monomerini tercih ettiğini, $r_1 < 1$ ise aynı radikalın M_2 monomerini tercih ettiğini gösterir.

Yukarıda verilen kopolimerleşme denkleminde (1.8) başlama ve sonlanma hız sabitleri bulunmadığından, kopolimerin bileşimi toplu tepkime hızına ve başlatıcı derişimine bağlı kalmaz. Birçok durumlarda, reaktiflik oranlarının sistemde bulunan önleyici, zincir transfercisi gibi maddelerden ya da çözücünden etkilenmediği görülür[1,3].

1.1.4. İdeal Kopolimerleşme

Bir kopolimerleşme sisteminde, büyümekte olan $M_1 \bullet$ ve $M_2 \bullet$ radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Bu durumun gerçekleşmesi için:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}, \quad r_1 = \frac{1}{r_2}, \quad r_1 r_2 = 1 \quad (1.13)$$

olmalıdır. Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun diğer grubu katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olmak üzere rastgele sıralanırlar.

Belirli bir monomer karışımı için, $r_1 > 1$ olduğunda kopolimer M_1 bakımından zengin, $r_1 < 1$ olduğunda ise daha fakirdir. Bu tür kopolimerleşmede, iki monomerin reaktivlikleri arasındaki fark büyüdükçe, her iki monomerden de önemli miktarda madde içeren kopolimerin sentezinin güçleşeceği görülmektedir.

1.1.5. Ardışık Kopolimerleşme

Büyümekte olan her radikal özellikle diğer monomer ile tepkime verme eğiliminde ise $r_1=r_2=0$ ($r_1.r_2=0$) yazılabilir. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirine girmesi, başlangıç bileşimine bağlı değildir. Bu durumda kopolimerleşme denklemi,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad (1.14)$$

bağıntısına indirgenir ve $F_1 = 0.5$ değerini alır.

Monomer karışımlarının çoğu ideal ve ardışık kopolimerleşme arasında değişen bir davranış gösterirler. Bir başka deyişle reaktivlik parametreleri arasındaki bağıntı $0 < r_1.r_2 < 1$ olur. $r_1.r_2$ çarpımı birden sıfıra doğru küçüldükçe ardışık kopolimer oluşturma eğilimi artar.

1.1.6. Blok Kopolimerleşme

r_1 ve r_2 reaktivlik parametrelerinin her ikisi de birden büyük ise ($r_1.r_2 > 1$) bir blok kopolimer oluşma eğilimi belirir. Kopolimer zincirinde her bir monomerden oluşan gruplar birbirlerine bağlanır. Blok kopolimer verme eğilimi sınırlı sayıdaki

kopolimerleşme sistemlerinde gözlenmiş olup koordinasyon katalizörleri ile başlatılan reaksiyonlarla elde edilir. r_1 ve r_2 'nin her ikisi de birden çok büyük değerler alır ise, her iki monomer, aynı zamanda, homopolimerler vererek polimerleşir[1].

1.1.7. Monomer Reaktiflik Oranlarının Bulunması

Reaktiflik parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenmesi için, monomerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları düşük dönüşümlerde (yaklaşık %5) kopolimerleştirilir. Bu koşullar altında elde edilen kopolimer örnekleri analiz edilir. Elementel analiz, reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçmeler, ultraviyole, infrared ve nükleer manyetik rezonans gibi spektroskopik yöntemler uygulanır[3,5].

Deneysel verilerden reaktiflik parametrelerinin elde edilmesinde çeşitli yollar izlenir: Birinci yöntemde, polimer-monomer bileşim eğrisini deneysel olarak elde ettikten sonra bu eğrinin hangi kurumsal eğri ile çakıştığını doğrudan doğruya bulmaya dayanır. Bileşim eğrisi r_1 ve r_2 değerlerindeki küçük değişmelerden pek fazla etkilenmediği için bu işlemle sağlıklı sonuçların elde edilmesi güçtür.

Bir başka yöntem, kopolimerleşme denkleminin reaktiflik oranlarından biri için çözümlenmesine dayanır:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left\{ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \cdot \left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) - 1 \right\} \quad (1.15)$$

Monomer karışımlarının ve elde edilen kopolimerin deneysel olarak bulunan bileşimleri bu denklemde yerine konular ve r_1 değerleri r_2 'ye karşı çizilir. Belirli bir komonomer karışımları için her deneyden bir doğru çizgi elde edilir. Çeşitli komonomer karışımları için elde edilen doğruların kesişme noktası r_1 ve r_2 'yi verir.

Deneysel hatalar nedeni ile bütün çizgiler aynı noktada kesişmeyebilir. Kesişme bölgesi, deneysel olarak bulunan bileşim verilerinin duyarlılığı üzerinde bilgi sağlar.

Üçüncü yöntemde ise eşitlik (1.12) de verilen $F_1 = (r_1 f_2^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2)$ denkleminin yeniden düzenlenmesiyle,

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1} = r_2 + \frac{f_1^2(F_1-1)}{(1-f_1)^2 F_1} r_1 \quad (1.16)$$

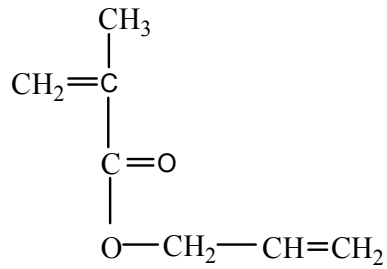
elde edilir. Bu bağıntı, eğimi r_1 ve kesim noktası r_2 olan bir doğrunun denklemidir. Her deney, bu doğru üzerinde bir nokta verir. Çizilen grafikten r_1 ve r_2 için en uygun değerler elde edilir.

1.2. Monomerler

Kopolimerleşme çalışmalarında metakrilat türü iki monomer kullanılmıştır.

1.2.1. Allil Metakrilat

Allil metakrilat, AMA($C_7H_{10}O_2$, MA: 126.129 g/mol), üzerinde vinilik ve allilik olmak üzere iki adet doymamış reaktif grup taşıyan difonksiyonel bir monomerdır.



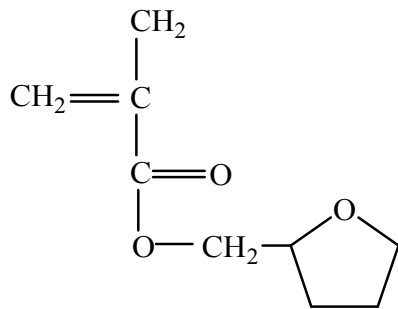
AMA renksiz, berrak, kendine özgü keskin bir kokusu olan zehirli ve alev alıcı bir kimyasaldır. Üreticisi tarafından raf ömrü sırasında güneş ışığından ya da ortam sıcaklığından etkilenip fotokimyasal ya da termal polimerleşmesini engellemek amacıyla şişe içerisine 50-185 ppm monoetil eter hidrokinon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

Çizelge 1.1. AMA' nın Fiziksel Özellikleri

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

1.2.2. TetrahidrofurfurilMetakrilat

Tetrahidrofurfuril metakrilat, THFMA ($C_9H_{14}O_3$, MA: 170.21 g/mol), düşük viskoziteli, üzerinde heterosiklik tetrahidrofuran halkası bulunan monofonksiyonel, polar monomerdır.



THFMA'da aynı AMA gibi renksiz, berrak, kendine özgü bir kokusu olan zehirli ve alev alıcı bir kimyasaldır. Üreticisi tarafından raf ömrü sırasında güneş ışığından ve

ortamın sıcaklığından etkilenip fotokimyasal ya da termal polimerleşmesini engellemek amacıyla şişe içerisine monoetil eter hidrokinon ilavesi yapılmıştır.

Çizelge 1.2. THFMA'nın Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değer
Normal Kaynama Noktası (°C)	178.0
Kırıcılık indisi (n_D^{20})	1.458
Yoğunluk, (20°C)	1.044 g/mL

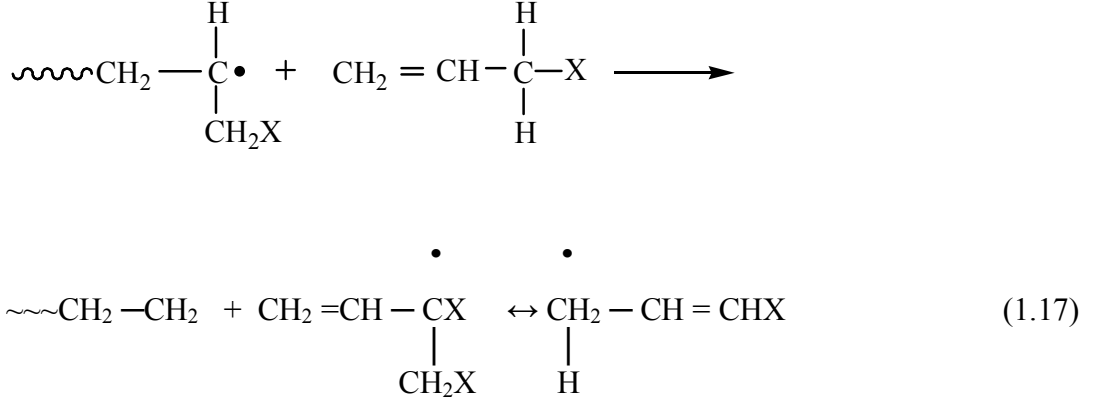
1.3. Vinil Polimerleşmesi

Vinil polimerleri, vinil monomerlerinden ($CH_2=CHX$) elde edilen polimerlerdir. Omurgalarındaki alken grubunun ($C=C$) uygun yöntemlerle açılarak uzatılmış zincir haline ($-C-C-C-C-C-C-$) gelmesiyle oluşurlar. Günlük kullanımdaki PVC, PS, PE, PMMA vb. gibi birçok plastik vinil monomerlerinden üretilen vinilik polimerlerdir.

Vinil tipindeki monomerlerin katılma polimerleşmeleri zincir tepkimeleri ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine dönüşmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcısı, bir iyon (anyon ya da katyon) olabileceği gibi, eşleşmemiş bir elektronu bulunan serbest radikal de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör ya da başlatıcı denilen ve uygun koşullarda kararsız olan maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, vinil monomerlerinin çift bağı ile tepkimeye girerek monomere katılır ve yeniden eşleşmemiş elektronu bulunan bir radikal üretir. Çok kısa bir süre içerisinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire aktarılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile tepkimeye girer ve polimer molekülü oluşur. Vinilik tipteki monomerlerin polimerleşme mekanizmaları farklı kaynaklarda çok detaylı bir şekilde verilmektedir[1,6,7].

1.4. Allil Polimerleşmesi

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



Tepkime ortamında oluşan allil radikalleri, rezonanstan dolayı oldukça kararlı bir radikal yapısı gösterdikleri için monomer katarak polimerleşmeye yol açamazlar. Dimoleküler birleşme ile aktifliklerini yitirirler. Bir anlamda parçalayıcı (degradatif) bir nitelik gösteren bu tür zincir transferi, normal büyüme tepkimesi ile yarışarak polimer zincirlerinin sadece birkaç monomer birimi yakalayıp sonlanmalarına yol açar. Buradaki olay, bilinen zincir transferlerinden farksızdır, ancak meydana gelen radikal yeterince aktif olmadığı için yeni bir zincir oluşumuna yol açmaz[8].

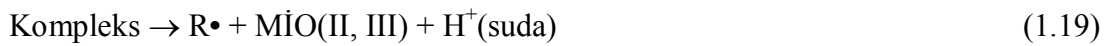
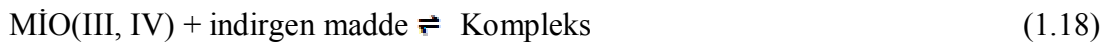
1.5. Redoks Polimerleşmesi

Bütün serbest radikal zincir tepkimelerinde, tepkimenin başlayabilmesi için ortamda üretilmiş serbest radikallere ihtiyaç vardır. Serbest radikaller genellikle ortama eklenen ve üretilmesi için ısı gerektiren kimyasalların bozunmasıyla üretilirken, bazı durumlarda ise çok daha etkili olarak daha yumuşak koşullarda redoks tepkimeleri ile üretilir. Radikalik zincir tepkimeleri; birincil radikalın oluşması ile ilgili olarak temeldeiki gruba ayrılır: i) enerji absorblanmasıyla (genelde 125-160 kJ/mol) kovalent bağlı bileşiğin homolitik bozunması ii) çiftleşmemiş elektronları bulunan iyon ya da atomlardan alıcı moleküle elektron transferi ve bağ açılması ile redoks

başlama. Bu tip başlamada; genellikle termal başlamaya (ihmal edilebilir başlama süresinden sonra) göre daha düşük aktivasyon enerjisi (40-80 kJ/mol) gereklidir[9,10]. Enerji absorblanmasıyla kovalent bağın homolitik açılması için kullanılacak kimyasallar genelde: oksijen-oksijen, oksijen-azot, kükürt-kükürt ya da azot-azot bağları olan ve genelde ısı ile kırılabilen bağları olan kimyasallardır. Ayrıca redoks başlamada, ortamda oluşabilecek yükseltgen ya da indirgen maddeler sayesinde polimerleşme başlayabilmekte ve ortamın koşullarına göre iyonik ya da radikalik olarak yürüyebilmektedir.

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

Redoks başlamada metal iyon oksitleyiciler ile gerçekleştirilen tepkimelerde ise kimyasal ya da ortamda elektrokimyasal olarak üretilen olmak üzere Mn(III), Mn(IV), Mn(VII), Ce(IV), Fe(II), Fe(III) ve Co(III) iyonları kullanılmaktadır. Bu tip oksitleyici metal iyonları çok sayıda indirgen maddenin varlığında (alkoller, tiyoller, ketonlar, aldehytler, asitler, aminler ve amitler gibi) tek elektron transfer tepkimesi ile serbest radikal oluşumuna sebep olmakta ve polimerleşmeyi başlatmaktadır. İndirgen maddenin varlığında metal iyon oksitleyiciler, (MİO), ile yapılan polimerleşme çalışmalarında genel mekanizma aşağıdaki gibi verilebilir:[11,12]



MİO: Metal iyon oksitleyici, Mn(III), Mn(IV), Mn(VII), Ce(IV), Fe(II), Fe(III) ve Co(III) gibi.

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

Metal iyon oksitleyicileri, değişik indirgen maddelerle farklı polimerleşme çalışmalarında kullanılmış ve indirgen maddeye bağlı olarak çiftlerin (MİO+indirgen) reaktifliklerinin farklı oldukları rapor edilmiştir. Örnek olarak verilirse; akrilonitrili polimerleştirmek için kullanılan Mn(III)- organik asit redoks sisteminde, reaktiflik sırası, sitrik asit > tartarik asit > askorbik asit > okzalik asit > süksinik asit > glutarik asit > adipik asit, şeklindedir. Metil metakrilat için kullanılan Mn(III)- alkol redoks sisteminde alkole bağlı reaktiflik sırası, 1-propanol > gliserin > etilenglikol > izobütil alkol > 1-bütanol > 1,2-propandiol > sikloheptanol > sikloheksanol > siklopentanol, şeklindedir[10].

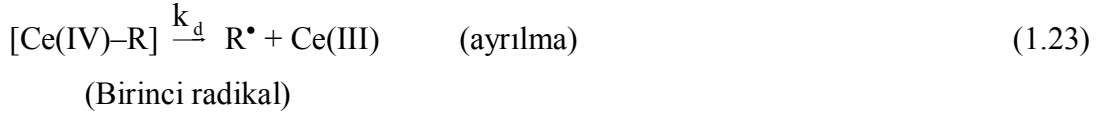
1.5.1. Seryum(IV) ile Başlama

Seryum(IV) iyonu, seryum(IV) amonyum nitrat (CAN), seryum(IV) amonyum sülfat (CAS), seryum(IV) sülfat (CS) ve seryum(IV) perklorat (CP) olarak birçok organik kimyasalın yükseltgenmesinde kullanılmıştır. Seryum(IV) iyonu ile birlikte kullanılan indirgenler genellikle alkoller, aldehitler, asit ve aminlerdir. Tepkimelerin ilk basamaklarında serik iyonu, çözelti içindeki sülfat, nitrat, hidroksil gibi anyonlarla kompleks oluşturmakta daha sonrada kompleksin bozunmasıyla ortamda radikaller meydana gelmektedir[13-17].

Seryum(IV) karboksilik asit[18,19], hidroksikarboksilik asit[19,20], aminoasit[20,21]ve poliaminokarboksilik asit[21,22] varlığında çalışılmıştır. Serbest radikallerin üretildiği, tepkime mekanizması aşağıda verilmiştir.



Kompleks



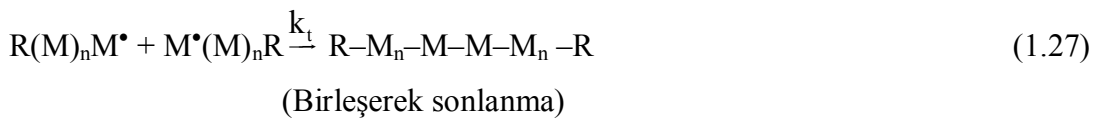
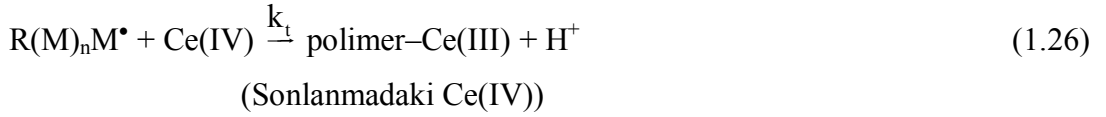
Başlama



Büyüme



Sonlanma



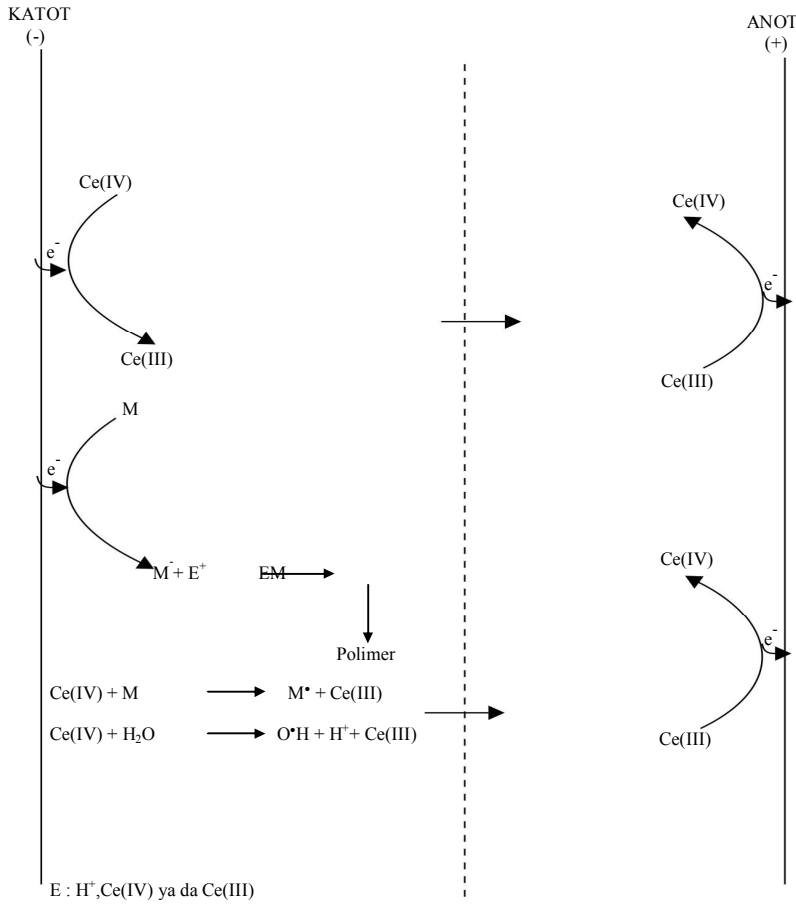
Ortamda bulunan ligandın (sülfat, nitrat anyonu gibi) derişiminin artması ise polimerleşme verimini aşağıda verilen tepkimelere göre azaltmaktadır. Aşağıdaki iyonların hepsi su içindedir[23,24].



1.5.2. Elektrokimyasal Seryum(IV)

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

Elektrokimyasal Ce(IV) ile başlama için elektrokimyasal polimerleşme mekanizması aşağıda verilmiştir[25].



Şekil 1.1. Ce(IV) ile elektrokimyasal başlama

Yukarıda verilen şemadan da görüldüğü üzere Ce(IV) iyonunun elektrokimyasal olarak üretildiği sistemlerde, katot yüzeyinde Ce(IV) iyonu Ce(III) iyonuna indirgenmekte, hücrenin taraflarını ayıran gözenekli camdan geçerek anot tarafına göç etmekte, anot yüzeyinde elektron kaybederek tekrar Ce(IV) iyonu haline yükseltgenmekte ve difüzyonla tekrar hücrenin katot tarafına geçmektedir. Polimerleşme, monomerin Ce(IV) iyonu ile tepkimesinden ya da Ce(IV) iyonu ile su arasındaki tepkime sonrasında ortaya çıkan hidroksil radikali ile monomer arasındaki tepkimeyle başlamakta ve ilerlemektedir. Ce(IV) iyonu elektrot yüzeyinde Ce(III) iyonuna indirgenip anota göçü sırasında elektrot yüzeyinden uzaklaştığından, yüzey polimerleşme sırasında temiz kalmakta dolayısıyla da bu tip polimerleşme yöntemi ile kısa sürede daha yüksek dönüşüm değerlerine ulaşılmaktadır. Katot yüzeyinde açığa çıkan hidronyum iyonu ise hidrojen gazı olarak yüzeyden ayrılmaktadır.



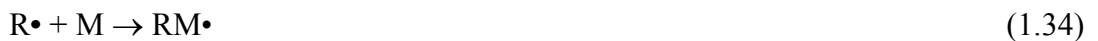
İndirgen olarak organik maddeler kullanıldığında ise, Ce(IV) iyonu daha başlarda kompleks oluşturmaktadır.



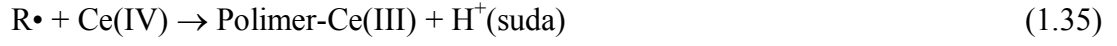
Daha sonra bu kompleks yapı ortama indirgen maddenin radikalini vermektedir. (Örneğin metil alkolün indirgen madde olarak kullanıldığı sistemlerde, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ ortama verilir.)



Polimerleşmenin ilerleme basamaklarında radikal yapı önüne monomer katarak büyümektedir.



Polimerleşme ilerlerken aynı zamanda ortamda Ce(IV) iyonu ile de tepkimeye girebilmekte ve polimerleşmenin durmasına sebep olabilmektedir[25-31].



1.6. Çalışmanın Amacı

Çalışmamızın amacı, metakrilat türünde iki monomeri (AMA ve THFMA), seryum iyonu ile sulu ortamlarda farklı deneysel koşullarda redoks sisteminde kimyasal ve elektrokimyasal olarak kopolimerleştirmek, ürünleri enstrumental yöntemler kullanarak karakterize etmek ve reaktivlik oranlarını hesaplayarak oluşan kopolimeri tanımlayabilmektir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

2.1.1. Monomerler

Allil metakrilat (AMA), Fluka firmasından, tetrahidrofurfuril metakrilat (THFMA) Aldrich Chemical firmasından temin edilmiştir. AMA ve THFMA vakum distilasyonu ile sırasıyla 76⁰C'da ve 70⁰C'da distile edilmiş, çalışmalar süresince buzdolabında alüminyum folyo ile sarılıp muhafaza edilmiştir.

2.1.2. Çözücüler

İzopropil alkol (İPA), Fluka firmasından temin edilmiş ve distile edilerek kullanılmıştır. H₂SO₄ Merck ürünüdür. Bunun yanında kopolimerleşme çalışmalarında kullanılan H₂O iki kez distile edilerek kullanılmıştır.

2.1.3. Başlatıcı (Ce(IV))

Kopolimerleşme çalışmaları sırasında başlatıcı olarak Ce(SO₄)₂.4H₂O kullanılmıştır. Merck firması ürünüdür ve alındığı şekilde kullanılmıştır.

2.1.4. Elektrolit

Kopolimerleşme çalışmalarında elektrolit olarak H₂SO₄ kullanılmıştır. Merck ürünüdür.

2.2. Elektroliz Hücresi

Kopolimerleşme çalışmaları sırasında kullanılan elektroliz hücresi anot ve katot bölümleri 2 numaralı gözenekli cam ile ayrılmış H tipi hücredir. Elektrokimyasal kopolimerleşme çalışmalarında elektrot olarak yüzey alanı 1cm^2 olan platin levha kullanılmıştır. Sabit gerilimde elektrolizler yapılmadan önce H tipi hücre içeriğiyle birlikte sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilmiş, termal dengeye ulaşması beklenmiş ve kopolimerleşme bu şekilde başlatılmıştır.

2.3. FTIR Ölçümleri

Allil metakrilat ve tetrahidrofurfuril metakrilatın farklı koşullardaki kopolimerleşmesiyle elde edilen örnekleri, KBr ile disk şeklinde pelet olarak hazırlanmıştır. Jasco, FT-IR-480 Plus modeli FT-IR spektrometresiyle FTIR spektrumları alınmıştır.

2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Allil metakrilat ve tetrahidrofurfuril metakrilatın kopolimerleşmesi sonucu değişik şartlarda elde edilmiş örneklerinin DSC termogramları, TA Q2000 ile alınmıştır. Termogramlar, 25°C – 400°C arasında ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ olacak şekilde inert atmosfer altında alınmıştır.

2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kopolimer örnekleri, TA Q500 marka cihazla 25 - 900°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde ve $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında ölçülerek analiz edilmiştir.

2.6. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Farklı koşullarda elde edilen kopolimer örnekleri altınla kaplanarak JSM 5600 30kV'luk Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile görüntülenmiştir.

2.7. ¹³C-NMR Çalışması

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

2.8. Polimerleşme

Kopolimerleşme çalışmaları kimyasal ve elektrokimyasal olarak farklı iki ayrı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. İlk çalışmalarda H₂O, H₂SO₄, Ce(IV) iyonları bulunan çözelti hazırlanmış çözeltilere AMA ve THFMA eklenerek kimyasal olarak polimerleşmesi çalışılmıştır. Fakat hazırlanan çözeltide AMA çözünmemiştir. Bunun üzerine, komonomerlerin çözüdüğü, aynı zamanda Ce(IV) iyon-indirgeyici madde sistemlerinde kullanılan kompleksleştirici maddeler araştırılmıştır. İzopropil alkol (İPA) kullanıldığında hem komonomerlerin çözüdüğü hem de İPA'nın yükseltgenmesiyle oluşan serbest radikallerin kopolimerleşmeyi başlattığı görülmüştür. Dolayısıyla her iki yöntemde de (kimyasal ya da elektrokimyasal) daha önceden hazırlanmış İPA, H₂O, H₂SO₄ çözeltilisine, başlatıcı olarak Ce(IV) çözeltisi ve son olarak da hesaplanan miktarlarda komonomerler (AMA ve THFMA) eklenerek kopolimerleşme gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerleşme çalışmasında komonomerler hariç diğer çözeltiler H tipi hücrenin anot ve katot kısımlarına alınmış ve termal dengeye gelmesi için sabit sıcaklık su banyosuna konulmuştur. Komonomerler ise daha evvel hesaplandığı şekliyle hazırlanmış, karışım halinde sabit sıcaklık su banyosunun içinde bekletilmiştir. Termal dengeye ulaşıldığına emin olduktan sonra komonomer karışımı hücrenin katot bölgesine eklenmiştir. Kimyasal polimerleşme çalışmalarında komonomerler dışında bütün bileşenler beherin içine alınmış, termal dengeye gelmesi için bir süre sabit sıcak su

banyosunda beklenilmiş ve aynı sıcaklıktaki komonomerler çözeltilinin üstüne dökülmüştür. Her iki yöntemde de karıştırma ve çalkalama yapılmamıştır. Her iki yöntemde de belirlenen sürenin sonunda polimerleşme, kaynağın kapatılmasıyla ya da hücre içeriğinin su dolu büyük bir behere dökülmesiyle durdurulmuş, hücrelere yapışan maddeler ise metal çubuk yardımıyla kazınarak alınmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Elektrokimyasal Polimerleşme

Katot çözeltisi su, izopropil alkol, sülfürik asit, seryum(IV) çözeltisi ve komonomerler, anot çözeltisi ise, su, izopropil alkol, sülfürik asit içermektedir. Çözeltiler gözenekli camla ayrılmış H tipi hücreye aynı anda konulmuş, termal dengeye gelmesi için bir süre beklenmiş ve daha sonra farklı gerilimde polimerleşme çalışılmıştır. Her iki elektrotta yaklaşık 1 cm² yüzey alanı olan platin elektrotlardır. Uygulanan gerilim voltmetre yardımıyla sürekli kontrol edilmiştir.

Elektroliz tamamlandıktan sonra doğru akım kaynağı kapatılmış, elektrotlar çıkarılmıştır. Katot bölümündeki çözeltinin üzerine aseton ilave edilip kopolimer çöktürülmüştür. Goach kroze yardımıyla süzülen kopolimer desikatörde kurutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen polimerik maddenin % dönüşüm değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

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

3.1.1. Elektrokimyasal Polimerleşmede % Dönüşümü Etkileyen Faktörler

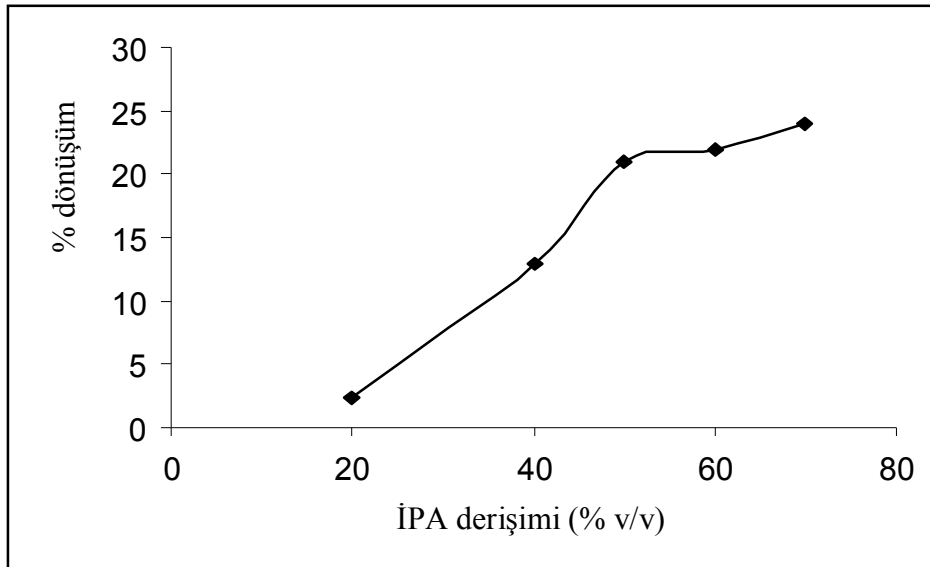
- İPA derişiminin etkisi
- Başlatıcı derişiminin etkisi
- H₂SO₄ derişiminin etkisi
- Gerilimin etkisi
- Sürenin etkisi
- Sıcaklığın etkisi
- Komonomerlerin derişimlerinin etkisi

3.1.1.1. İPA Derişiminin Etkisi

2V sabit gerilim altında, 25⁰C 'da, yürütölen elektroliz çalışmalarında kullanılan izopropil alkolün (İPA) etkisini gözlemek için beş farklı değerde İPA-su çözeltileri hazırlanmıştır. %20 İPA (V/V) , %40 İPA (V/V) , %50 İPA (V/V), %60 İPA (V/V), %70 İPA (V/V) çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler içinde yapılan elektroliz çalışmalarının kütlece % dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1. Kopolimerin % dönüşümüne çözücü içerisindeki İPA derişiminin etkisi

İPA derişimi (%, V/V)	20	40	50	60	70
Kütlece Dönüşüm (%)	2.4	13	21	22	24



Şekil 3.1. Kopolimerin % dönüşümüne çözücü içerisindeki İPA derişiminin etkisi

Şekil 3.1’den de görüldüğü gibi İPA derişimi arttıkça % dönüşüm değeri artmıştır. Bu artış İPA’nın %70 olduğu değere kadardır. %80 İPA kullanıldığında başlatıcı çözeltilerde çözünmemiş dolayısıyla da deney yapılamamıştır. İPA’nın derişiminin artmasıyla yüzde dönüşümün artması ise, ortamda İPA ile Ce(IV) iyonun yaptığı kompleks iyon derişiminin artması ve bu kompleksin bozunması ile ortama verilen radikal iyonunun artmasındandır.

3.1.1.2. Başlatıcı Derişimin Etkisi

Çizelge 3.2’de verilen çözeltiler sülfürik asit, komonomerlerin derişimleri, izopropil alkol-su oranları, sıcaklık ve gerilim değerleri sabit tutulmuş, sadece Ce(IV) derişimin değerleri değiştirilerek başlatıcının etkisi gözlenmiştir.

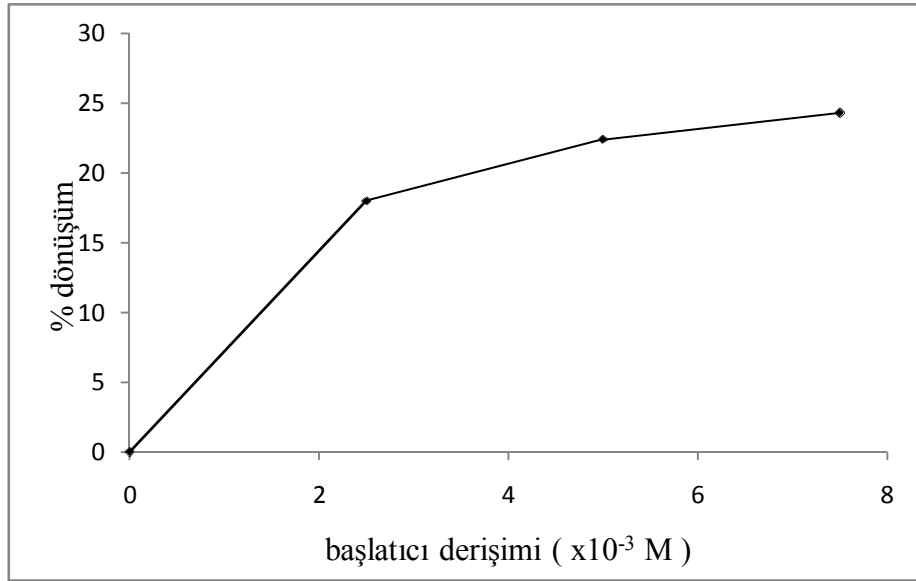
Çizelge 3.2. Başlatıcı derişiminin etkisi, katot ve anot çözeltileri

Katot çözeltisi	Anot çözeltisi
% 30 H ₂ O	%30 H ₂ O
% 70 İPA	% 70 İPA
H ₂ SO ₄ (0.4 M)	H ₂ SO ₄ (0.4 M)
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O, değişken	-
AMA (8.277x 10 ⁻³ M) THFMA(5.511x 10 ⁻³ M)	-

Hücresinin anot ve katot bölümlerine hazırlanan çözeltiler ile polimerleşme 25 °C’ da 2 V sabit gerilim altında ve 4 saat süreyle yapılmıştır. Çözeltilerdeki İPA-Su oranı daha evvelki deney sonuçlarına göre en yüksek dönüşüm değerinin elde edildiği değer olan %70 İPA-%30 Su değeridir. Katot bölümündeki Ce(IV) derişimi üç farklı değer 2.5x10⁻³ M, 5.0x10⁻³ M, 7.5x10⁻³ M için denenmiştir. Elde edilen dönüşümler Çizelge 3.3’ te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Başlatıcı derişiminin % dönüşüme etkisi

Başlatıcı derişimi (M)	2.5×10^{-3}	5.0×10^{-3}	7.5×10^{-3}
% Dönüşüm	18.0	22.4	24.3



Şekil 3.2. Başlatıcı derişiminin % dönüşüme etkisi

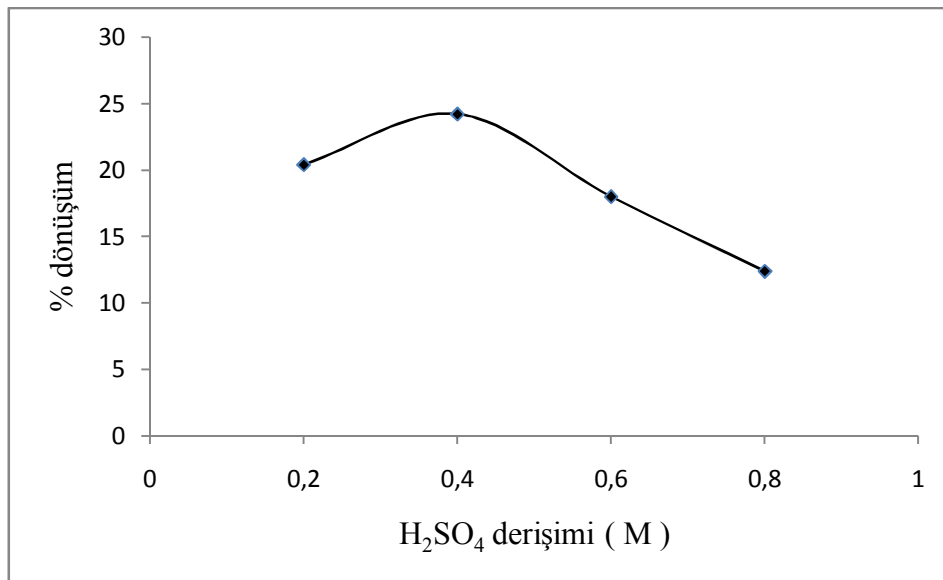
Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi başlatıcı derişimi arttıkça yüzde dönüşüm değeri de artmıştır. Beklenildiği gibi başlatıcı derişiminin artmasıyla oluşan radikallerin sayısı da artmış sonuçta da yüzde dönüşüm değeri artmıştır[26,29,31,32]. Çalışılan değerler arasında, başlatıcı derişiminin $7.5 \times 10^{-3} \text{M}$ olduğu durumda kopolimer % dönüşüm değeri en yüksek olduğu için bundan sonraki deneylerde, başlatıcının bu değeri kullanılmıştır.

3.1.1.3. H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

Çözelti içine elektrolit olarak konulan H₂SO₄ derişiminin yüzde dönüşüme etkisini incelemek için diğer tüm parametreler sabit tutulup, sülfürik asit derişimi değiştirilerek bir dizi çalışma yapılmıştır. 4 farklı H₂SO₄ derişiminde çalışılmıştır (0.2 M, 0.4 M, 0.6 M, 0.8 M). Elektroliz çalışmaları sırasında gerilim şiddeti 2 V'da sabit tutulmuş, sıcaklık 25⁰C, başlatıcı derişimi 7.5x10⁻³ M olarak alınmıştır, İPA-Su karışımı %70 - %30 dur. 4 saatlik polimerleşme de komonomerlerin başlangıç derişimleri 8.277 x10⁻³ M AMA-5.511x 10⁻³ M THFMAdır. Sülfürik asit derişiminin 0.4 M kullanıldığı çözeltilerde dönüşümün en yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.4. Kopolimer % dönüşümüne H₂SO₄ derişiminin etkisi

H ₂ SO ₄ (M)	0.2	0.4	0.6	0.8
%Dönüşüm	20.4	24.2	18.0	12.4



Şekil 3.3. H₂SO₄ derişiminin % dönüşüme etkisi

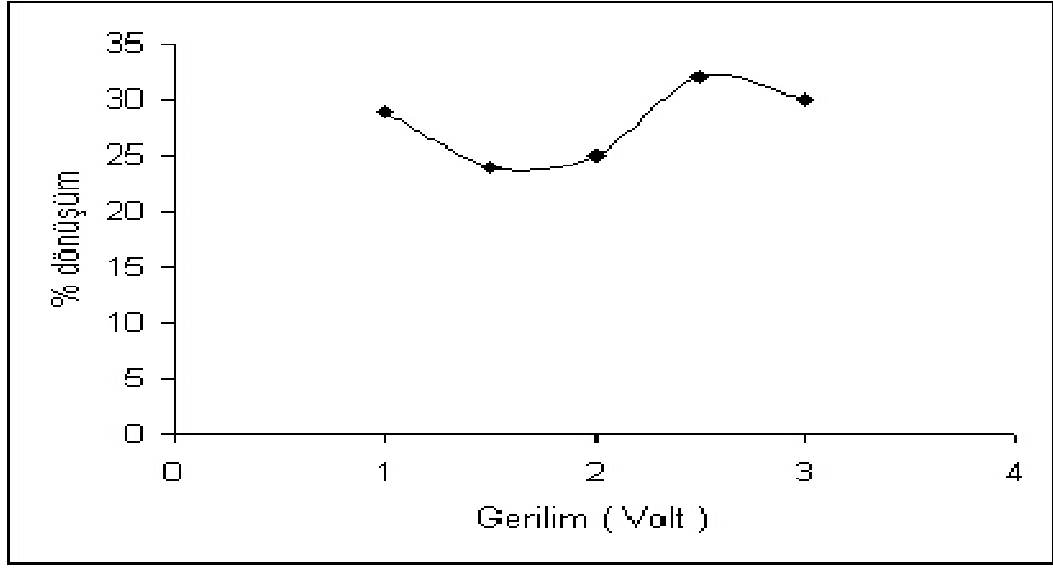
Şekil 3.3' ten de görüldüğü gibi 0.4 M H₂SO₄ derişiminde en yüksek dönüşüm değerine ulaşılmış, üzerinde ise dönüşüm azalmıştır. Deneylerimizde sülfürik asit çözeltisinin kullanılmasının sebebi kuvvetli elektrolit olmasındandır. Literatürde aynı elektrolit benzer çözeltiler için kullanılmış ve düşük derişimlerde sülfürik asitin tamamen çözünmüş kuvvetli elektrolit gibi davranmakta olduğu, yüksek derişimlerde ise ortamdaki iyonların artması sonucu, bu iyonların başlatıcı ile kompleks oluşturması sonucu başlatıcının serbest kalamayacağı ve polimerleşmeyi başlatamayacağı dolayısıyla da dönüşüm değerinin azalacağı önerilmiştir. Maksimum dönüşüm 0.4 M H₂SO₄ derişiminde elde edilmiş ve çalışmalar bu derişimde yürütülmüştür[29].

3.1.1.4. Gerilim Şiddetinin Etkisi

Kopolimer dönüşümüne, uygulanan gerilimin etkisini incelemek için, iki elektrot arasına farklı gerilim şiddetleri (1.0V, 1.5V, 2.0V, 2.5V, 3.0V) uygulanmıştır. Uygulamalar sırasında diğer bütün parametreler en yüksek dönüşümlerin elde edildiği değerlerde sabit tutulmuştur (sülfürik asit derişimi 0.4 M, başlatıcı derişimi 7.5×10^{-3} M, komonomerlerin derişimi 8.277×10^{-3} M AMA + 5.511×10^{-3} M THFMA, İPA %70 (V/V), sıcaklık 25⁰C ve polimerleşme süresi 4 saat).

Çizelge 3.5. Kopolimer % dönüşümüne gerilim etkisi

Gerilim(V)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Dönüşüm (%)	29.1	24.3	25.2	32.1	30.4



Şekil 3.4. Kopolimer % dönüşümüne gerilim etkisi

Şekil 3.4' den de görülebileceği üzere elektrotlar arasına uygulanan gerilimin 2.5 volt olduğu değerinde maksimum dönüşüm sağlanmıştır. Uygulanan gerilimin 2.5 volt'u aştığı durumda ise % dönüşüm değerlerinde azalma görülmüştür. Bu düşmenin sebebinin yüksek gerilim değerlerinde oluşan yan tepkimeler olduğu düşünülmektedir[23]. Elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarının bundan sonraki kısımlarında uygulanan gerilim 2.5 volt değerinde sabit tutulmuştur.

3.1.1.5. Kopolimerleşmeye Sürenin Etkisi

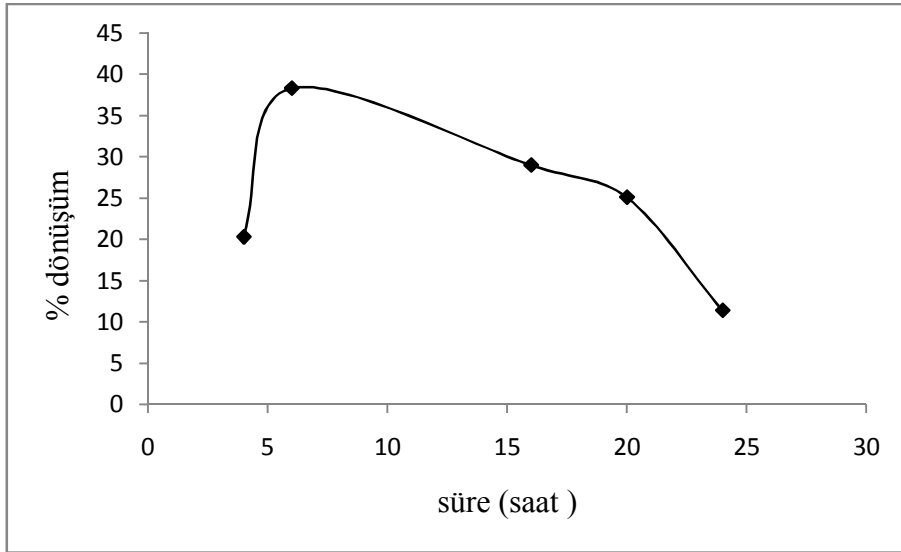
Elektrokimyasal polimerleşme 4, 6, 16, 20 ve 24 saat süre ile gerçekleştirilmiş, kopolimerin % dönüşümünün süreyle değişimi incelenmiştir. Çizelge 3.6'da görüldüğü üzere çalışmalar esnasında bütün parametreler sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.6. Polimerleşme süresinin etkisi, anot ve katot çözeltileri

	Anot çözeltisi	Katot çözeltisi
H ₂ O	%30	%30
İPA	%70	%70
H ₂ SO ₄	0.4 M	0.4 M
Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	–	7.5 x 10 ⁻³ M
AMA	–	8.277 x 10 ⁻³ M (0.5 ml)
THFMA	–	5.511 x 10 ⁻³ M (0.5 ml)

Çizelge 3.7. Kopolimerin % dönüşümüne sürenin etkisi

Süre (saat)	4	6	16	20	24
Dönüşüm (%)	20.3	38.3	29.0	25.1	11.4



Şekil 3.5. Kopolimerin % dönüşümüne sürenin etkisi

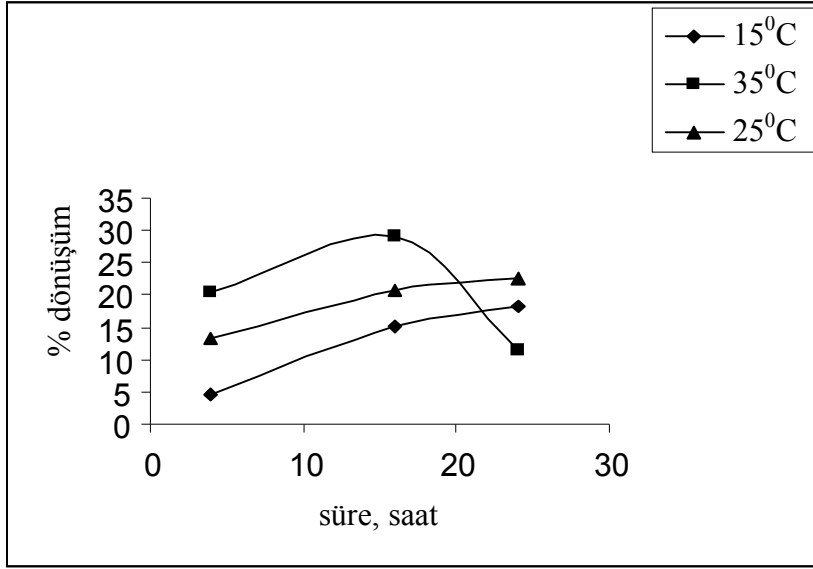
Kopolimerleşme yüzde dönüşümüne elektropolimerleşme süresinin etkisi incelendiğinde, sistemin 6. saatte maksimum dönüşüm değerini ulaştığı görülmektedir. Bu saatten sonraki çalışmalarda ise dönüşüm değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu dönüşüm değerinin azalmasının sebebi, ortamın viskozitesinin artması, polimerleşmenin gerçekleştiği katot kısmında başlangıçta olmayan fakat süre ilerledikçe hücrenin içini tamamen kaplayan beyaz pamuk görünümlü, yapışkanimsı polimerik yapının oluşmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

3.1.1.6. Sıcaklığın etkisi

Sabit gerilim altında yürütülen kopolimerleşme çalışmaları 3 farklı sıcaklıkta (15⁰C, 25⁰C, 35⁰C) tekrarlanmış ve sıcaklığın kopolimerleşme % dönüşümüne etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.8. Kopolimerin % dönüşümüne sıcaklığın etkisi

Süre (saat)	% dönüşüm (15 ⁰ C)	% dönüşüm (25 ⁰ C)	% dönüşüm (35 ⁰ C)
4	4.5	20.3	13.4
16	15.3	29.0	20.8
24	18.3	11.4	22.5



Şekil 3.6. Kopolimerin % dönüşümüne sıcaklığın etkisi

Şekil 3.6' dan da görülebileceği gibi, sıcaklığın kopolimerleşmeye etkisi bir sıcaklık değeri hariç beklenildiği gibidir. 15°C ve 25°C'da yapılan deneylerde zamanla yüzde dönüşüm değerleri artmış, 35°C'da ise, önceleri artmış 24 saatte azalmıştır. Bu azalışın sebebi anılan sıcaklıkta uzun süre beklemeyle depolimerleşme ya da rastgele kırılma tepkimelerinden olabilir. Sıcaklığın artması ile dönüşüm değerlerinin artması radikalik polimerleşme mekanizmalarının karakteristik özelliklerindedir.

3.2. Kimyasal Polimerleşme

Kimyasal polimerleşme çalışmalarında aynı elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında olduğu gibi, İPA, H₂O, H₂SO₄'den oluşan çözücüye Ce(SO₄)₂.4H₂O başlatıcısı ve komonomerler (AMA ve THFMA) eklenmiştir. Gerilim uygulanmadan beher (hücre) içinde polimerleşme gerçekleşmiştir.

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

polimerleşme tamamlandıktan sonra hücre içersindeki çözelti daha büyük hacimli behere alınarak aseton ilave edilerek polimerin çöktürülmesi sağlanmıştır. Beher içinde çöken madde önceden tartımı alınmış Goach krozeden süzölmüş, sabit tartıma gelene kadar desikatörde kurutulmuş ve kütlece yüzde dönüşüm elektrokimyasal polimerleşmede hesaplandığı şekilde yapılmıştır.

Kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerik maddenin % dönüşümün sonuçları, elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan parametreler aşağıda verilmiştir.

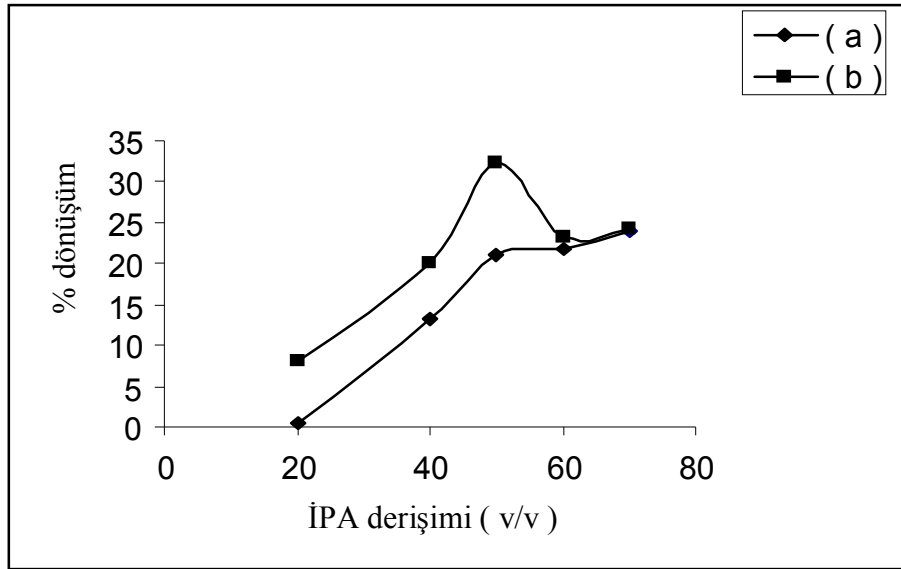
- İPA derişiminin etkisi
- Başlatıcı derişiminin etkisi
- Sürenin etkisi
- Sıcaklığın etkisi
- Komonomerlerin derişimlerinin etkisi

3.2.1. İPA Derişiminin Etkisi

Kimyasal polimerleşme çalışmalarında, İPA derişiminin polimer yüzde dönüşümüne etkisini incelemek amacıyla, elektrokimyasal polimerleşme çalışmalarında olduğu gibi farklı İPA oranlarında (%20, %40, %50, %60, %70 (V/V)) çalışılmıştır. Çalışmalar esnasında, sıcaklık, başlatıcı derişimi, monomerlerin derişimi ve süre elektrokimyasal deney sonuçlarında bulunan değerlerde sabit tutulmuştur (sıcaklık 25⁰C; başlatıcı derişimi 7.5x10⁻³ M; monomerlerin derişimi 8.277 x10⁻³ M AMA, 5.511 x10⁻³ M THFMA; süre 4 saat).

Çizelge 3.9. Kopolimerin % dönüşümüne İPA yüzdesinin etkisi

İPA derişimi(v/v)	%20	%40	%50	%60	%70
%dönüşüm elektrokimyasal	0.4	13.3	21.0	21.8	24.1
%dönüşüm kimyasal	8.1	20.0	32.3	23.2	24.2



Şekil 3.7. Elektrokimyasal (a), kimyasal (b) polimerleşme ile elde edilen kopolimerin % dönüşümüne İPA derişiminin etkisi

Şekil 3.7’de görüldüğü üzere elde edilen kopolimer yüzdesine kimyasal polimerleşmede maksimum dönüşüm %50 İPA (V/V) değerinde iken, elektrokimyasal polimerleşmede ise maksimum dönüşüm %70 İPA (V/V) değerindedir. Kimyasal kopolimerleşme ile elde edilen yüzde dönüşüm değerlerinin elektrokimyasal yöntemle göre düşük İPA derişim değerlerinde daha fazla olduğu, yüksek değerlerde ise sonuçların deneysel hata sınırları içinde hemen hemen aynı

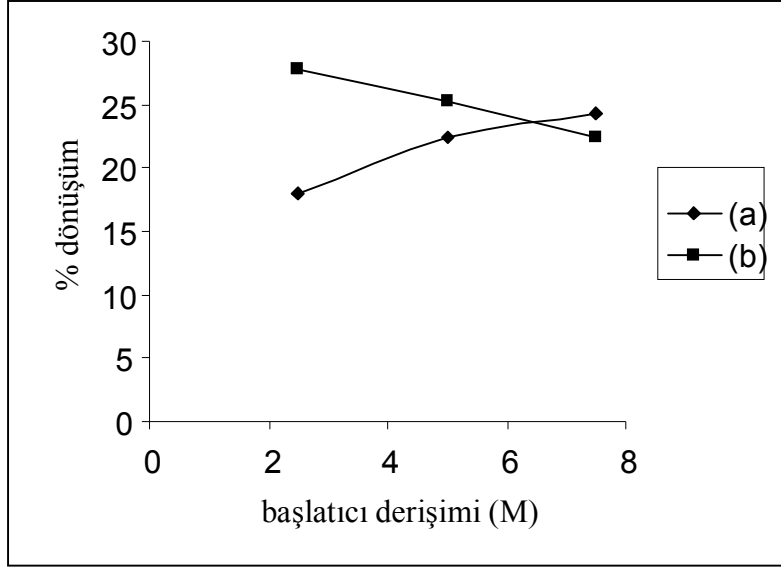
olduğu görülmüştür. Bu grafikten kopolimerleşmeye elektrokimyasal başlamanın bir etkisinin olmadığını söyleyebiliriz.

3.2.2. Başlatıcı Derişiminin Etkisi

Çalışmalarda başlatıcı olarak $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ çözeltisi (su içinde çözülerek) kullanılmış ve deneysel parametreler (çözücü derişimi, komonomerlerin derişimi, sıcaklık, gerilim ve süre) sabit tutularak farklı derişimlerde başlatıcı ile kimyasal ve elektrokimyasal kopolimerleşme çalışılmış sonuçlar aşağıda verilmiştir (sıcaklık $25^{\circ}C$; monomerlerin derişimi $8.277 \times 10^{-3} M$ (0.5 ml) AMA, $5.511 \times 10^{-3} M$ (0.5 ml) THFMA; süre 4 saat; %50 IPA (V/V)).

Çizelge 3.10. (a) elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm, (b) kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm değerleri

Başlatıcı derişimi (M)	$2.5 \times 10^{-3}M$	$5.0 \times 10^{-3}M$	$7.5 \times 10^{-3}M$
% Dönüşüm(a)	18.0	22.4	24.3
% Dönüşüm(b)	27.8	25.2	22.4



Şekil 3.8. Başlatıcı derişiminin % dönüşüme etkisi, (a) elektrokimyasal, (b) kimyasal başlama

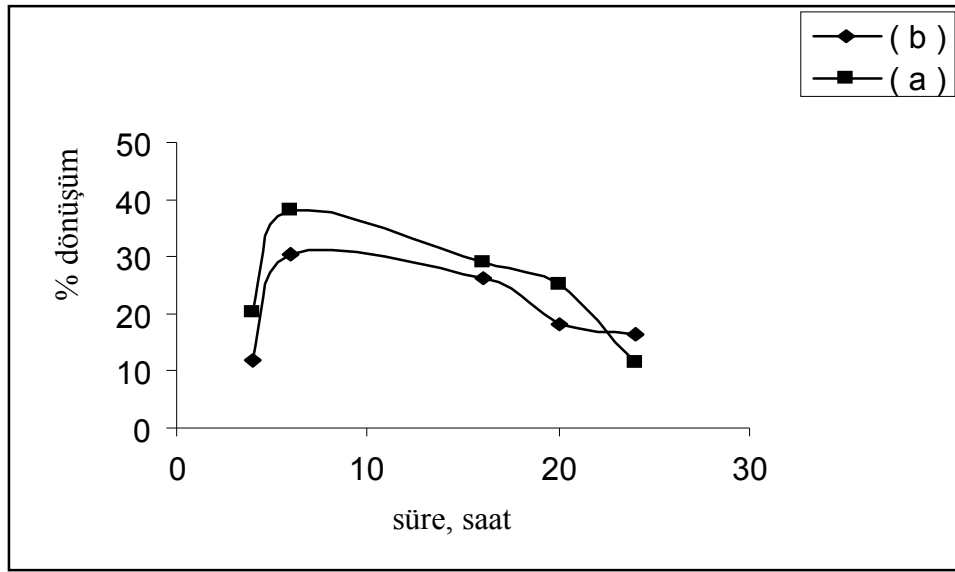
Şekil 3.8' den de görülebileceği gibi düşük başlatıcı derişimlerinde kimyasal dönüşüm değerleri elektrokimyasal yöntemle elde edilen değerlerden daha yüksek, yüksek değerlerde ise deneysel hata sınırları içinde hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

3.2.3. Sürenin Etkisi

Kimyasal polimerleşme 4, 6, 16, 20 ve 24 saat için gerçekleştirilmiş, polimerin % dönüşümünün süreyle değişimi incelenmiştir. Çalışmalar esnasında sürenin dışında bütün parametreler sabit tutulmuştur. Sıcaklık 25°C ; başlatıcı derişimi $7.5 \times 10^{-3}\text{M}$; sülfürik asit derişimi 0.4 M ; monomerlerin derişimi $8.277 \times 10^{-3}\text{ M}$ AMA, $5.511 \times 10^{-3}\text{ M}$ THFMA; %50 İPA (V/V).

Çizelge 3.11. Kopolimerin % dönüşümüne sürenin etkisi

Süre (saat)	4	6	16	20	24
% Dönüşüm(a)	11.9	30.5	26.2	18.3	16.4
% Dönüşüm(b)	20.3	38.2	29.0	25.3	11.4



Şekil 3.9. (a) Kimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm (b) 2,5V gerilim uygulanarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşme sonucu elde edilen % dönüşüm değerleri

Şekil3.9'dan polimerleşme süresinin, kimyasal ve elektrokimyasal kopolimerleşme yüzde dönüşüm değerine hemen hemen aynı görünümlü fakat farklı dönüşüm değerlerinde yansıdığı görülebilir. Sistemde elektrokimyasal başlamanın kimyasal başlamaya karşı herhangi bir avantajı görülmemektedir. Her iki koşulda da, polimerleşme ortamında geçen sürenin kopolimerleşme yüzde dönüşümüne, artan yüzde dönüşüm değeri olarak yansımadağı, aksine azalttığı görülmektedir. Geçen süre kopolimerlerin kütlece yüzde dönüşümlerini arttırmamış, aksine zamanla elde

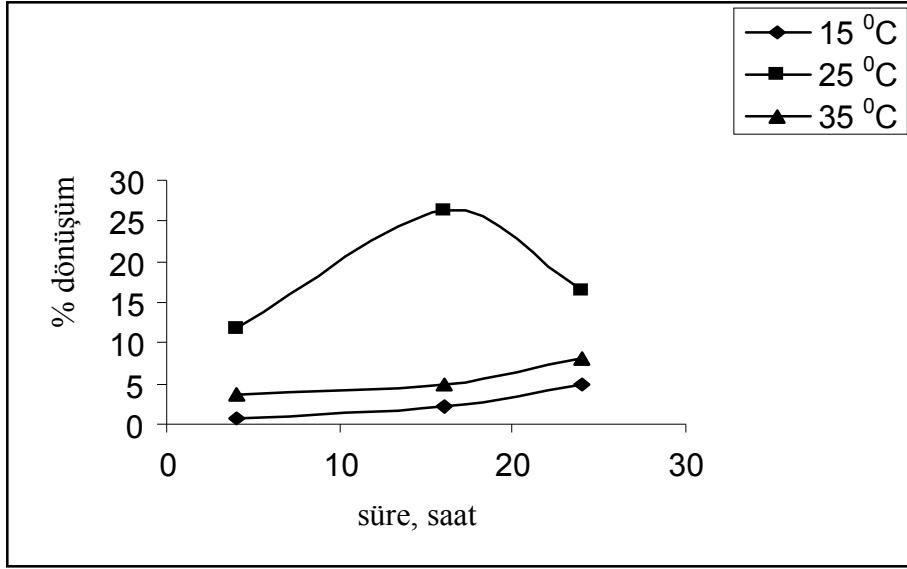
edilen madde miktarı hemen hemen aynı oranlarda azalmıştır. Zamanla dönüşüm değerinin azalması depolimerleşme ya da degradasyon sonucu olabilir.

3.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Kimyasal yöntemle elde edilen kopolimerlerin kütlece yüzde dönüşümüne sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla 15⁰C, 25⁰C, 35⁰C sıcaklık değerlerinde, 4, 16 ve 24 saat süre ile kopolimerleşme gerçekleştirilmiştir (başlatıcı derişimi 7.5x10⁻³ M; komonomerlerin derişimi 8.277 x10⁻³ M (0.5 ml) AMA – 5.511 x10⁻³ M (0.5 ml) THFMA; süre 4 saat; %50 İPA (V/V)). Elde edilen yüzde dönüşüm değerleri Çizelge 3.12 ve Şekil 3.10'da aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.12. Kimyasal yöntemle elde edilen kopolimerin % dönüşümüne sıcaklığın etkisi

Süre (saat)	% dönüşüm (15 ⁰ C)	% dönüşüm (25 ⁰ C)	% dönüşüm (35 ⁰ C)
4	0.7	11.9	3.6
16	2.2	26.2	4.8
24	4.9	16.4	8.2



Şekil 3.10. Sıcaklığın % dönüşüme etkisi

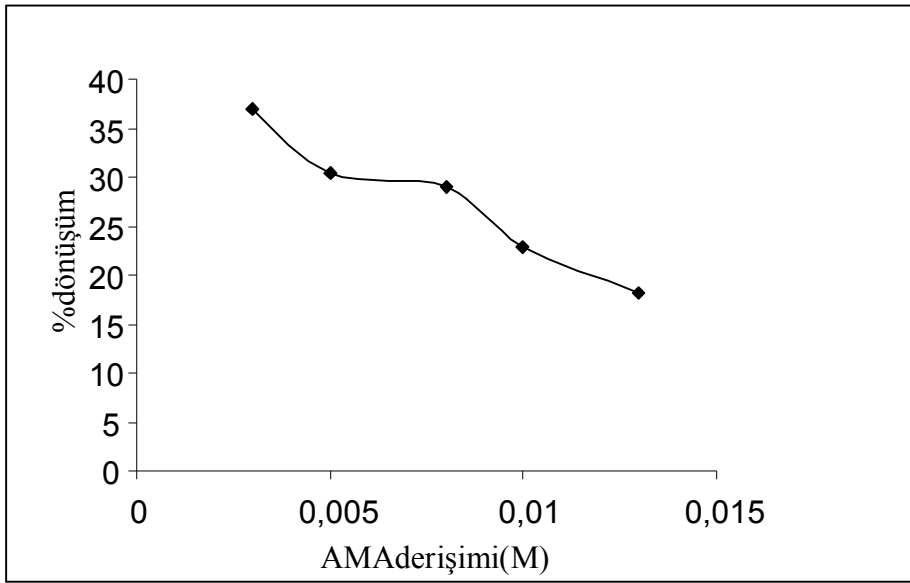
Şekil 3.10'dan da görülebileceği gibi kimyasal yöntemle yapılan çalışmalarda 15⁰C ve 35⁰C daki yüzde dönüşüm değerleri hemen hemen aynı şekilde artarken, 25⁰C sıcaklıkta 16. saatte yüksek dönüşüm değeri elde edilmiştir.

3.2.5. Monomer Derişimlerinin Etkisi

Kopolimerleşemede, monomerlerin başlangıç derişimlerinin etkisi incelemek için farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanmış ve sıcaklığın 25⁰C; başlatıcı derişiminin 7.5x10⁻³ M; sürenin 4 saat; sülfürik asit derişimi 0.4 M; %50 İPA (V/V) olduğu deneysel şartlar altında, farklı komonomer derişimlerinde polimerleşme çalışılmıştır.

Çizelge 3.13. Polimerin % dönüşümüne monomerlerin etkisi

AMA derişimi(M)	3.31×10^{-3}	5.51×10^{-3}	8.27×10^{-3}	0.01	0.013
Dönüşüm (%)	36.9	30.5	29.0	22.9	18.2



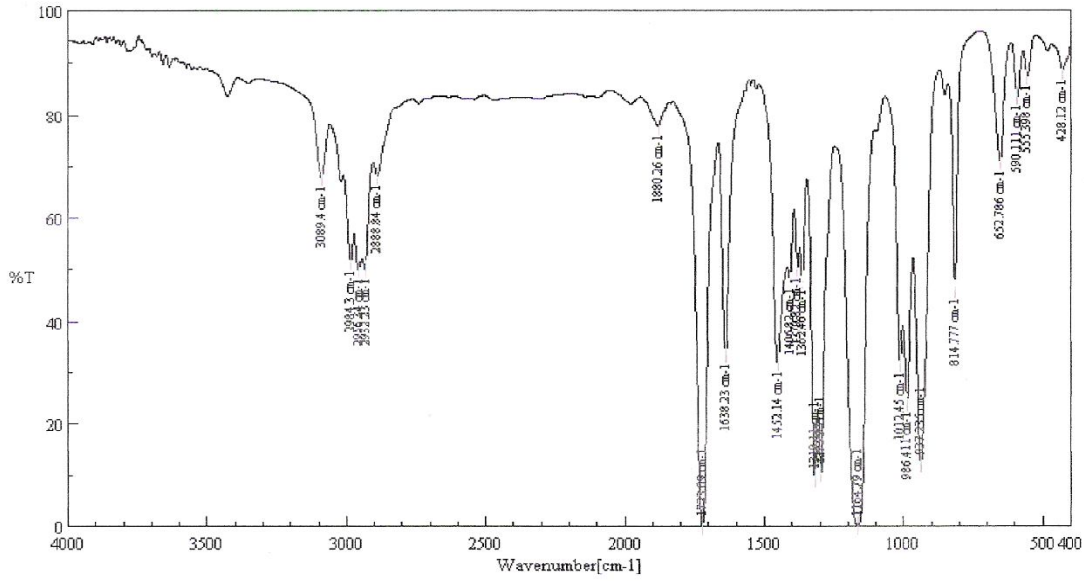
Şekil 3.11. Monomerlerin % dönüşüme etkisi

Şekil 3.11.'dan da görüldüğü gibi başlangıç çözeltisindeki AMA derişiminin artmasıyla dönüşüm azalmakta başka bir deyişle THFMA arttıkça kopolimere dönüşen madde miktarı artmaktadır.

3.3. FTIR Analizi

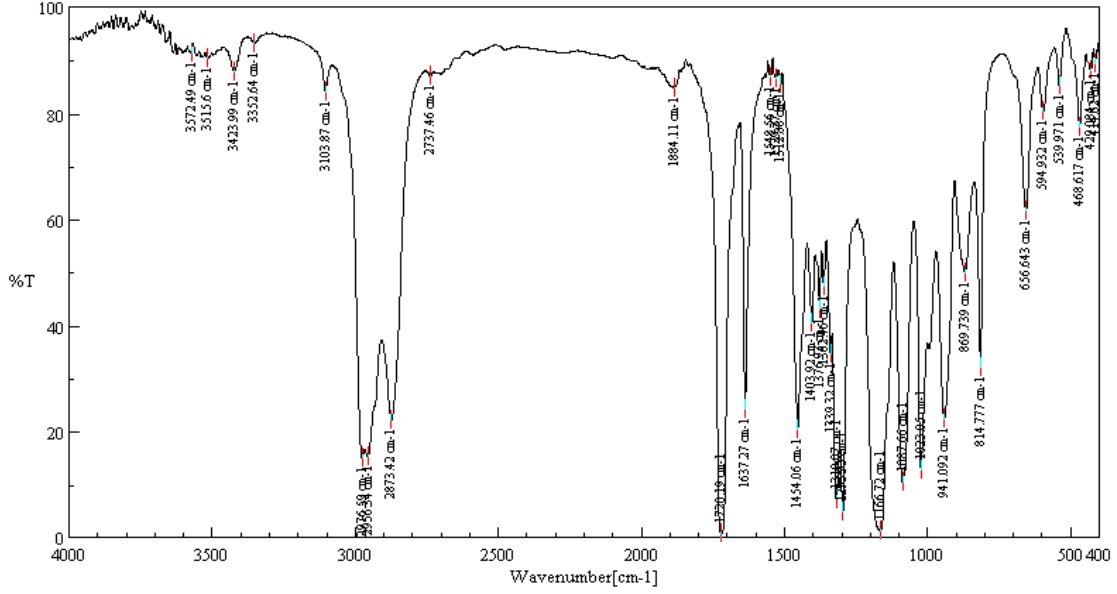
Elde edilen ürünlerin yapısal analizleri FTIR spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu amaçla, ürünlerin spektrumları ile karşılaştırmak üzere önce monomerlerin

spektrumları ayrı ayrı alınmış ve bandlar analiz edilmiştir. Şekil 3.12’te görülen allil metakrilatın FTIR spektrumudur.



Şekil 3.12. AMA’ nın FTIR spektrumu

Allil metakrilatın FTIR spektrumunda 3089 cm^{-1} ’de görülen pik, ($=\text{CH}-$) grubuna ait gerilme frekansıdır. $2984\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen iki ayrı pik metil grubundaki $-\text{C}-\text{H}$ pikleri, 2932 cm^{-1} ’deki pik, metilen $-\text{C}-\text{H}$ piki, 2888 cm^{-1} ’deki pik ($-\text{OCH}_2-$)’deki $\text{C}-\text{H}$ pikidir. 1723 cm^{-1} ’de görülen pik ise karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) pikidir. 1638 cm^{-1} ’deki pik vinilik ve allilik ($-\text{C}=\text{C}-$) pikidir. 1452 cm^{-1} ’deki pik ($-\text{CH}_2-$) piki. $1379\text{-}1362\text{-}1310\text{-}1297\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen dört pik metil grubuna ait piklerdir. 1164 cm^{-1} ’ de ise ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) bağına ait pikler görülmektedir. 986 cm^{-1} ’de allilik gruba ait ($-\text{CH}=\text{C}-$) piki, 814 cm^{-1} ’de ise vinilik gruba ait ($-\text{CH}=\text{C}-$) piki görülmektedir.



Şekil 3.13. THFMA' nın FTIR spektrumu

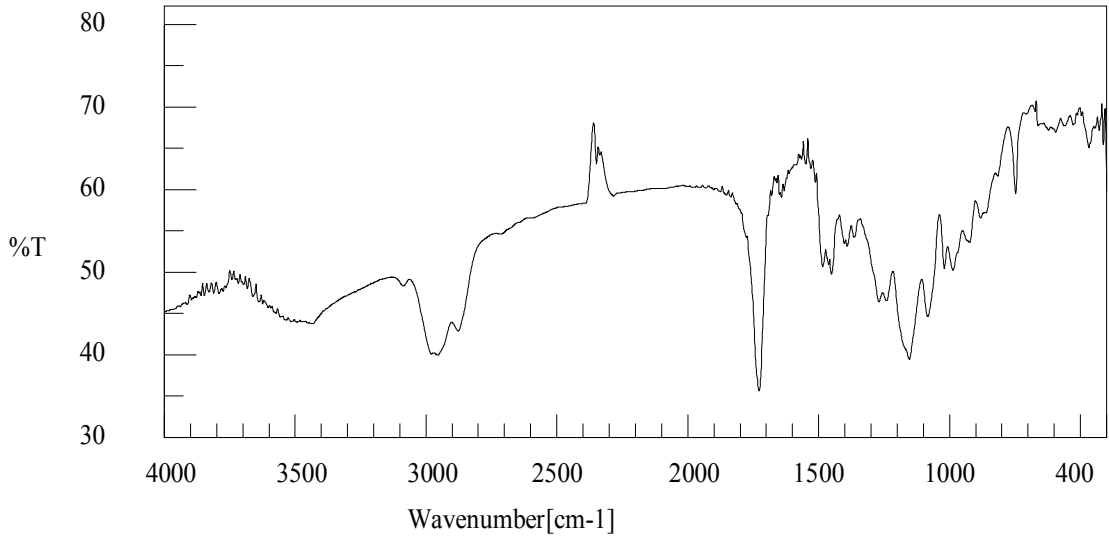
THFMA'nın FTIR spektrumunda $2976-2873\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen bandlar metil ve metilen (CH_3 -, $-\text{CH}_2$ -) bandlarıdır. $2976-2956\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki ayrı band metil grubundaki ($-\text{CH}_3$)'deki C-H bandı ve metilen grubundaki ($-\text{CH}_2$ -) C-H bandı, 2873 cm^{-1} 'deki band ise ($-\text{OCH}_2$ -)'deki C-H bandıdır. 1720 cm^{-1} 'de görülen band ise karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) bandıdır. 1637 cm^{-1} 'deki vinilik ($-\text{C}=\text{C}-$), 941 cm^{-1} 'de görülen band ise ($=\text{CH}_2$) temsil eden bandır. 1452 cm^{-1} 'deki band halka içindeki ($-\text{CH}_2$ -) pikidir. $1320-1300\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandlar akrilat grubuna ait bandlardır. 1166 cm^{-1} ve 1087 cm^{-1} 'de ise eterik ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) bağına ait bandlar görülmektedir. 814 cm^{-1} 'de ise vinilik gruba ait ($-\text{CH}=\text{C}-$) band görülmektedir.

Farklı koşullarda elde edilen poly(AMA-ko-THFMA) yapılarını karakterize edebilmek için bir dizi deney planlanmış ve aşağıda verildiği gibi örnekler hazırlanmıştır.

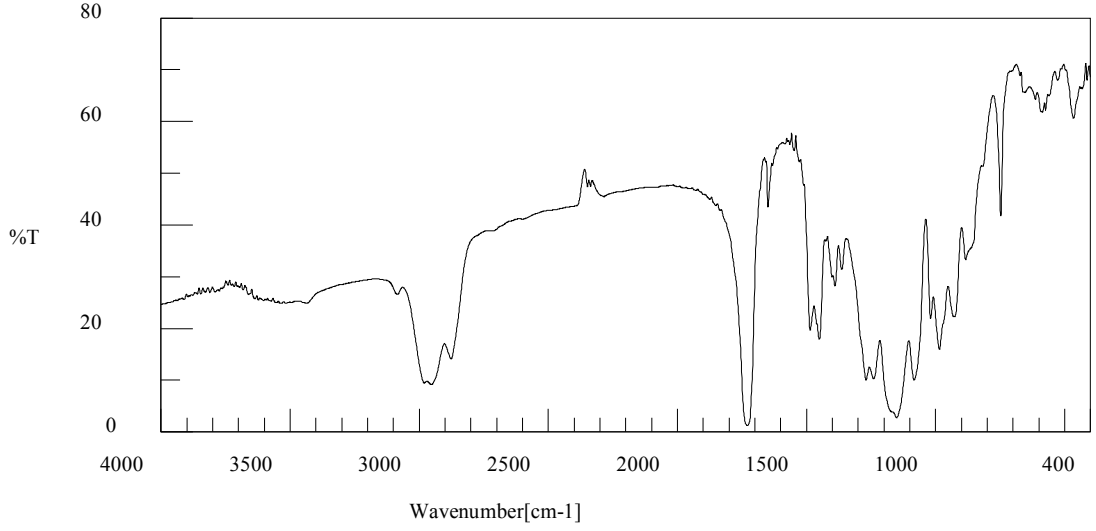
	AMA, mL	THFMA, mL
1. Deney	0.25	1.00
2. Deney	0.50	1.00
3. Deney	0.50	0.50
4. Deney	1.00	0.50
5. Deney	1.00	0.25

Yukarıda verilen 5 deney için deneysel koşullar, 4 saat, 25 °C, 2.5×10^{-3} M $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, 0.4 M H_2SO_4 , %50 İPA (V/V) çözeltisi şeklindedir.

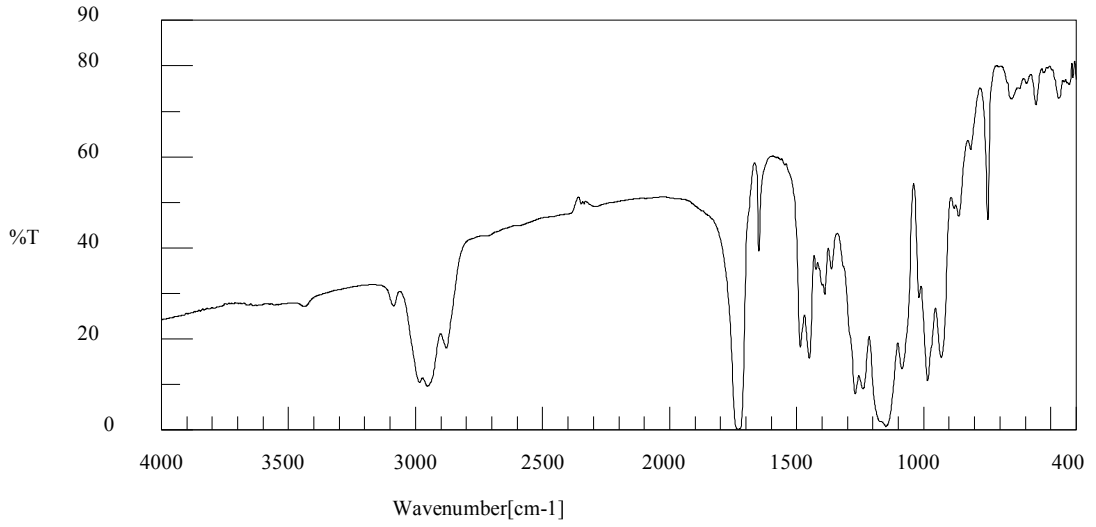
Yukarıda deneysel parametreleri verilen çözeltilerden elde edilen kopolimerler vakum desikatöründe kurutulduktan ve sabit tartıma getirildikten sonra KBr ile peletleri hazırlanmış ve spektrumları alınmıştır.



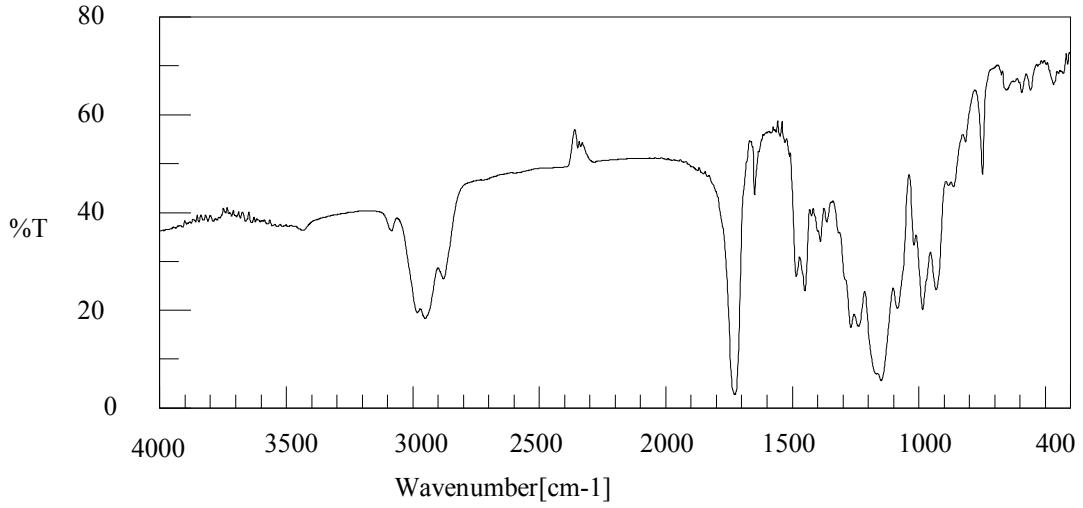
Şekil 3.14. Deney 1de elde edilen kopolimerin FTIR spektrumu (komonomerlerin derişimi: 4.138×10^{-3} MAMA – 11.02×10^{-3} M THFMA)



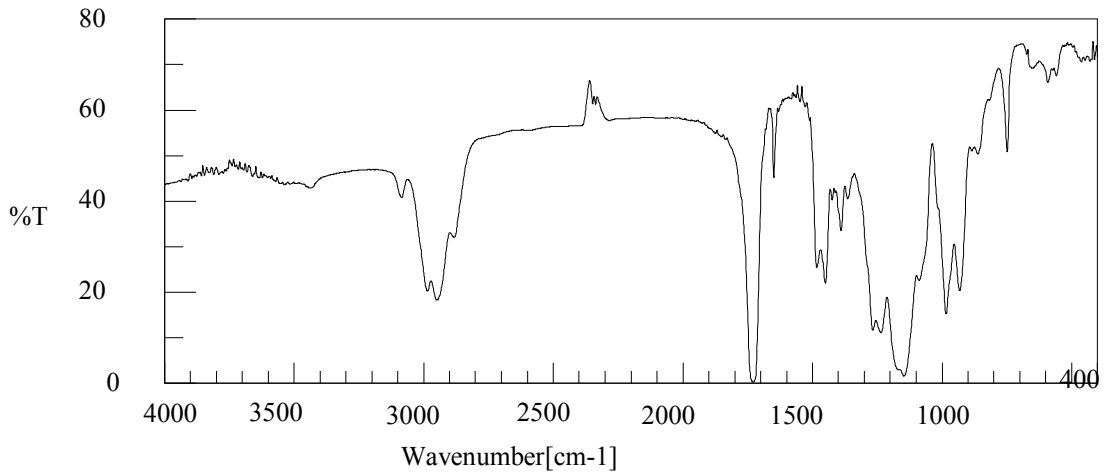
Şekil 3.15. Deney 2 de elde edilen kopolimerin FTIR spektrumu (komonomerlerin derişimi: 8.277×10^{-3} M AMA – 11.02×10^{-3} M THFMA)



Şekil 3.16. Deney 3 de elde edilen kopolimerin FTIR spektrumu (komonomerlerin derişimi: 8.277×10^{-3} M AMA – 5.511×10^{-3} M THFMA)



Şekil 3.17. Deney 4 de elde edilen kopolimerin FTIR spektrumu (komonomerlerin derişimi: $16.554 \times 10^{-3} \text{M}$ AMA– $5.511 \times 10^{-3} \text{M}$ THFMA)



Şekil 3.18. Deney 5 de elde edilen kopolimerin FTIR spektrumu (komonomerlerin derişimi: $16.55 \times 10^{-3} \text{M}$ AMA– $2.755 \times 10^{-3} \text{M}$ THFMA)

Yukarıda verildiği üzere farklı deney koşullarında elde edilen kopolimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, 1638 cm^{-1} 'de absorpsiyon yapan vinilik bandın açıldığı ve kopolimer spektrumlarında olmadığı görülmüştür. AMA'daki allilik ($-\text{CH}=\text{C}-$) çift bağın karakteristik absorpsiyon bandı ise 986 cm^{-1} 'de kopolimer spektrumlarında görülmektedir. THFMA monomerinde 1166 cm^{-1} ve 1087 cm^{-1} 'de görülen eterik ($-\text{C}-$

O-C-) bağına ait bandlar aynen kopolimer spektrumlarında da görülmektedir. Sonuç olarak polimerleşmeye başlarken farklı derişimlerde alınan monomerler hiçbir şekilde yapıyı farklılaştırmamaktadır. Kopolimer zincirleri içine AMA'nın allilik grubu açılarak katılmamakta aynı şekilde THFMA'nın tetrahidro furfuril halkası açılarak polimerleşmeye katılmamaktadır denebilir.

3.4. Monomer Reaktiflik Oranları

Beş farklı derişimde hazırlanan AMA ve THFMA'nın çözeltileri kimyasal olarak (2.5×10^{-3} M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.4 M H_2SO_4 , %50 İPA (V/V) , 4 saat, 25 °C) kopolimerleştirilmiş, örnekler sabit tartıma geldikten sonra FTIR spektrumları yukarıda verildiği şekillerde alınmıştır. FTIR spektrumlarında AMA'dan gelen allil grubunun karakteristik bandı 986 cm^{-1} ve THFMA'da bulunan tetrahidro furfuril halkasındaki eterik grubun absorpsiyon yaptığı 1087 cm^{-1} 'deki bandların integral alanları hesaplanarak, Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleri ile monomer reaktiflik oranları hesaplanmıştır[3-5,32].

$$\text{Fineman-Ross (F-R)} \quad G = r_1 F - r_2 \quad (3.1)$$

$$\text{Kelen-Tüdös (K-T)} \quad \eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad (3.2)$$

F-R ve K-T eşitliklerinde r_1 ve r_2 olarak gösterilen monomer reaktiflik oranları sırasıyla AMA ve THFMA içindir. F-R eşitliğinde G'ye karşı F çizilmiş, eğimden r_1 , kesim noktasından ise r_2 bulunmuştur. K-T eşitliğinde ise η 'ya karşı ξ grafiği çizilmiş kesim noktasından r_2 , eğimden r_1 hesaplanmıştır. F-R ve K-T eşitliklerinde kullanılan, M, m, G, F, η , α ve ξ tanımları Çizelge 3.14 ve Çizelge 3.15'de verilmiştir. FTIR spektrumlarındaki bandların integral alanlarından hesaplanan ve F-R ve K-T yöntemlerine göre hesaplanan monomer reaktiflik oranları aşağıda verilmiştir[33-35].

Çizelge 3.14. Başlangıç çözeltisi ve kopolimer içindeki AMA (M_1, m_1) ve THFMA (M_2, m_2) mol kesirleri

Örnek	M_1	M_2	m_1	m_2
1	0.247	0.753	0.266	0.734
2	0.396	0.604	0.334	0.666
3	0.567	0.433	0.403	0.597
4	0.724	0.276	0.480	0.520
5	0.840	0.160	0.532	0.468

Komonomerlerin kopolimer içindeki mol kesirleri (AMA için m_1 , THFMA için m_2) FTIR spektrumlarında AMA daki allil grubu için 986 cm^{-1} , THFMA'daki tetrahidro furfural halkası için 1087 cm^{-1} deki bandların integral alanlarının bu iki dalga sayısındaki toplam integral alan değerine bölünmesiyle elde edilmiştir.

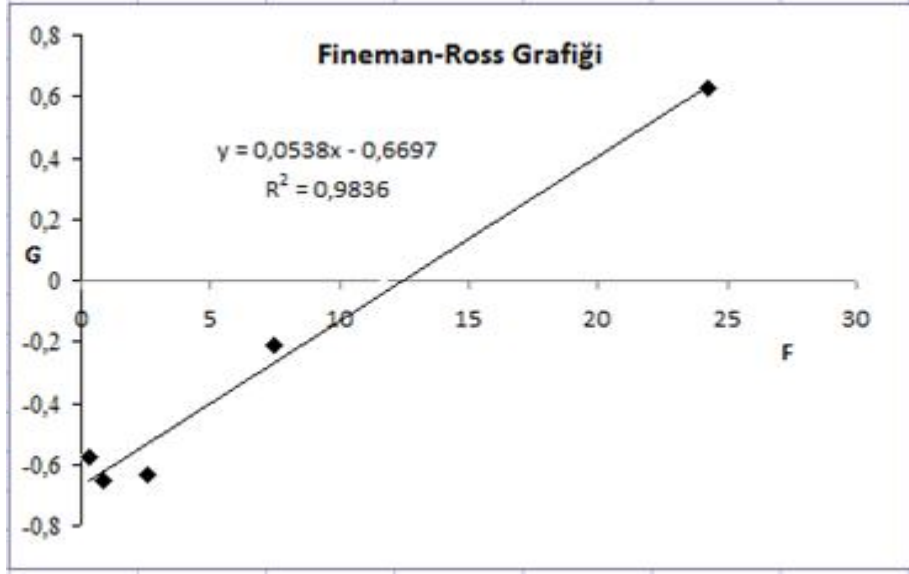
Çizelge 3.14 de elde edilen mol kesirleri değerleri kullanılarak, eşitlik 3.1 ve 3.2'de verilen F-R ve K-T eşitliklerine göre grafik çizmek için G , F , η , α ve ξ değerleri hesaplanmış ve Çizelge 3.15'de verilmiştir.

Çizelge 3.15. AMA / THFMA kopolimeri için hesaplanan F-R, K-T parametreleri

Örnek	$x=M_1/M_2$	$Y=m_1/m_2$	$G=x(y-1)/y$	$F= x^2/y$	$\eta =G/(\alpha+F)$	$\xi =F/(\alpha+F)$
1	0.328	0.362	-0.578	0.297	-0.194	0.100
2	0.656	0.502	-0.651	0.857	-0.184	0.242
3	1.310	0.675	-0.631	2.542	-0.121	0.487
4	2.623	0.923	-0.212	7.454	-0.021	0.736
5	5.250	1.136	0.628	24.262	0.023	0.900

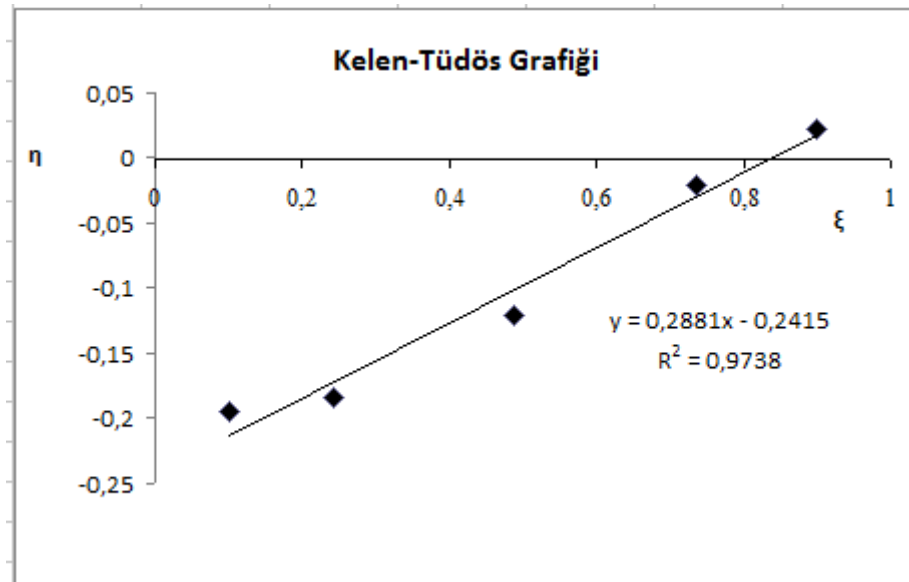
$$\alpha = (F_{\min}F_{\max})^{1/2} = 2.68$$

Çizelge 3.15 de verilen değerlerden r_1 ve r_2 hesaplamak üzere F-R grafiği için G'ye karşı F grafiği çizilmiş ve Şekil.3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19. G - F grafiği (F-R eşitliği)

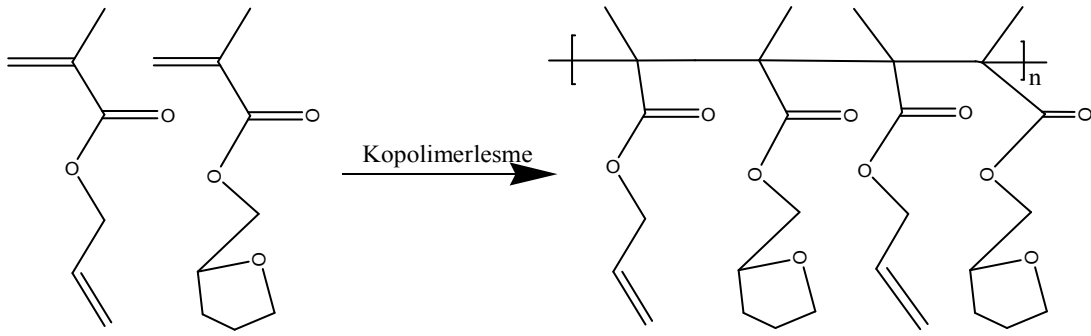
Aynı şekilde Çizelge 3.15' de verilen değerlerden r_1 ve r_2 hesaplamak üzere K-T grafiği η 'ye karşı ξ grafiği çizilmiş ve Şekil.3.20'da verilmiştir.



Şekil 3.20. η - ξ grafiği (K-T eşitliği)

F-R yöntemine göre	$r_1 = 0.054$	$r_2 = 0.67$
K-T yöntemine göre	$r_1 = 0.047$	$r_2 = 0.65$

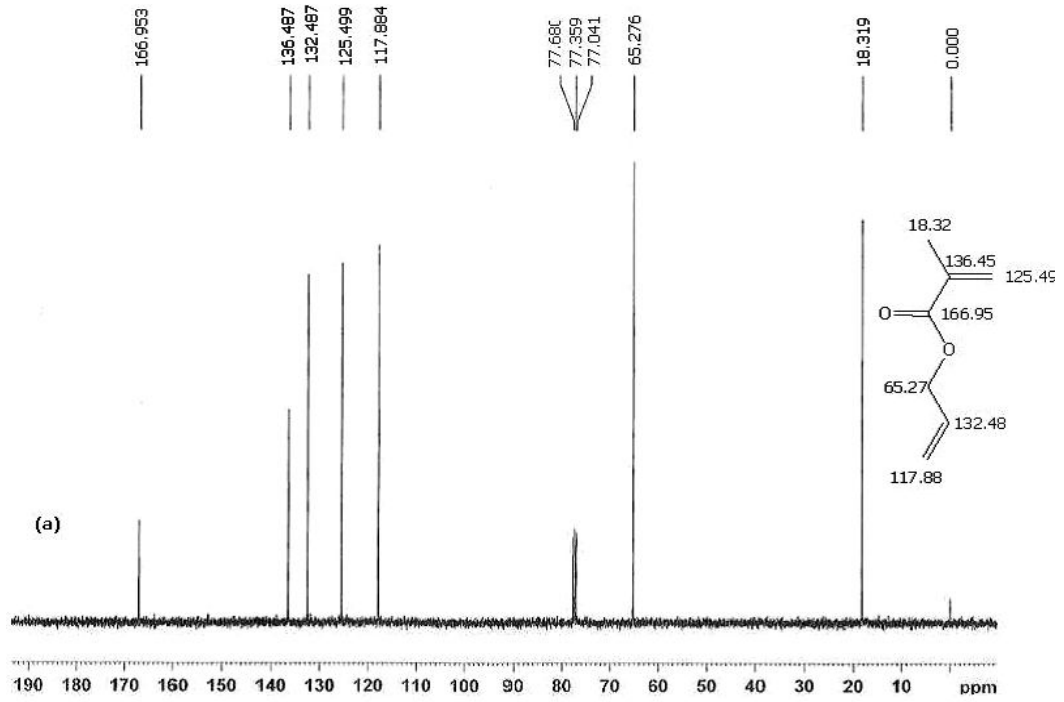
F-R ve K-T yöntemine göre çizilen grafiklerden r_1 değeri ortalama 0.05, r_2 ise 0.66 olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak her iki yöntemle de aynı sonucu bulunması gerekirdi. Fakat kopolimer içindeki bileşenlerin mol kesirleri hesaplanırken deneysel hatalar, reaktivlik oranlarını aynı olması gereken değerlerden bir miktar saptırmıştır. Çıkan sonuçlardan, büyümekte olan her radikal özellikle diğer monomer ile tepkime verme eğiliminde olduğu ve $r_1.r_2=0.033$ yazılabilir. Bu durumda her bir komonomer polimerleşmek için kendini değil diğerini tercih etmektedir. Sonuçta da ardışık kopolimer elde edilmektedir, denilebilir.



Şekil 3.21. Kopolimerleşme sonunda elde edilen ardışık kopolimerin yapısı

3.5. ^{13}C -NMR Çalışması

FTIR çalışması sonucunda bulunan allil gruplarının ve tetrahidro furfural gruplarının kopolimerleşmeye katılmadıklarını desteklemek amacıyla, elde edilen örneklerin NMR spektrumları alınmıştır. Kopolimer örnekleri herhangi bir çözücüde çözünmediği için, örneklerin ancak katı hal karbon-13 NMR spektrumları alınmıştır. Aşağıdaki şekilde (Şekil 3.22) AMA'nın karbon-13 NMR spektrumu verilmektedir. Spektrum üzerinde görülen piklerin ppm değerleri ve karbonların yerleri de aynı şekilde üzerinde verilmiştir.

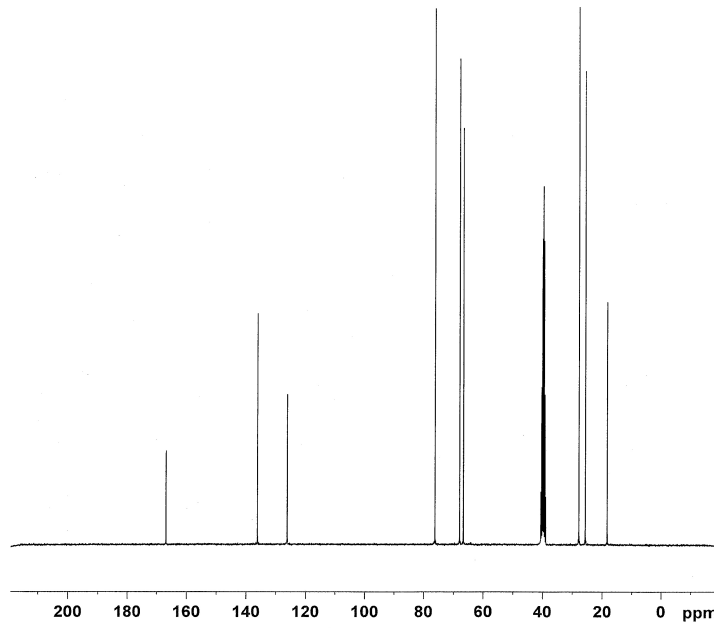


Şekil 3.22. Monomer (AMA) ^{13}C -NMR spektrumu

Fonksiyonel Grup	Kayma(ppm)AMA
-CH ₃	18,32
-OCH ₂ -	65,27
-CH=CH ₂	117,88
CH ₂ =C(CH ₃)-	125,49
-CH ₂ -C(CH ₃)-	-
-CH=CH ₂	132,48
CH ₂ =C(CH ₃)-	136,45
-CH ₂ -C(CH ₃) -	-
-C=O	166,95

Çizelge 3.16. AMA'nın ^{13}C -NMR pikleri

AMA'nın ^{13}C -NMR spektrumunda 117.88 ve 132.48 ppm değerlerinde gelen piklere yapıda bulunan allilik grupların rezonans değerleridir.



```

Current Data Parameters
NAME      3596-Tetrahydrofurfirilmethakr
EXPNO    2
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20090507
Time     12.09
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H/13
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  DMSO
NS       2664
DS       4
SWH      17985.611 Hz
FIDRES   0.274439 Hz
AQ       1.8219786 sec
RG       4597.6
DW       27.800 usec
DE       8.00 usec
TE       291.7 K
D1       2.0000000 sec
d11      0.0300000 sec
DELTA    1.8899999 sec
MCREST   0.0000000 sec
MCWRK    0.0150000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     13C
P1       11.00 usec
PL1      -0.50 dB
SFO1     75.4828396 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2     1H
PCPD2    100.00 usec
PL2       -2.00 dB
PL12     16.90 dB
PL13     16.90 dB
SFO2     300.1612006 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       75.4752920 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40

```

Şekil 3.23. Monomer (THFMA) ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge 3.17. THFMA' nm ¹³C-NMR pikleri

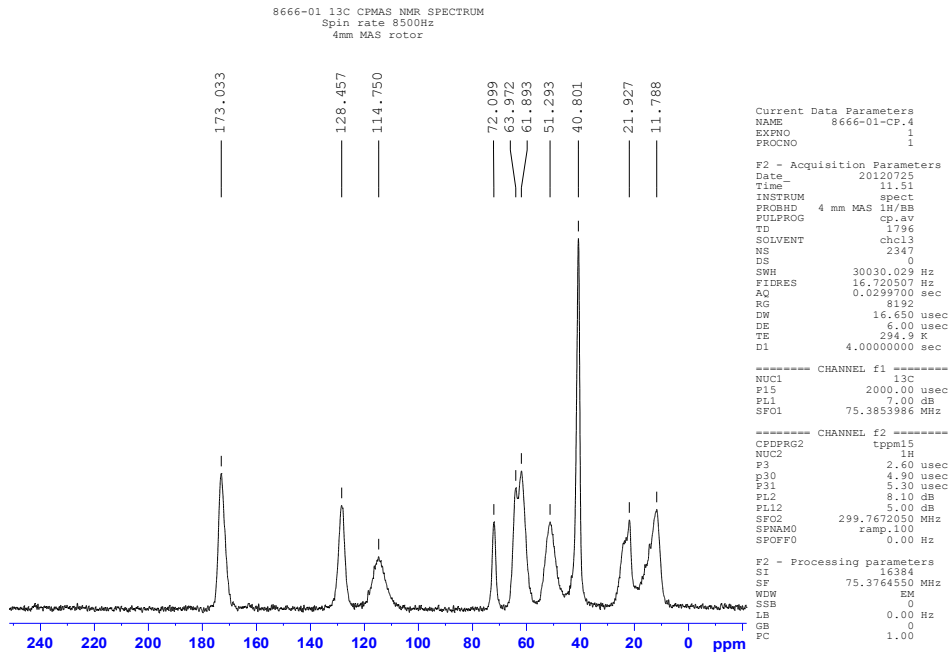
Fonksiyonel Grup	Kayma (ppm)
	THFMA
-CH ₃	18.32
-OCH ₂ -	65.27
CH ₂ =C(CH ₃)-	125.49
-CH ₂ -C(CH ₃)-	-
CH ₂ =C(CH ₃)-	136.45
-CH ₂ -C(CH ₃) -	-
-C=O	166.95
Çözücü (DMSO)	40.0
-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - (THF, halkalı yapıda)	68.4
-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - (THF, halkalı yapıda)	26.5

Yukarıda verildiği üzere THFMA'nın ^{13}C -NMR spektrumundaki 26.5 ve 68.4 ppm değerleri yapıdaki tetrahidro furfuril halkasındaki iki farklı karbona ait rezonans değerleridir.

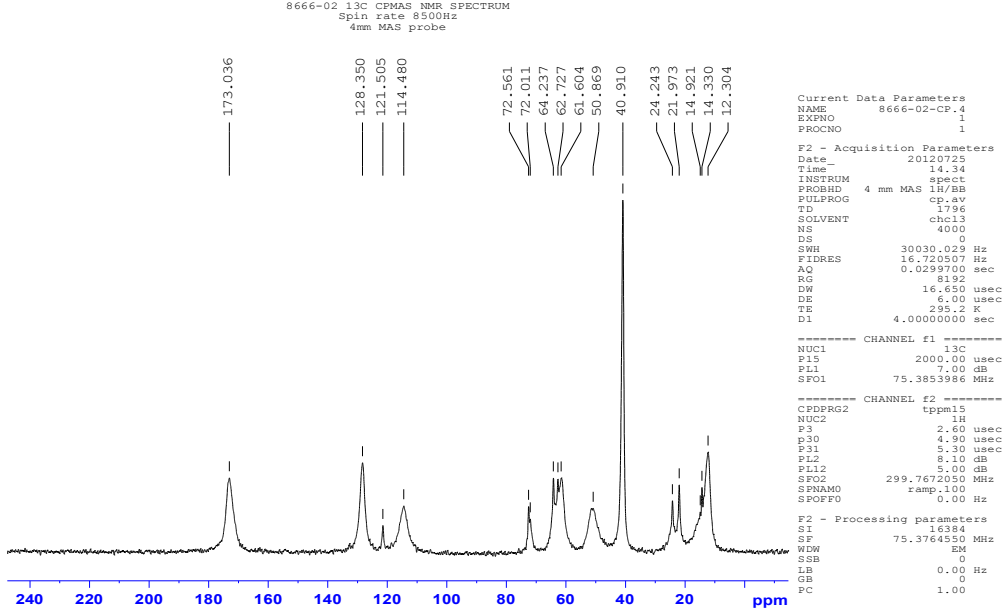
Şekil 3.14 ile 3.18 arasında FTIR spektrumları verilen örneklerin 1, 2 ve 4 olanlarının, ^{13}C -NMR spektrumları alınmış ve kopolimer yapısındaki allilik ve tetrahidro furfuril halkasının varlığı görülmeye çalışılmıştır.

Çizelge 3.14'de 1, 2, ve 4 nolu örneklerin çözelti içindeki derişimleri aşağıdaki gibidir.

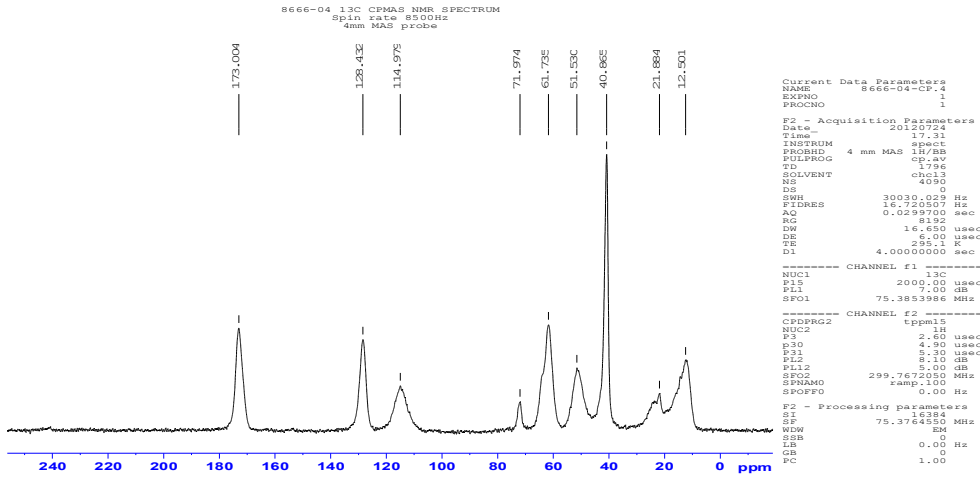
Örnek	M ₁ (AMA)	M ₂ (THFMA)
1	0.247	0.753
2	0.396	0.604
4	0.724	0.276



Şekil 3.24. 1 nolu örnek (AMA'nın mol kesri 0.247, 2.5×10^{-3} M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.4 M H_2SO_4 , %50 İPA (V/V), 4 saat, 25°C)



Şekil 3.25. 2 nolu örnek (AMA'nın mol kesri: $0.396, 2.5 \times 10^{-3}$ M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
0.4 M H_2SO_4 , %50 İPA (V/V), 4 saat, 25°C)



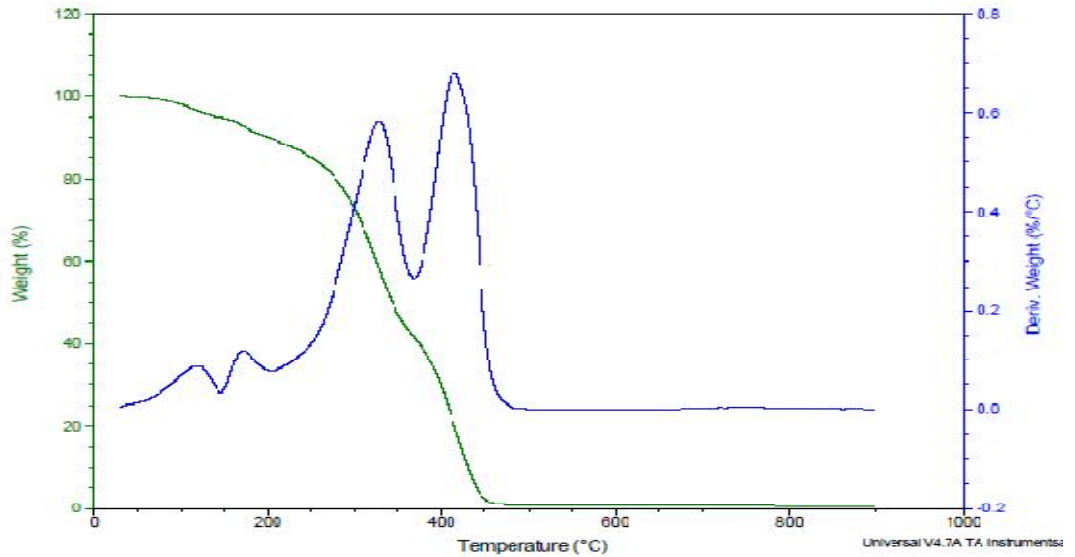
Şekil 3.26. 4 nolu örnek (AMA'nın mol kesri: $0.724, 2.5 \times 10^{-3}$ M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
0.4 M H_2SO_4 , %50 İPA (V/V), 4saat, 25°C)

Şekil 3.24 ile şekil 3.26 arasında verilen ^{13}C -NMR spektrumlarında AMA'nın yapısındaki allil gruplarının 117.88 ve 132.44 ppm değerlerindeki pikleri üç örnekte de bir miktar kaymakla birlikte (114.75-114.98 ppm ve 128.35-128.45 ppm)

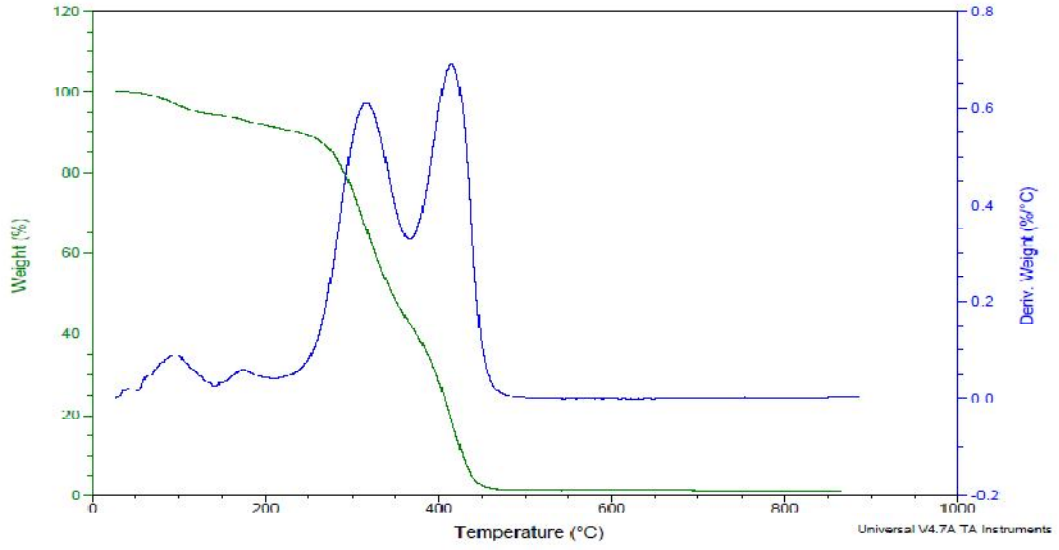
kopolimer spektrumlarında görülmektedir. Aynı şekilde THFMA'nın yapısındaki tetrahidro furfural halkasının içindeki farklı karbonların 26.5 ve 68.4 ppm değerlerindeki pikleri üç örnekte de kaymakla birlikte (21.927-21.973 ve 61.73-64.727 ppm) kopolimer spektrumlarında görülmektedir. Monomerlerdeki 125 ppm civarındaki değerlerde görülen vinilik gruba ait ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$) piki tamamen kaybolmuştur. Bu sonuçlardan FTIR spektrumlarından da görüldüğü gibi polimerleşme mekanizmasının vinilik bağın açılmasıyla yürüdüğü, allilik grubun ve tetrahidro furfural grubunun polimerin içinde yan gruplar olarak kaldığı ve mekanizmaya katılmadığı görülmüştür.

3.6. TGA Analizi

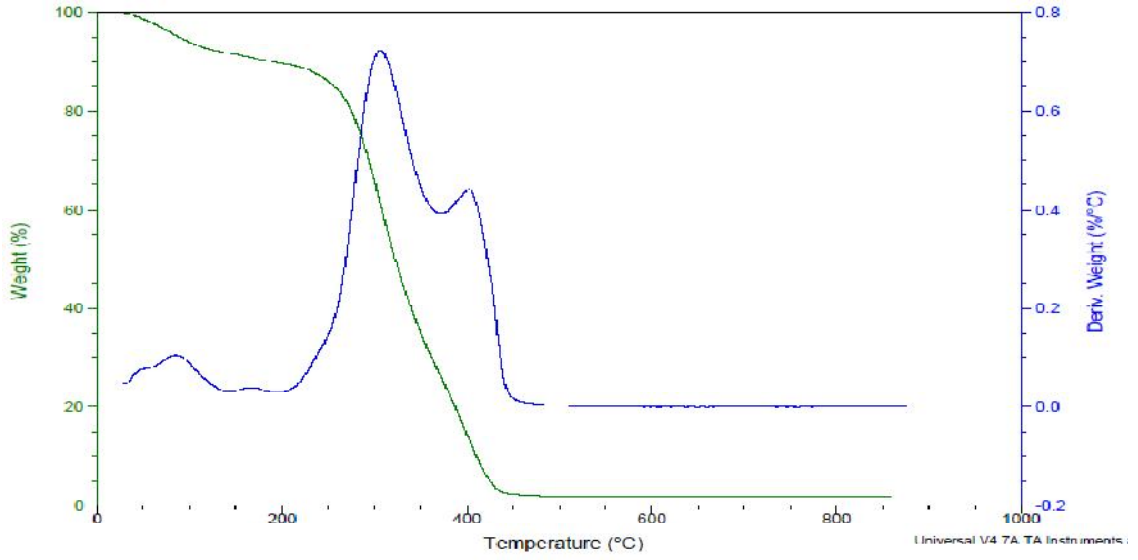
Çizelge 3.14 'de verilen komonomer mol kesirlerinde hazırlanan ve sabit deneysel koşullar altında ($2.5 \times 10^{-3} \text{M Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.4 M H_2SO_4 , %50 İPA (V/V), 4saat, 25°C) elde edilen kopolimerlerin TGA termogramları, 25°C - 900°C aralığında, $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla azot atmosferi altında alınmıştır.



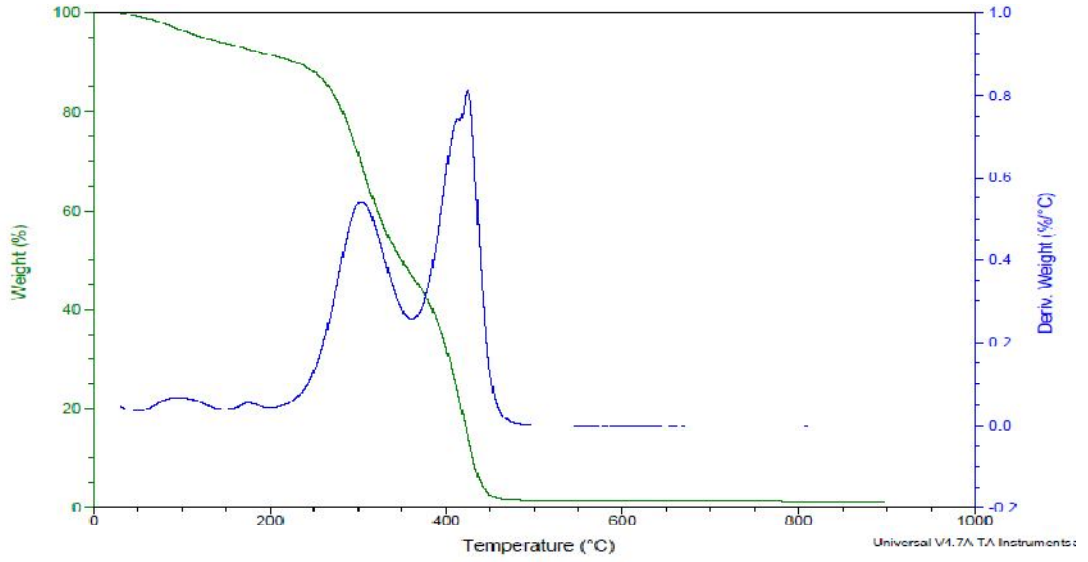
Şekil 3.27. 1 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin TGA termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.266)



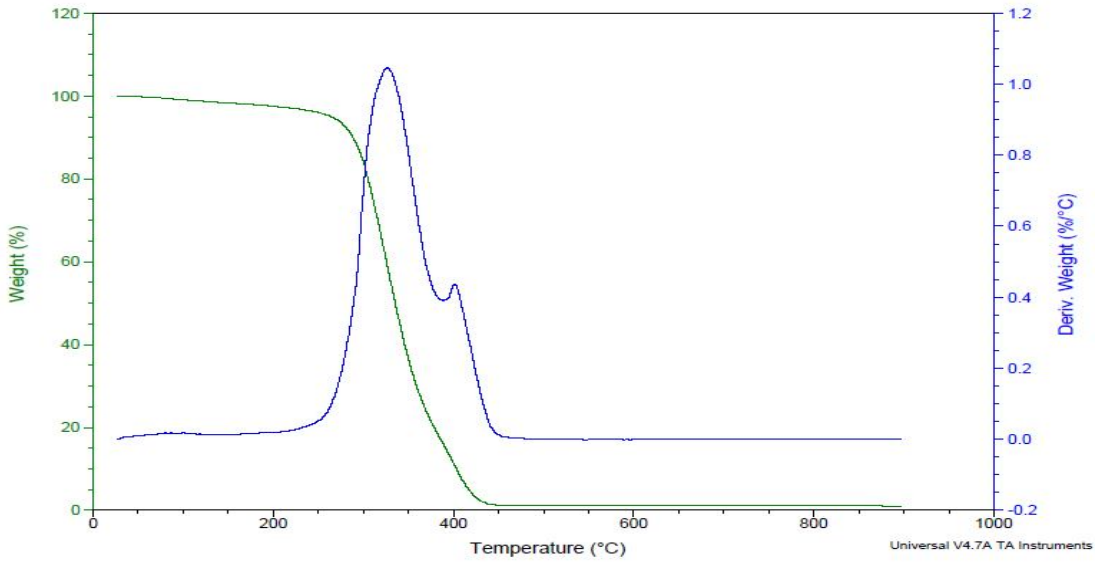
Şekil 3.28. 2 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin TGA termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.334)



Şekil 3.29. 3 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin TGA termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.403)



Şekil 3.30. 4 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin TGA termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.480)

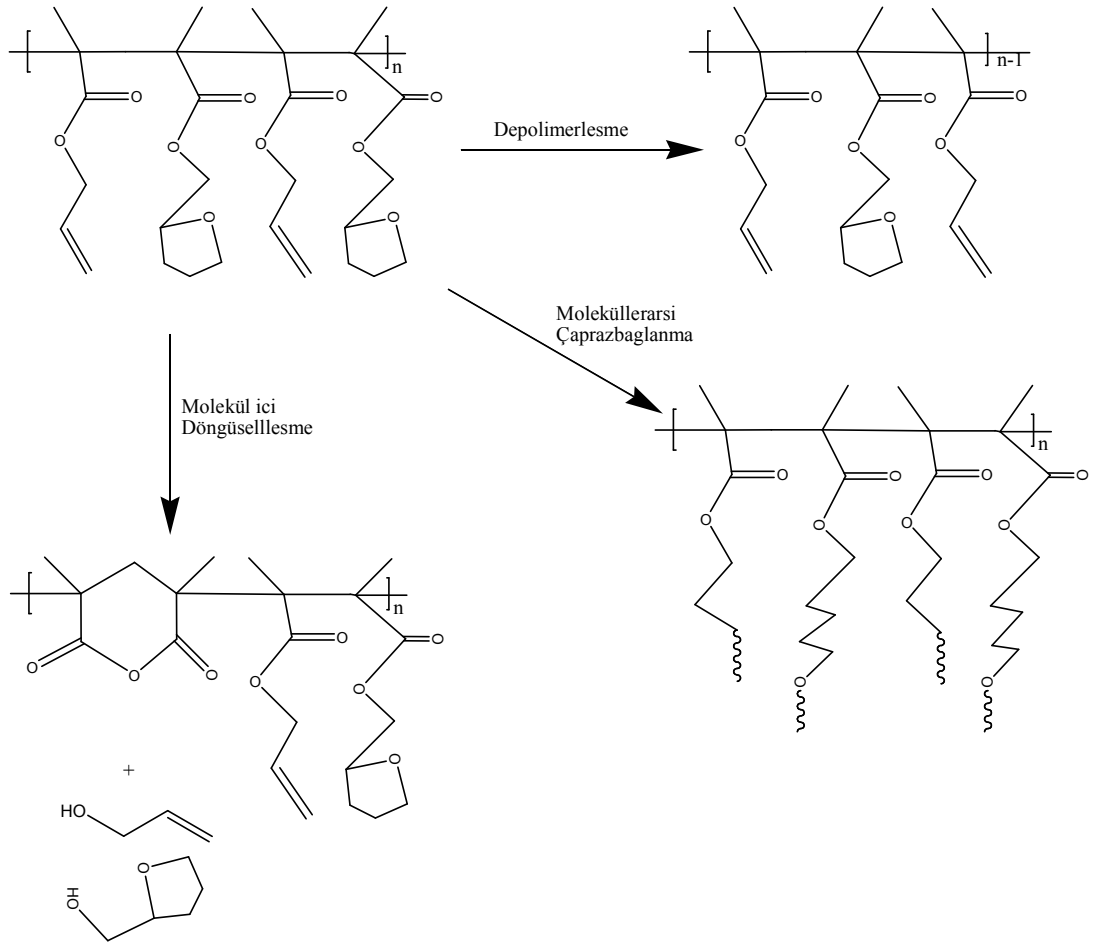


Şekil 3.31. 5 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin TGA termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.532)

Termogramlardan da görüldüğü, kopolimer yapısının içindeki bileşenlerin mol kesirleri farklı olsa dahi, elde edilen ürünlerin bozunma mekanizmaları iki

basamaklıdır. Her seferinde bozunma 200⁰C civarlarında başlamış, 400⁰C civarında iki basamaklı degradasyon görülmüştür. Daha evvel farklı kaynaklarda, poliakrilik ve polimetilakrilik esterlerde sıcaklığın artmasıyla birlikte anhidritlerin oluştuğu, yan gruplara bağlı olarak farklı kimyasalların ortama verildiği ve 200-250⁰C aralığında oluşan bu metakrilit ya da akrilik anhidrid yapıların, polimer yapısına ekstra kararlılık verdiği, bu oluşan kararlı yapıların ise 330-340⁰C'a kadar kararlılıklarını koruduğu rapor edilmiştir[36-40]. San Roman ve arkadaşları polifurfuril metakrilat ile çalışmalarında döngüsel hidrid oluşumunun yanında depolimerleşme ve çapraz bağlanmanında görüldüğünden söz etmişlerdir[41]. A. Usanmaz ve arkadaşları ise AMA'nın termal degradasyonunu TGA-FTIR ve kütle spektrometresi ile çalışmışlar, degradasyonun 335⁰C'da anhidrid ya da lakton oluşumu ile başladığını öne sürmüşlerdir[42]. Usanmaz A. ve arkadaşları çalışmalarında iki basamaklı degradasyon görmüşler, ilk basamağın 225-350⁰C aralığında allil gruplarının yapıdan kopması ile başladığını, ikinci basamakta ise 395-515⁰C aralığında depolimerleşme ve rastgele kopmanın olduğunu, TGA'ya bağlı kütle spektrometresi ve FTIR takip etmişlerdir.

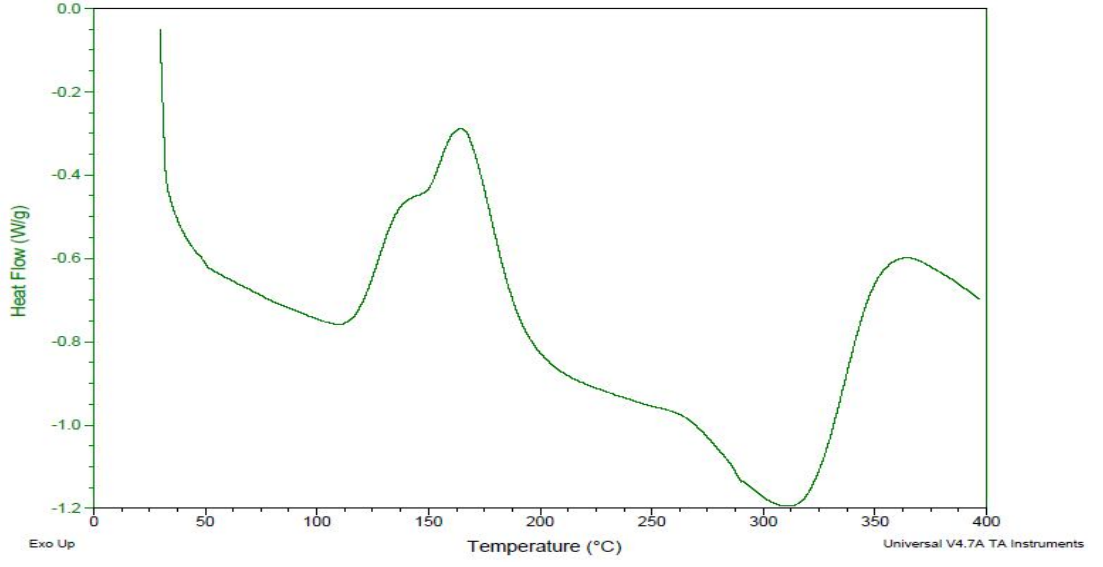
Şekil 3.27 ile 3.31 arasında, yapı içinde AMA'nın mol kesri 0.266 ile 0.532 arasında değişen kopolimer örneklerinin TGA termogramları görülmektedir. Her seferinde iki basamaklı degradasyon görülmüştür. İlk basamak 310-340⁰C arasında ikinci basamak ise genellikle 420⁰C civarındadır. İlk basamakta yapıdan allil alkol ve tetrahidrofurfuril alkol grupları kopmakta ve ana zincir üzerinde anhidrid oluşmaktadır. İkinci basamakta ise muhtemelen depolimerleşme ve rastgele degradasyon görülmektedir.



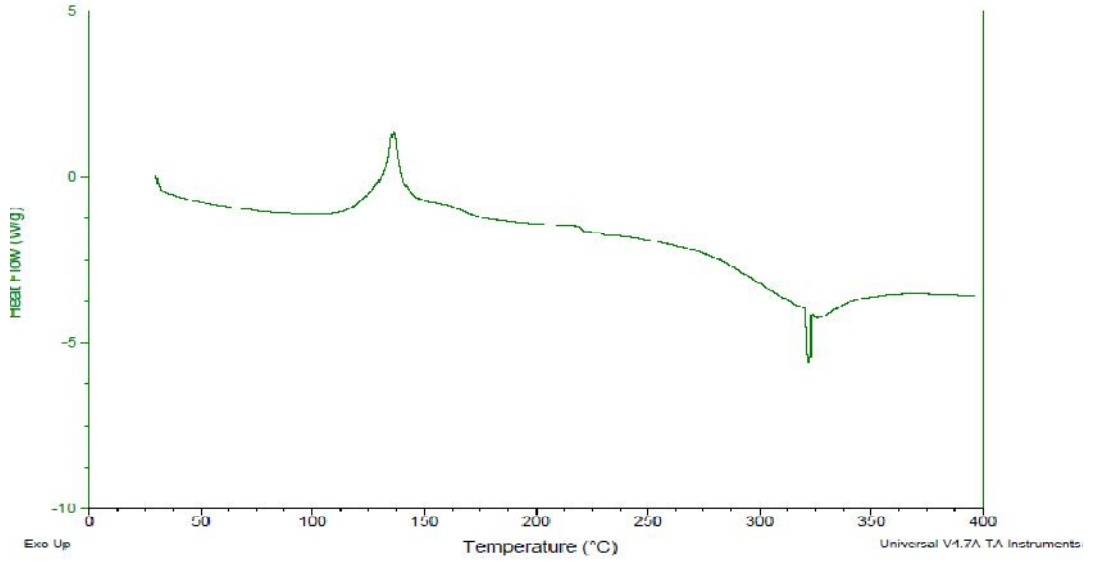
Şekil 3.32. Kopolimerin sıcaklıkla birlikte olası bozunma ürünleri

3.7. DSC Analizi

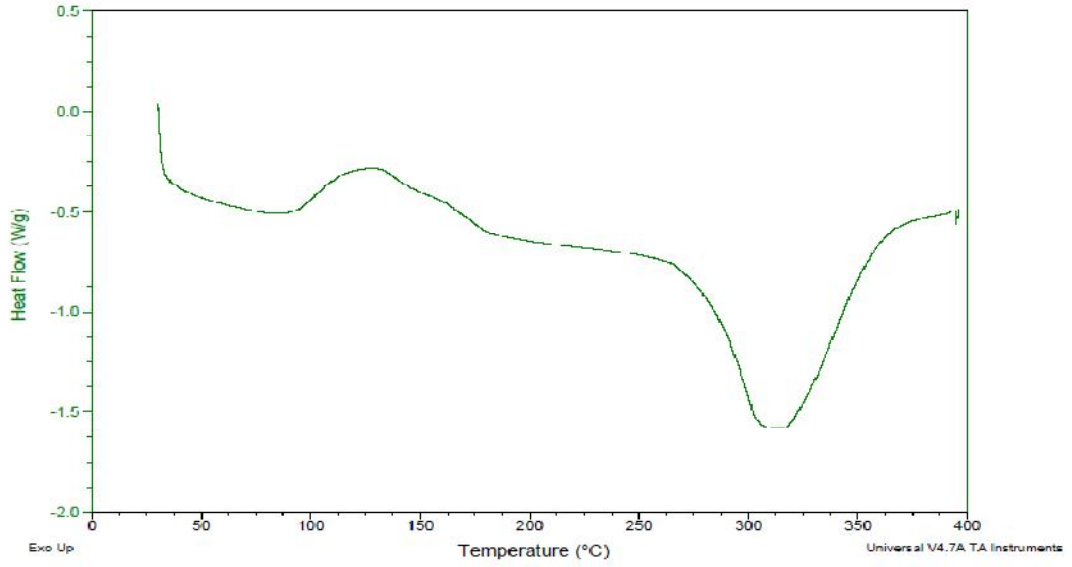
Çizelge 3.14'te verilen monomer mol kesirlerinde hazırlanan ve sabit deneysel koşullar altında ($2.5 \times 10^{-3} \text{ M Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0.4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, %50 İPA (V/V), 4 saat, 25°C) elde edilen kopolimerlerin DSC termogramları, 25°C - 400°C aralığında, $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla inert atmosfer gazı ortamında alınmıştır.



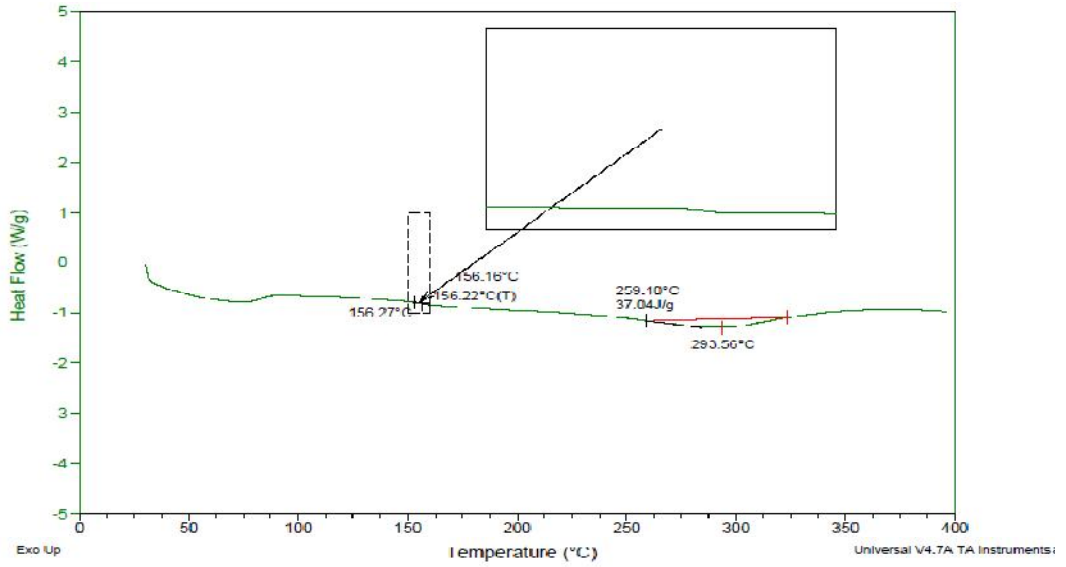
Şekil 3.33. 4 saat 25 °C'daki 1 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.266)



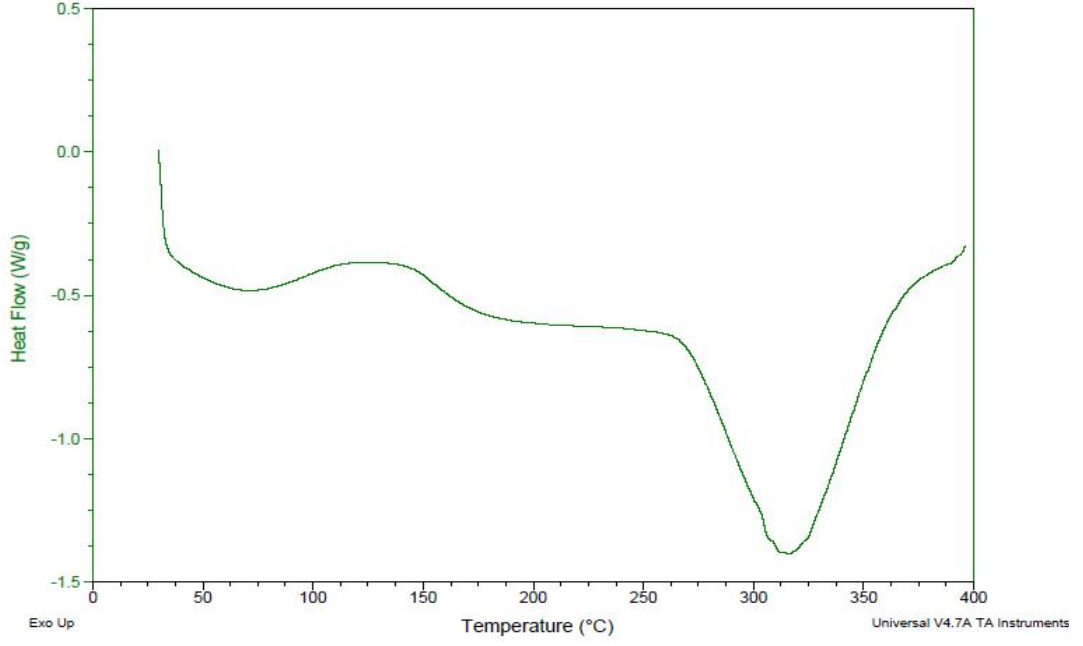
Şekil 3.34. 4 saat 25 °C'daki 2 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.334)



Şekil 3.35. 4 saat 25 °C'daki 3 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.403)



Şekil 3.36. 4 saat 25 °C'daki 4 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.480)

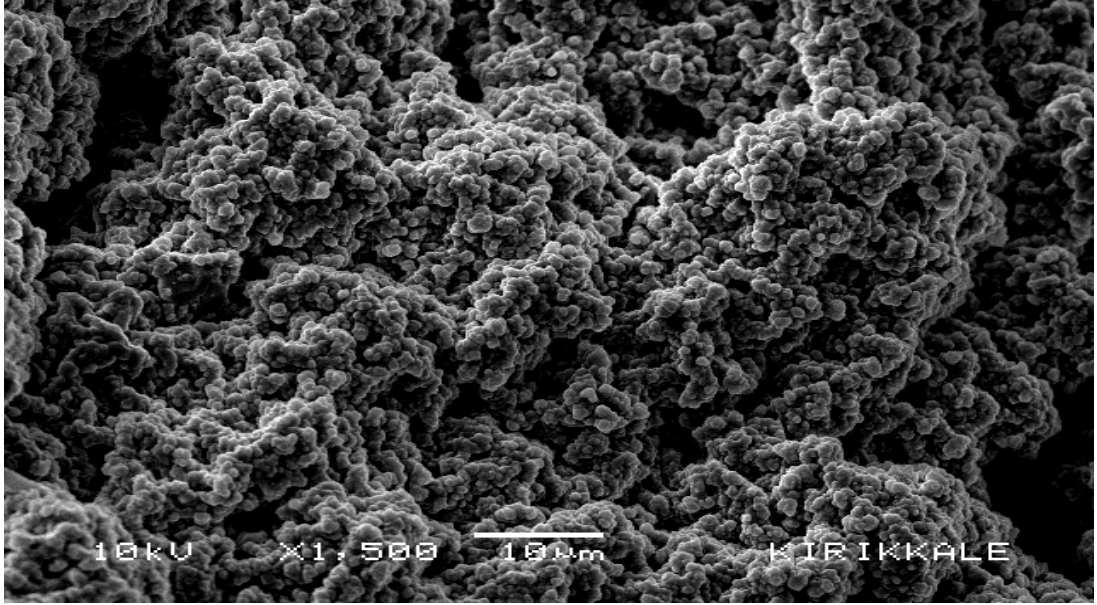


Şekil 3.37. 4 saat 25 °C'daki 5 nolu örneğin kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerin termogramı (AMA'nın yapı içindeki mol kesri 0.532)

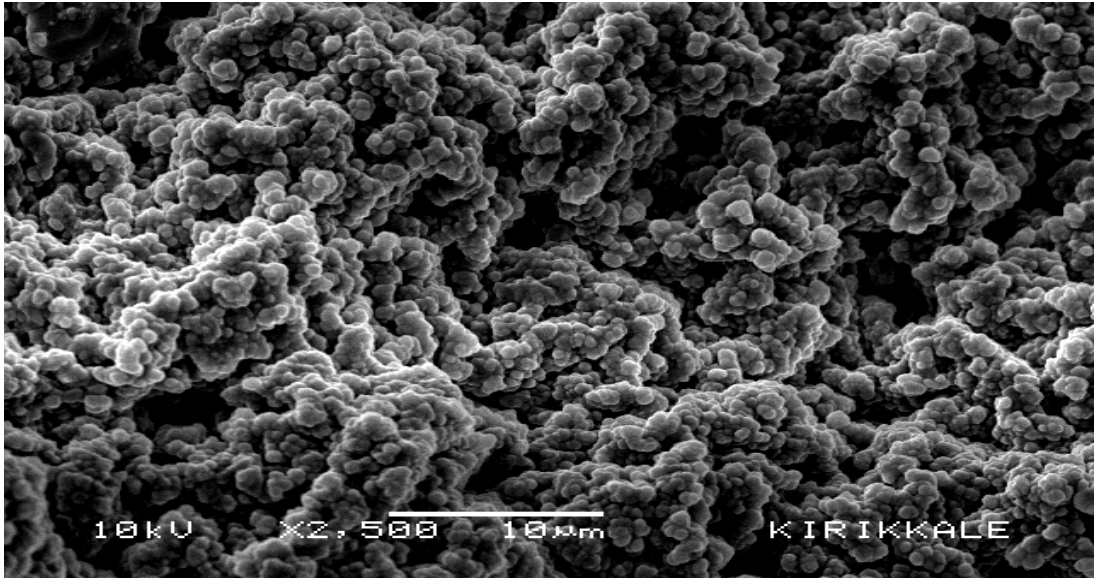
Şekil 3.33 ile şekil 3.37 arasındaki DSC termogramlarından görüldüğü gibi 155°C civarında endotermik bir pik görülmektedir. Bu endotermik pik poly(AMA-ko-THFMA) örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı olarak, 314°C civarındaki geniş ekzotermik pik ise zincir üzerindeki yan grupların kopmasıyla oluşan daha kararlı yapının ekzotermik piki olarak yorumlanmıştır. Bu sıcaklıkta kopolimer zincirleri üzerindeki allilik ve tetrahidro furfuril halkalı yapısının kopmasıyla daha kararlı anhidrid yapısına geçtiği TGA çalışmasında da (310°C-340°C) görülmüştür.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (SEM)

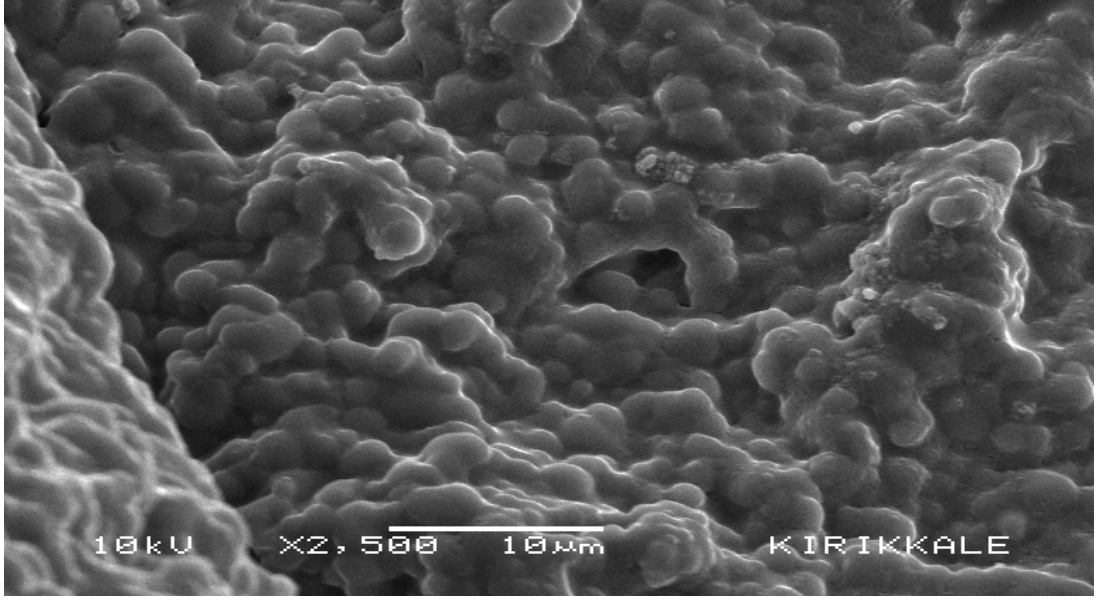
Çizelge 3.14'de verilen örneklerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları alınmıştır. Elde edilen görüntüler hemen hemen aynı şekildedir.



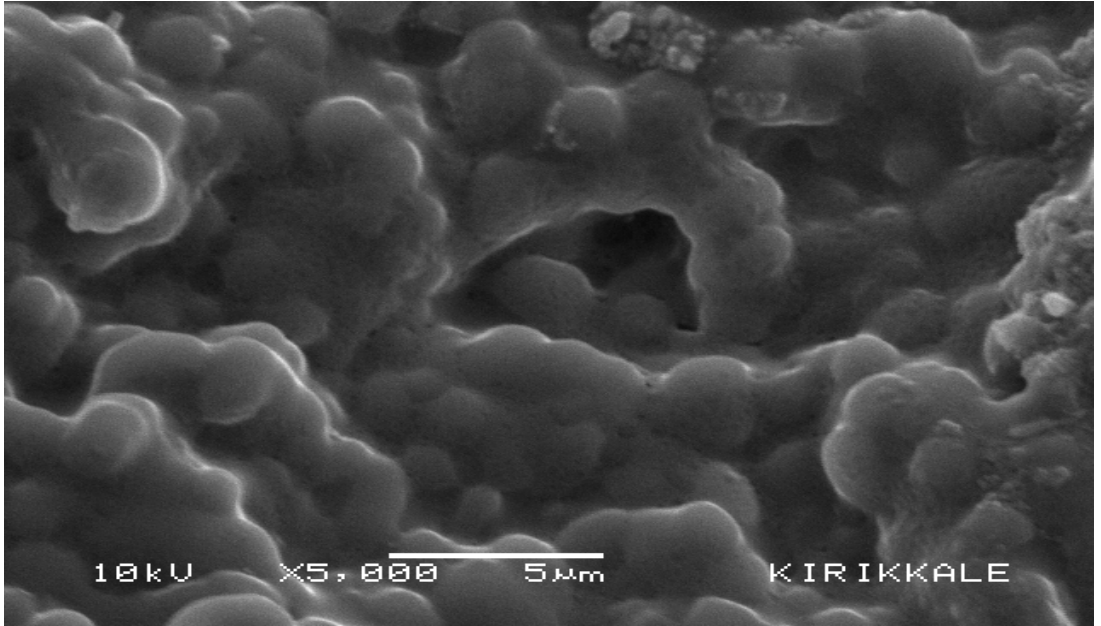
Şekil 3.38. 25 °C' da 4 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen 2 nolu örneğin 1500 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü



Şekil 3.39. 25 °C' da 4 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen 2 nolu örneğin 2500 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü



Şekil 3.40. 25⁰C’ da 4 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen 5 nolu örneğin 2500 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü



Şekil 3.41. 25⁰C’ da 4 saat kimyasal polimerleşme ile elde edilen 5 nolu örneğin 5000 defa büyütülmüş taramalı elektron mikroskop görüntüsü

Elde edilen SEM görüntülerinde örneklerin kristal yapıda olmadığı, süngerimsi yapıda olduğu, yüzeyin gelişmiş güzel büyümüş polimerlerden meydana geldiği ve yapının içinde küçük gözeneklerin olduğu görülmüştür.

4. SONUÇLAR

1. Allil metakrilat, tetrahidrofurfuril metakrilat Ce(IV) varlığında, İPA ile elektrokimyasal ve kimyasal olarak polimerleşmektedir. Elde edilen kopolimerler yaygın organik çözücülerde çözünmemektedir.
2. Elektrokimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimerlerin yüzde dönüşüm değerleri kimyasal polimerleşme ile elde edilenlerden ya daha düşüktür ya da eşittir.
3. Polimerleşme sırasında allil ve tetrahidro furfuril grupları kopolimerleşmeye katılmamaktadır. Polimerleşme vinilik bağın açılmasıyla yürümektedir.
4. Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleri ile monomer reaktivlik oranları hesaplanmıştır. Her iki yöntemle de, r_1 değeri ortalama 0.05, r_2 ise 0.66 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre ardışık kopolimer elde edilmiştir.
5. Kimyasal polimerleşme ile elde edilen kopolimer örneklerinin TGA termogramlarında iki basamaklı bozunma görülmüştür. İlk basamakta anhidrid oluşumu daha sonra depolimerleşme ya da rastgele degradasyon görülmüştür. (500⁰C'dan sonra polimerden hiçbir şey kalmamaktadır.)
6. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı 155⁰C civarındadır.
7. Kopolimerlerin elde edilen SEM görüntülerinde, kopolimerlerin rastgele kümelendiği, birbiri üzerine yığıldığı ve yapının içinde küçük gözenekler bulunduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Baysal, B., Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, ISBN,975, 429, 064, 4, Ankara, 1994.
- [2] Collins, E.A., Bares, J., Billmeyer, F. W., Experiments in Polymer Science, 1973.
- [3] A.Parıl, Stiren-Metil Metakrilatın Serbest Radikal Kopolimerizasyonunda Monomer Reaktiflik Oranının UV İzleme Yöntemi ile Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2002.
- [4] Parambil, A. M., Puttaiahgowda, Y. M., Shankarappa, P., Copolymerization of N-Vinyl Pyrrolidone with methyl methacrylate by Ti(III)-DMG redox initiator. 576, 104, 2011.
- [5] Liu, Y., Mao, R., Huglin, M. B., Reactivity ratios in copolymerizations involving allyl methacrylate. 37, 1437-1441. 1996.
- [6] Saçak, M., Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, ISBN, 975, 8640, 27, 5, Ankara, 2004.
- [7] Billmeyer, F. W., Textbook of Polymer Science. Second Edition, New York, 1971.
- [8] Vorob'eva, A.I., Prochukhan, Yu.A., Monakov, Yu.B., Free-Radical Polymerization of Allyl Compounds, Polymer Science, 45, No.1, 2003.
- [9] Saraç, A. S., Redox Polymerization. Prog. Polym. Sci., 24, 1149-1204.1999.
- [10] Saraç, A.S., Yavuz,Ö., Sezer, E., Journal of Applied Polymer Science, 72, 861-869, 1999.

- [11] E.İşır, Allil Metakrilatın Ce(IV) Varlığında Polimerleşmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2009.
- [12] B. Uygan, Tetrahidrofurfuril Metakrilatın Ce(IV) - DMF Redoks Sisteminde Polimerleşmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2010.
- [13] Fernandez, M. D., Fernandez, T., Fernandez, M. J., Guzman, G. M., Journal of Polymer Science, 22, 2729-2732, 1984.
- [14] Fernandez, M.N., Guzman, G.M., J Polym Sci, 27, 2703, 1989.
- [15] Fernandez, M.N., Pelayo, A., Otero, T.F., Guzman, G.M., J Polym Sci, Polym Lett Ed, 23, 79, 1985.
- [16] Gupta, K.C., Behari, K., J Polym Sci, 24, 767, 1984.
- [17] Hana, S.B., Carrol, W.R., Attiga, S., Webb, W.H., Naturforsch, Z., B Anorg Chem, 30, 409, 1975.
- [18] Saraç, A.S., Başak, H., Soydan, A.B., Akar, A., Die Angew, Macromol Chem, 198, 191, 1992.
- [19] Erbil, C.D., Ustamehmetoğlu, B., Uzelli, G., Saraç, A.S., Eur Polym J 30, 149, 1994.
- [20] Saraç, A.S., Ustamehmetoğlu, B., Erbil, C., Polym Bull, 32, 91, 1994.
- [21] Erbil, C., Soydan, A.B., Aroğuz, A.Z., Saraç, A.S., Die Angew, Macromoleculer Chem, 213, 55, 1993.
- [22] Büyüklen, S., Saraç, A.S., Zeit for Phys Chem, 205, 181, 1998.

- [23] Saraç, A.S., Göçmen, A., Effect of acrylamide concentration on the kinetics of oxidation of tartaric acid by cerium (IV) in the sulfuric perchloric acid media. *J. Soln. Chem*, 19, 901,1990.
- [24] Saraç, A.S., Özkara, Ş., Diler, İ. Z., *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 1410-1419, 2001.
- [25] Saraç, A.S., Özkara, Ş., Ustamehmetoğlu, B., and Sezer, E., *Journal of Macromolecular Science*, 40, 2, 193-207, 2003.
- [26] Ustamehmetoğlu, B., Diler, Z. İ., Saraç, A.S., *International Journal of Polymer Anal, Charact*, 7, 263-272, 2002.
- [27] Dinçer, B., Bayülken, S., Saraç, A.S., *J Appl. Poly. Sci*, 63, 1643-1648, 1997.
- [28] Saraç, A.S., Özkara, Ş., *Macromol Chem. Phys.*, 201, 2742-2746, 2000.
- [29] Saraç, A.S., Özkara, S., Ustamehmetoğlu, B., Özgür, G., *Journal of Polymer Science, Part A: Polym. Chem.*, 37, 2319-2327, 1999.
- [30] Saraç, A.S., Erbil, C., Soydan, A.B., *J Appl. Poly. Sci.*, 44, 877-881, 1992.
- [31] Saraç, A.S., Cebeci, F.C., *International Journal of Polymeric Materials*, 53,763-776, 2004.
- [32] Hou, C., Ying, L., Wang, C., *Journal of Materials Science*, 40, 609-612, 2005.
- [33] Zaldivar, D., Peniche, C., Bulay, A., Roman, J. S., *Polymer*, 22, 21, 1992.
- [34] Zaldivar, D., Peniche, C., Bulay, A., Roman, J. S., *Journal of Polymer Science*, 31, 625-631, 1993.

- [35] Kumar, G., Nisha, N., Mageswari, S., Subramanian, K., J Polym. Res, 18, 241-250, 2010.
- [36] Grant, G.H., Grassie, N., Polymer 1, 125, 1960.
- [37] Conley, R.T., Malloy, R., Termal stability of vinyl and vinylidene polymers, 223, 1970.
- [38] McCaugh, M.C., Kottle, S., J. Polym. Sci., 35, 817, 1967.
- [39] Kabanov, V.P., Putnitskaya, A., Suedeling, P., J. Polym. Sci., 17, 1848, 1975.
- [40] Eisenberg, A., Yokoyama, T., Sandalida, E., J. Polym. Sci., 1717, 1969.
- [41] San Roman, J., Madruga, E.L., Pargada, L., Poly. Deg. And Stab., 19, 161, 1987.
- [42] Vardareli, T.K., Keskin, S., Usanmaz, A., Journal of Macromolecular Science, 43, 1569-1581, 2006.