

66617

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANOFOSFONİK ASİT İÇEREN
VİNİL POLİMERLER SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Kimyager Nesrin KÖKEN ÖZ

Y.Ö. YATIRIM KURULU
DOKTORA TEZİ

Tezin Enstitüye Veriliş Tarihi : 27 Aralık 1997

Tezin Savunulduğu Tarih : 7 Nisan 1997

Tezin Danışmanı

: Prof.Dr. Ahmet AKAR

Ahmet Akar

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof.Dr. Yusuf YAĞCI

Prof.Dr. Niyazi BIÇAK

N. Biçak

Prof.Dr. Abdülkadir KUYULU

Prof.Dr. İskender YILGÖR

İskender Yilgör

NİSAN 1997

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca, her konuda desteğini gördüğüm kıymetli hocam Prof.Dr. Ahmet AKAR'a, yardım ve ilgilerinden dolayı Doç.Dr. Oya ATICI'ya; Doç.Dr. Ümit TUNCA'ya; Prof.Dr. Yusuf YAĞCI'ya; Prof.Dr. Niyazi BIÇAK'a; Prof.Dr. A.Sezai SARAÇ'a; her zaman olduğu gibi tez çalışmam boyunca da yardımlarını esirgemeyen ablam Y.Doç.Dr. Nilgün KIZILCAN'a; değerli arkadaşlarım Uzman.Mustafa ÖZDEMİR'e; Araş.Gör. Ayşe DAUT'a ve tüm Organik Kimya Anabilim Dalı'ndaki hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma; özellikle ³¹P NMR çekimlerinden dolayı Berlin Üniversitesi'nden Dr. Birol KARAKAYA'ya, Monsanto (Belçika) firması yetkililerine,tezimin yazımında yardımcı olan Aylin ELBAY'a teşekkür ederim.

Ayrıca bana her konuda destek olan, askerde bile bu desteklerini eksik etmeyen sevgili eşim Ercan ÖZ'e de teşekkür ederim.

Aralık 1996

Nesrin KÖKEN ÖZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2 TEORİK KISIM	3
2.1. Genel Bakış.....	3
2.2. Serbest Radikal Polimerleşmesi.....	3
2.3. Polimerleşme Kinetiği.....	7
2.4. Radikal Oluşum Reaksiyonları.....	10
2.4.1. Peroksitler.....	10
2.4.2. Azo Bileşikleri.....	10
2.4.3. Redoks Sistemler.....	11
2.4.3.1. Peroksitli Redoks Sistemleri.....	11
2.4.3.2. Peroksidisülfatlı Redoks Sistemi.....	12
2.4.3.3. Peroksidifosfat Sistemleri.....	14
2.4.3.4. Ce(IV)-İndirgen Bileşik Sistemi.....	16
2.5. Ce(IV)-İndirgen Bileşik Sisteminin Polimer Sentezlerinde Kullanımı	16
2.5.1. Seryum Bileşiklerinin Yapısı ve Oksidasyon Potansiyelleri.....	17
2.5.2. Ce (IV)-Organik İndirgen Bileşik Redoks Reaksiyon Mekanizması	18
2.5.3. Graft Kopolimerler.....	20
2.5.4. Blok Kopolimer.....	22
2.6. Fonksiyonel Uç Gruplu (Teleklik) Vinil Polimer Eldesi	23
2.6.1. Zincir Transfer Bileşiği.....	27
2.6.1.1. Zincir Transferinin Etkisi.....	27
2.6.1.2. Zincir Transfer Bileşiğine Transfer.....	29
2.6.1.2.1. C_s in Hesaplanması.....	29
2.6.1.2.2. Zincir Transferinde Yapı ve Reaktivite.....	30
2.6.1.2.3. Zincir Transfer Bileşiğinin Uygulama Alanları.....	34
2.6.2. Redoks Polimerleşme Yöntemi ile Fonksiyonel Uç Gruplu Polimer Eldesi.....	35
2.7. Fosforlu Bileşikler ve Fosfor İçeren Polimerler.....	37
2.7.1. Fosforun Elektronik Yapısı, Oksitleri ve Asitleri.....	37
2.7.2. Fosfor İçeren Polimerler.....	40

2.8. Poliakrilik Asit ve Suda Çözünen Kopolimerleri.....	44
2.8.1. Poliakrilik Asitin Endüstriyel Önemi ve Kullanım Alanları.....	47
2.8.2. Polielektrolitlerde Molekül Ağırlığı Tayini.....	49
2.9. Fotokimyasal Polimerleşme.....	51
2.9.1. Isısal ve Redoks Başlatıcıların Işınlanması.....	53
2.10. Polivinilamin Eldesi.....	56
2.10.1. Polivinilaminin Kimyasal Reaksiyonları.....	59
2.11. Mannich Reaksiyonlarıyla Aminometilen Fosfonik Asit Sentezi.....	61
BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM.....	63
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	63
3.2. Kullanılan Aletler.. ..	66
3.3. Polimerleşmenin Yapısı.....	66
3.3.1. Organofosfonik Asit Bileşiği-Ce(IV) Sistemiyle Poliakrilonitril Eldesi.....	66
3.3.2. Organofosfonik Asit Bileşiği-Ce(IV) Redoks Sistemi ile Poliakrilik Asit Eldesi	67
3.3.3. Aminotrimetilen Fosfonik Asit-Ce(IV) ile Akrilik Asit-Maleik Anhidrit Kopolimerinin Eldesi.....	68
3.3.4. Ce(IV) ile Akrilonitril/2-Akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) Kopolimerinin Eldesi.....	68
3.3.5. Blank Deneyler.....	69
3.3.6. N,N-di(metilen Fosfonik Asit) Etanol Amin ile Siklik Fosfor Esterinin Ayrılması.....	69
3.3.7. N,N-di(metilen Fosfonik Asit) Etanol Amin ve Siklik Fosfor Esteri ile Polimerleşme.....	69
3.3.8. N-oxo-N,N,N tri(metilen Fosfonik Asit) ile Polimerleşme.....	69
3.3.9. Saflaştırılmış Toz Halindeki 1-Hidroksi Etiliden (1,1-Difosfonik Asit) ile Polimerleşme.....	70
3.3.10. Akrilik Asidin 2-Amino Etanetiol Hidroklorür Varlığında Polimerleşmesi (Amin uç gruplu poliakrilik asit).....	70
3.3.11. Akrilik Asit-Akrilamidin 2-Amino Etanetiol Hidroklorür Varlığında Kopolimerleşmesi ile Amin Uç Gruplu Polimer Eldesi.....	71
3.3.12. Akrilik Asidin Tioglikolik Asit Varlığında Polimerleşmesi (Düşük mol ağırlıklı poliakrilik asit eldesi).....	71
3.3.13. Akrilamidin Tioglikolik Asit Varlığında Polimerleşmesi (Düşük mol ağırlıklı poliakrilamid eldesi).....	71
3.3.14. Poliakrilamide ve Kopolimerlerine Hoffman Reaksiyonunun Uygulaması	72
3.3.15. Nitrolotrismetilentrifosfonik Asit (ATMP) Sentezi	73
3.3.16. Oktilimino Dimetilen Difosfonik Asit Sentezi	73
3.3.17. Poli(akrilik asit-ko-vinil amin) 'de Metilen Fosfonik Asit Gruplarının Oluşturulması.....	74
3.3.18. Mannich Reaksiyonu ile Metilen Fosfonik Asit Uç Gruplu Poliakrilik Asit Eldesi.....	74
3.3.19. Organofosfonik Asit Bileşiği-Ce(III) Sistemiyle Fotopolimerleşme.....	75

3.3.20. Molekül Ağırlığı Tayini.....	75
3.3.21. Kazan Taşı Engelleme Deneyleri.....	77
3.3.22. Fosfor Tayini.....	77
BÖLÜM 4. ORGANOFOSFONİK ASİT-Ce(IV) REDOKS SİSTEMİYLE RADİKAL POLİMERLEŞME.....	78
4.1. Değişik Organofosfonik Asit -Ce(IV) Redoks Sistemiyle Polimerleşme.....	78
4.1.1. Ortamın pH'ının Etkisi.....	79
4.1.2. Seryum (IV) Stok Çözeltisi Konsantrasyonunun Etkisi.....	79
4.1.4. Değişik Vinil Monomerlerinin Ce(IV) - ATMP Sistemi İle Polimerleşmesi.....	83
4.1.5. Düşük Molekül Ağırlıklı Poliakrilik Asit Eldesi Denemeleri.....	87
BÖLÜM 5. ORGANOFOSFONİK ASİT GRUPLARI İÇEREN DÜŞÜK MOL AĞIRLIKLIL POLİAKRİLİK ASİT SENTEZİ.....	93
5.1. Tekrarlanan Üniteye Yan Grup Olarak Amino Metilen Fosfonik .. Asit İçeren Düşük Mol Ağırlıklı Poliakrilik Asit Elde Edilişi.....	93
5.2. Organofosfonik Asit Uç gruplu Poliakrilik Asit Eldesi.....	117
5.3. Amino Metilen Fosfonik Asit Grupları İçeren Düşük Molekül Ağırlıklı Poliakrilik Asitlerin, Kazan taşı Oluşumunu Engellemesi.....	126
BÖLÜM 6. ORGANOFOSFONİK ASİT- CE(III) SİSTEMİYLE FOTOPOLİMERLEŞME.....	128
BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	134
KAYNAKLAR.....	136
EKLER.....	143
EK-A: TABLO 4.5'DEKİ POLİMERLERİN η DEĞERLERİNİN HESAPLANMASINA AİT GRAFİKLER	143
EK-B : TABLO 6.3'DEKİ POLİMERLERİN η DEĞERLERİNİN HESAPLANMASINA AİT GRAFİKLER.....	145
EK-C : TABLO 6.4'DEKİ POLİMERLERİN η DEĞERLERİNİN HESAPLANMASINA AİT GRAFİKLER.....	147
ÖZGEÇMİŞ.....	149

ÖZET

Bu çalışmanın ilk kısmında organofosfonik asit-Ce(IV) redoks sistemiyle çeşitli vinil monomerlerinin polimerleşmesi incelenmiştir. Organofosfonik asit bileşikleri olarak; aminotrimetilen fosfonik asit (ATMP), 1-hidroksi etiliden (1,1-difosfonik asit) (HEDP), dietilentriamin penta (metilen fosfonik asit) (DTPMPA), N,N-di(metilen fosfonik asit) etanol amin (DMPEA), siklik fosfonik asit esteri (CPA), N,N-di(metilen fosfonik asit) N-metil amin (DMPAMA), Dequest 2086 kullanılmıştır. Vinil monomeri olarak akrilonitril, vinil asetat, 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS), stiren, akrilik asit, akrilamid, maleik anhidrit, itakonoik asit, sodyum vinil sülfonat kullanılmıştır. Stiren, vinil asetat, itakonoik asit ve sodyum vinil sülfonatla homopolimerleri elde edilememiştir. Elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aminometilen fosfonik asit gruplarının bulunduğu görülmüştür.

İkinci bölümde ise; zincir ucunda aminofosfonik asit grubu içeren molekül ağırlığı 10.000'den az olan poliakrilik asit sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 2-amino etantiol bileşiği kullanarak amin uç gruplu düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit elde edilmiş, daha sonra Mannich reaksiyonu uygulanarak amin uç grupları, amino di(metilen fosfonik asit)'e dönüştürülmüştür. Zincir transfer bileşiği olarak tioglikolik asit alınarak düşük molekül ağırlıklı poliakrilamid, değişik oranlardaki akrilamidle, akrilamid-akrilik asit kopolimerleri elde edilmiştir. Bu polimerlere Hofmann degradasyonu uygulanarak poli (akrilik asit-ko-vinil amin) polimerleri elde edilmiştir. Bu kopolimerlerin amin grupları; Mannich reaksiyonu ile amino di(metilen fosfonik asit) gruplarına dönüştürülmüştür. Bu şekilde sentezlenen; yan grupta ve uç grupta aminometilen fosfonik asit grubu içeren düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asitler, endüstriyel olarak kazantaşı oluşumunun engellenmesinde ticari poliakrilik asit ile mukayese edilmiştir. Her iki tür poliakrilik asitin, ticari poliakrilik asitden 3- 4 kat daha etkin olduğu bulunmuştur.

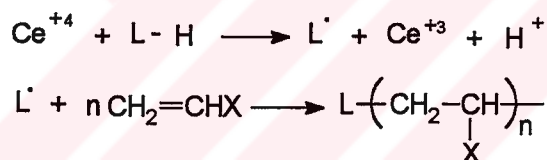
Çalışmanın son kısmında ise, aminometilen fosfonik asitler, Ce(III), ışık üçlü sistemiyle vinil monomerlerinin fotopolimerleşmesi çalışılmıştır. Burada ATMP-vinil asetat ve HEDP-akrilik asitle polimer elde edilememiştir. Monomere bağlı olarak kullanılan organofosfonik asit bileşiğinin uygun seçilmesinin gerektiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca Ce(III) konsantrasyonu ve HEDP, ATMP konsantrasyonlarının molekül ağırlığına ve verime etkileri çalışılmıştır. Organofosfonik asit konsantrasyonu veya Ce(III) konsantrasyonu arttıkça molekül ağırlığı düşmektedir.

THE SYNTHESIS OF VINYL POLYMERS CONTAINING ORGANOPHOSPHONIC ACID

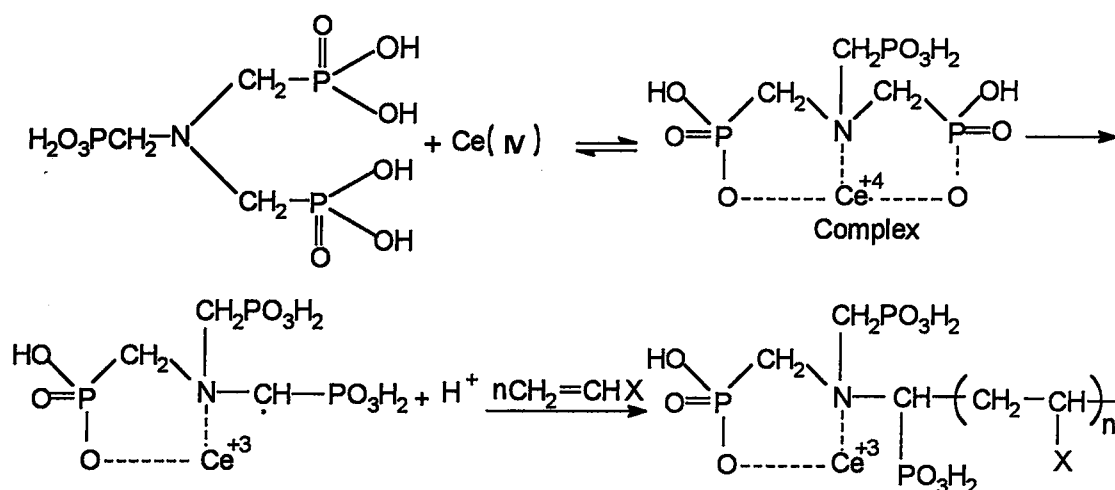
SUMMARY

Redox polymerization of vinyl monomers is one of the most used polymerization method in industry. The polymer produced with this method usually contains corresponding chain ends. For example, persulphate/ Fe^{+2} and bisulphite redox system is used for polymerization of acrylonitrile/vinyl acetate and the product, poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) contains sulphonate/sulphate chain end which is necessary for succesful dying of fibre produced from these polymers .

Redox system of Ce^{+4} -organic reducing agent was recently used in our department for the preparation of block/graft copolymers. In this redox system polymer chain contains organic reducing agent chain ends. This method was used for the preparation of desired chain-ended vinyl polymers. The redox polymerization may be represented as follows; L: organic reducing agent.



In this work, Ce^{+4} -organophosphonic acid system was used for polymerization of vinyl monomers in order to produce vinyl polymers with organophosphonic acid chain ends. The results are summarized in the Table 1. The proposed redox initiation and polymer formation can be described as follows:



Organophosphonic acid groups are expected to impart water absorption and inflammability to the polymers. As seen in the Table 1, a number of organophosphorous compounds acted as reducing agent and reasonable yields were obtained. This system was used for the polymerization and copolymerization of other monomers such as acrylic acids and acrylamide. The results are summarized in the Table 2.

Table 1. Polymerization of acrylonitrile with the redox system of Ce(IV)-organophosphorous acids.
[Acrylonitrile]: 0.67 mol/l, T: 20°C, t: 4 h.

Organophosphorous Acid	Conc. mol/l	Ce(IV) mol/l	yield (%)
Aminotrimethylene phosphonic acid (ATMP)	0.06	5.13×10^{-3}	50
1-hydroxy ethylidene - (1,1-di phosphonic acid) (HEDP)	0.08	5.13×10^{-3}	76.5
Diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid) (DTPMPA)	0.05	4.7×10^{-3}	80
N,N-di(methylene phosphonic acid) ethanol amine (DMPEA)	0.07	5.13×10^{-3}	15
Cyclic phosphonic acid esteri (CPA)	0.08	5.13×10^{-3}	10
Dequest 2086		5.13×10^{-3}	63
N,N-di(methylene phosphonic acid) N-metyl amine (DMPAMA)	0.07	5.13×10^{-3}	10
N-oxo-N,N,N tri (methylene phosphonic acid) (OTMPA)	0.06	5.13×10^{-3}	--
* Phosphorous acid(H_3PO_3)	0.74	5.13×10^{-3}	--

* Monomer was acrylic acid

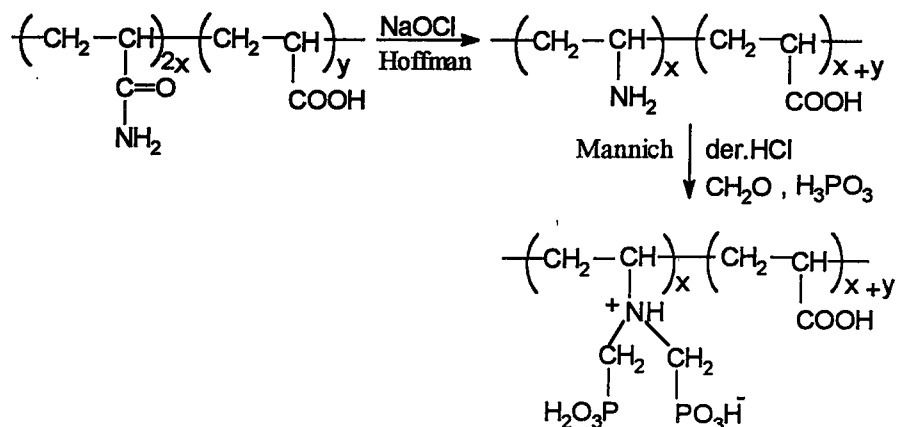
Water soluble polyacrylic with molecular weight of lower than 5000 is used industrially in the boilers for scale inhibition together with organophosphorous compounds such as ATMP. Polyacrylic acid with ATMP chain-ends may show a good scale inhibition effect. Ce^{+4} -ATMP redox system was used for polymerization of acrylic acid in order to produce polyacrylic acid with ATMP chain ends. However, with this system the molecular weight of the polymer could not be reduced to 10.000 range.

Low molecular weight polyacrylic acid was produced with radical initiators in the presence of chain transfer agents. The chain transfer agent was 2-amino mercaptoethanethiol. Resulting polyacrylic acid with molecular weight of 10.000 contained chain end of amine group which was transformed into amino di(methylene phosphonic acid) by applying Mannich reaction.

Table 2. The synthesis of vinyl polymers with the redox system of Ce(IV)- ATMP.
[ATMP]= 7.3×10^{-2} mol/l, T= 20°C, t =4 h.

Monomer	Ce(IV) (m.mol/l)	Monomer (mol/l)	yield (%)	[η]	Mol weight
Acrylic acid	5.17	0.62	95	0.5	208.000
Acrylamide	5.17	0.51	100	--	--
Acrylamide / Vinyl acetate	5.17	0.51/0.025	78	--	--
Itaconic acid	5.17	0.62	0	--	--
Sodium vinyl sulfonate	5.17	0.62	0	--	--
Acrylic acid / Maleic anhydride (70/30%)	15.4	0.44/0.19	56	--	--
Acrylonitrile	5.3	0.67	38	2.5	234.420
Acrylonitrile/Vinyl acetate	5.3	1.17/0.116	12	1.7	139.000
Styrene	5.3	0.17	0	--	--
Vinyl acetate	5.3	0.66	0	--	--

Another approach is to produce the low molecular weight polyacrylic acid containing amino di(methylene) phosphonic acid from vinyl amine copolymers. This was achieved by Hofmann transformation of polyacrylamide with low molecular weight polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylic acid) into poly(acrylic acid-co-vinylamine).



Amine groups of poly(acrylic acid-co-vinyl amine) were converted into amino di(methylene phosphonic acid). The results are summarized in Table 3.

Table 3. Characteristics of PAA and copolymers before and after Hofmann and Mannich reaction.

No	The Polymer		Hofmann reaction			Mannich reaction		
	Acrylamide (%)	Mol weight	No	Amine*	Mol weight	No	Phosphonic acid**	Mol weight
A1	100	140	A1-1	70	8050	A1-2	140	21200
A2	30	140	A2-1	21	9543	A2-2	42	13490
A3	15	140	A3-1	11	9790	A3-2	22	11670

* The conversion of amide to amine was assumed to be about 50% .

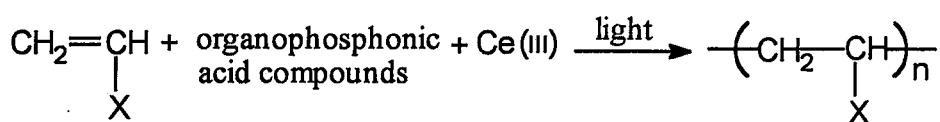
** The conversion of amine to amino di(methylene) phosphonic acid was assumed to be about 100%.

Low molecular weight polyacrylic acids containing amino(dimethylene phosphonic acid) groups as side groups or as chain ends were used for scale inhibition. The results are shown in the Table 4. The mentioned polymers showed better scale inhibition effect than commercial polymer and amino tri(methylene phosphonic acid) (ATMP). This results is very promising.

Table 4. The scale inhibition effect of low molecular weight polyacrylic acid which contains amino di(methylene) phosphonic acid groups.

No	Product	Concentration (ppm)	Relative Inhibition (%)
U1-1	Polyacrylic acid with amino di(methylene)) phosphonic acid chain ends	2	23
		8	64
A1-2	Polyacrylic acid and copolymers containing amino di(methylene) phosphonic acid side groups(50:50)	2	41
		8	100
A2-2	Polyacrylic acid and copolymers containing amino di(methylene) phosphonic acid side groups(15:85)	2	23
		8	100
A3-2	Polyacrylic acid and copolymers containing amino di(methylene) phosphonic acid side groups(8:92)	2	30
		8	100
	Commercial polyacrylic acid (Mn=2500)	2	0
		8	35
	ATMP	2	23
		8	100

A unique combination of Ce(III), ATMP and light, initiated the polymerization of vinyl monomers. This work was extended by changing the time and the type of amino di(methylene) phosphonic acid and monomers.



Organophosphonic acids containing aminomethylene phosphonic acid groups were effective. In this system homopolymerization of vinyl acetate was not successful with ATMP. Molecular weight of polyacrylic acid could be controlled by the concentration of Ce(III) and organophosphorous compounds (Table 5 and 6). 1-hydroxy ethylidene 1,1-diphosphonic acid (HEDP) was used as chain transfer compound to reduce molecular weight.

Table 5. Photopolymerization in the presence of Ce(III) and the effect concentration of organophosphorous compounds on molecular weight and yield.

[Ce(III)]: 20 mmol/ℓ, [Acrylic acid]: 0.66 mol/ℓ, T: 25°C, t: 4 h.

Organophosphonic acid	Organophosphonic acid concentration (mol/ℓ)	Yield (%)	Mol weight (Mn)
ATMP	0.062	90	1.600.000
ATMP	0.12	90	900.000
ATMP	0.49	70	410.000
ATMP/HEDP	0.031/0.05	47	416.000
ATMP/HEDP	0.062/0.1	30	110.000*
ATMP/HEDP	0.062/0.2	100	457.000
ATMP/HEDP	0.062/0.4	100	229.000

* T= 40°C

Table 6. The effect of Ce(III) salts on photopolymerization of acrylic acid.

[ATMP]: 0.06 mol/ℓ, [Acrylic acid]: 0.66 mol/ℓ ,T:25°C,t:4 h

Ce(III) (m.mol/l)	Yield (%)	Mol Weight
5	94	5.500.000
20	90	2.500.000
200	88	800.000
500	82	380.000

BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Polimerlere fosfor atomunun dahil edilmesi; yanmazlık gibi bazı fiziksel özellikler kazandırır. Polimerlere fosfor dahil edilmesi için kullanılan yöntem polimerin cinsine göre farklı olur. Fosfor içeren vinil polimerlerin eldesinde; fosfor içeren vinil monomer kullanıldığı gibi, bir vinil polimerinin çeşitli kimyasal modifikasyonlarıyla da sağlanabilir.

Sanayide buhar kazanlarında ısının etkisiyle sudaki çeşitli mineraller zamanla taş oluşturur. Bu taşların oluşmasını engellemek amacıyla poliakrilik asit ve organofosfonik asit bileşiklerinin karışımı kullanılmaktadır. Organofosfonik asit bileşiklerinin çevreye getirdiği olumsuz etkilerden dolayı fosfor içeren bileşiklerin kullanılmasından vazgeçilmesi sözkonusudur. Tek başına polimerin kazantasını engelleme etkinliği; organofosfor bileşiğine göre çok çok az olduğundan, bu sorunu çözmek için poliakrilik aside bağlı organofosfor bileşiklerinin oluşturulması amaçlanmıştır.

Redoks başlatıcılarla radikal polimerleşmesi sonunda elde edilen vinil polimerlerinin zincir uçlarında redoks başlatıcı sisteminden gelen gruplar bulunur. Bu grupların polimere sağladığı özellikler polimerin kullanım yerine göre bazen çok önem kazanır. Orlon elyafının üretiminde poliakrilonitril kopolimerinde sülfonat gruplarının bulunması elyafın iyi boyanması için gereklidir. Ce(IV)-indirgen bileşik sistemleriyle de arzu edilen uç gruplu vinil polimeri elde etmenin mümkün olduğu son yıllarda

BÖLÜM 2

2.1. Genel Bakış

Monomerleri polimerlere dönüştürme işlemine polimerleştirme denir ve iki ana bölüme ayrılarak sınıflandırılabilir.

I- Basamaklı (kademeli) tepkime polimerleşmesi

II- Katılma veya zincir tepkime polimerleşmesi.

Basamaklı polimerleşme reaksiyonlarında, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller, reaksiyona girerek kademeli olarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Polimer molekülü ancak belli zaman sonucu oluşur. Bu sırada reaksiyona giren maddelerin yapısına göre su, amonyak, karbon dioksit, sodyum bromür, klorlu hidrojen, azot, metanol, vb. küçük moleküller de meydana gelebilir. Bu takdirde kondenzasyon polimerleşme adını alır.

Katılma polimerleşmesi veya zincir tepkime polimerleşmesi genellikle çift bağ içeren monomer moleküllerinin doğrudan doğruya polimer moleküllerine dönüşmesidir. Bu dönüşümü sağlamak için radikal, anyonik veya katyonik başlatıcılar kullanılır.

2.2. Serbest Radikal Polimerleşmesi

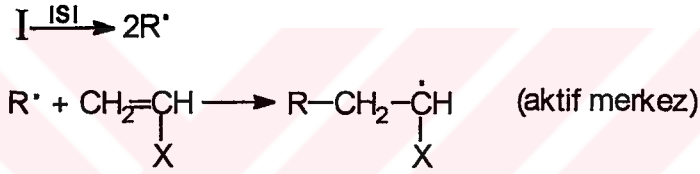
Çift bağı içeren bir monomerin polimere dönüşmesinde etkin başlatıcı serbest radikal olursa, serbest radikal polimerleşmesi denir. Serbest radikal başlatıcısı, monomerle tepkimeye girerek önce bir aktif merkez oluşturur ve bu aktif merkez

aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek monomer molekülleriyle reaksiyona girer ve bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar.

Radikal polimerleşmesi üç aşamada yürür. Bunlar sırasıyla; başlama, ilerleme ve sonlanmadır.

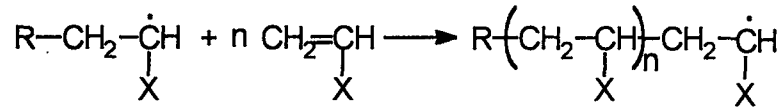
Başlama

Bir başlatıcı (I); ısı ve ışık gibi çeşitli etkiler yardımıyla radikal kaynağını ortaya çıkarır. Örneğin; Peroksitlerin ısıyla parçalanarak radikal vermesi gibi. Meydana gelen bu radikal bir vinil monomeriyle reaksiyona girerek aktif merkez (zincir taşıyıcı) meydana gelir.



İlerleme

Meydana gelen aktif merkezlere ortamdaki monomer molekülleri hızla bağlanarak polimer zincirini oluşturur. Böyle bir polimer zincirinin oluşum süresi 10^{-2} sn mertebesinde.

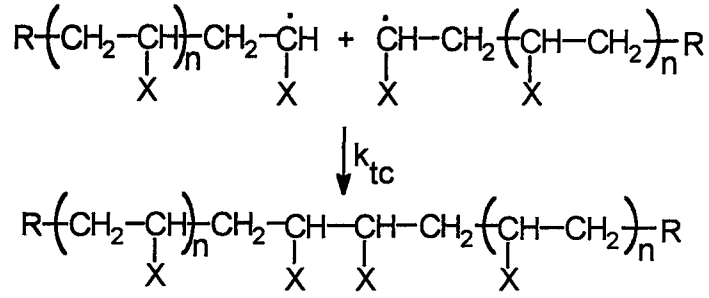


Sonlanma

Ucunda radikal merkezi bulunan bu polimer zincirinin sonlanma reaksiyonları bölüşme ve birleşme olmak üzere iki türlü gerçekleşir.

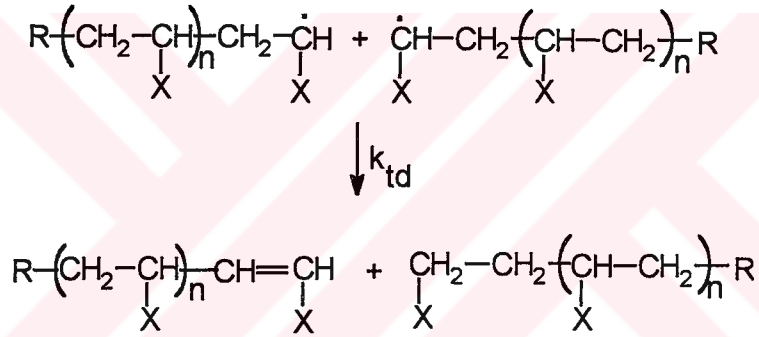
a) Birleşme İle Sonlanma

İki polimer radikali birleşerek sonlanırsa;

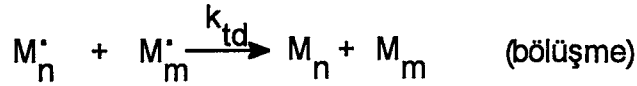
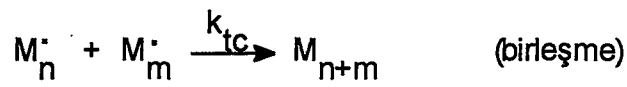


b) Bölüşme İle Sonlanma (Orantısız sonlanma)

Bir polimer zinciri diğerinden bir hidrojen kopararak doymuş yapıya dönüşürken diğerinin ucunda bir çift bağ oluşur.



Sonlanma reaksiyonları genel olarak yazılırsa,

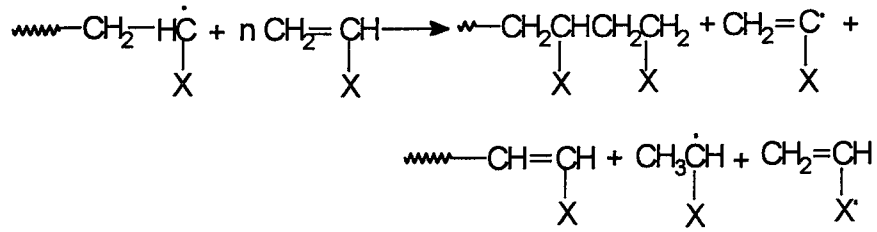


reaksiyon denklemleri ile gösterilir.

Bölüşme ve birleşme reaksiyonlarından hangisinin ne oranda meydana geleceği polimerleşme şartlarına ve monomerin cinsine bağlıdır.

Ayrıca, şartlara bağlı olarak polimer zincir radikali, ortamdaki radikallerle reaksiyona girerek veya transfer bileşikleriyle reaksiyona girerek sonlanma reaksiyonu gerçekleşebilir. Zincir transferi, çözücüye, başlatıcıya, polimere, monomere ve ayarlayıcıya olabilir.

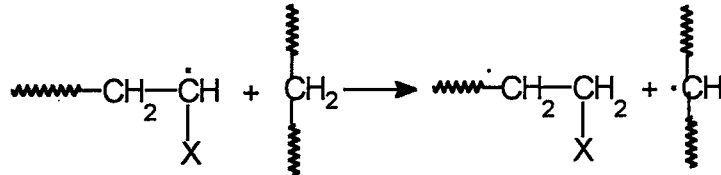
a) Monomere transfer :



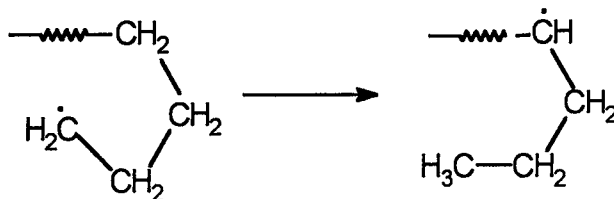
Eğer oluşan bu yeni monomer radikalleri rezonans ile kararlı hale gelirse, yeni zincir başlatamaz.

b) Polimer zincirine transfer :

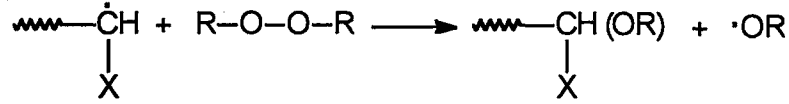
Bir zincir radikalindeki aktif merkezin bir başka polimer zincirine transferi ile bu polimer zinciri üzerinde yeni bir aktif merkezin oluşması mümkündür. Bu tür transferler zincir uzunluğunu etkilemez, fakat dallanmalara neden olur.



Büyümekte olan zincirin aktif ucu geriye doğru dönerek kendi zincirindeki bir atomu koparabilir.

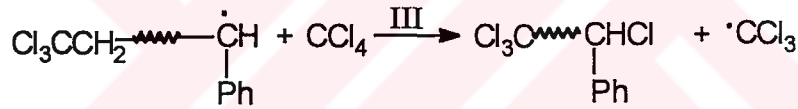
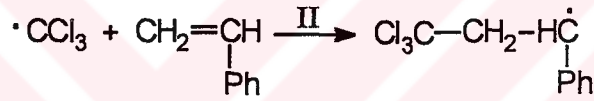
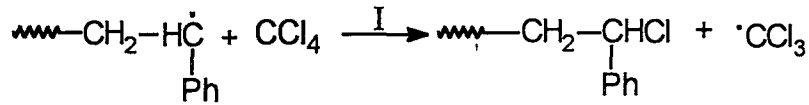


c) Başlatıcıya transfer :



d) Çözücüye transfer :

Bir çözelti içinde yapılan polimerleşme ile üretilen polimerlerin mol ağırlığı genel olarak çözeltisiz ortamda üretilenden daha düşüktür. Bu farklılık, çözücünün cinsine ve seyreltme derecesine bağlıdır.



Halojen dışında, genel olarak, transfer olan atom hidrojenidir.

e) Ayarlayıcıya transfer :



2.3. Polimerleşme Kinetiği

Polimerleşme kinetiği bakımından önemli nicelikler, polimerleşme hızı (R_p) ile polimerleşme derecesinin sayı-ortalamasıdır (DP_n). Serbest radikal polimerleşmesinin her aşaması için hız denklemlerini yazarsak;

Radikal oluşum hızı : $R_d = 2 k_d [I]$

Başlama hızı : $R_i = k_i [R^\bullet] [M]$

İlerleme hızı : $R_p = k_p [M^\bullet] [M]$

Sonlanma hızı : $R_t = 2 k_t [M^\bullet]^2$

Polimerleşme hızı, monomerin kayboluş hızı olup, başlama ve ilerleme aşamalarındaki monomerin kayboluş hızları toplamına eşittir.

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \text{ ise}$$

Başlama aşamasında, monomer kullanımı, ilerleme kademesinin yanında çok az olduğu için ihmal edilirse,

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^\bullet] [M] \text{ bulunur.}$$

$M^\bullet$: Ortamdaki her boydaki polimer radikallerinin toplamıdır.

Kararlı hal koşuluna göre; reaksiyonun başlamasından kısa bir süre sonra, radikallerin yokolma hızı, radikallerin oluşma hızına eşit olur. Buna göre; $[M^\bullet]$ hesaplanır ve yerine konursa;

$$R_p = k_p \cdot \frac{k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}} \cdot [M] \cdot [I]^{1/2} \text{ bulunur.}$$

Ortalama kinetik zincir uzunluğu v ise

$$v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{2(k_t \cdot k_d)^{1/2} [I]^{1/2}} \text{ bulunur.}$$

Sonlanma aşaması bölüşme ile olursa ortalama polimerleşme derecesi $(DP_n) = v_n$, birleşme ile olursa; $DP_n = 2 v_n$ olur.

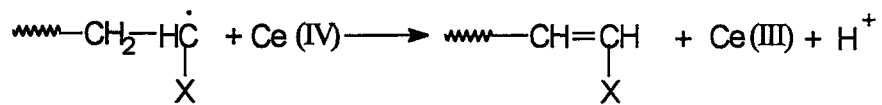
Redoks Polimerleşme Kinetiği

Bu polimerleşme sisteminin çoğunda ilerleme ve sonlanma basamakları diğer polimerleşme sistemlerinde olduğu gibidir. Yalnızca başlama aşaması için radikal kaynağı oluşumu sırasında farklılık vardır.

$$R_i = k_d [\text{indirgen}] [\text{yükseltgen}] = k_d [I] [Y]$$

$$R_p = k_p \cdot \frac{k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}} \cdot [M] \cdot [I]^{1/2} [Y]^{1/2}$$

Bazı redoks polimerleşmelerinde; sonlanma aşamasında redoks çiftinin ve büyüyen radikal arasındaki reaksiyonda değişiklik görülür. Bu kinetik açıdan farklılığa neden olur. Alkol-Ce(IV) sistemini örnek olarak verirken; yüksek seryum(IV) konsantrasyonunda sonlanma seryum(IV) ile gerçekleşebilir. Polimer radikali bir hidrojen kaybederek olefin uç gruplu sonlanmış polimer oluşur.



$$R_i = k_d [\text{Ce(IV)}] [\text{alkol}]$$

$$R_t = k_t [\text{Ce(IV)}] [M^*]$$

Kararlı hal durumunda ($R_i = R_t$) polimerleşme hızı aşağıdaki gibi gösterilir.

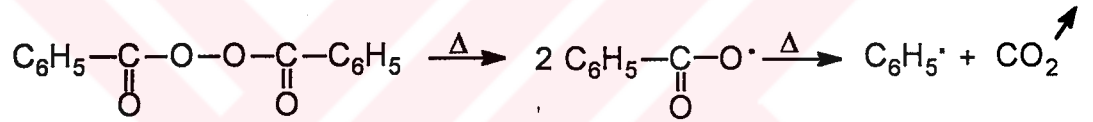
$$R_p = \frac{k_d \cdot k_p [M] [\text{alkol}]}{k_t}$$

2.4. Radikal Oluşum Reaksiyonları

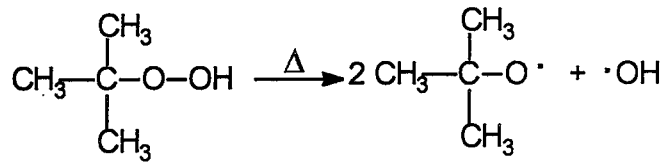
İyi bir radikal başlatıcı; ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerden daha aktif olan radikaller veren bileşik demektir. Bu oluşan radikallerin, monomerle tepkimeye girip aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gerekir.

2.4.1. Peroksitler

Benzoil peroksit gibi organik peroksitler; ışınlandırma veya ısı etkisi altında, zayıf bağların monomoleküler homolitik ayrışması sonucunda serbest radikaller verirler.

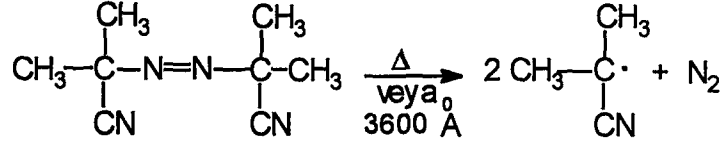


Burada hem benzoil hem de fenil radikali polimerleşmeyi başlatabilir. Alkil peroksitlerden t-Butil hidroperoksitin serbest radikal oluşumu aşağıdaki gibidir. Oluşan t-butoksi ve hidroksi radikalleri polimerleşmeyi başlatabilir.



2.4.2. Azo Bileşikleri

2, 2'-Azobisisobutironitril (AIBN) gibi azo bileşikleri, ışınlandırma veya ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluştururlar.

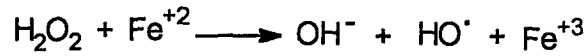


2.4.3. Redoks Sistemler

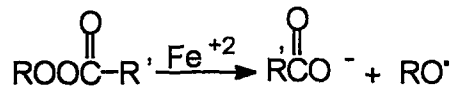
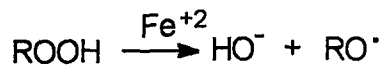
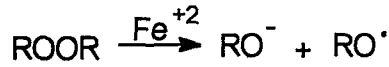
Bir çok indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları radikal üretir ve bu radikaller polimerleşmeyi başlatır. Bu tür başlama reaksiyonlarına, redoks başlama, redoks katalizatörü veya redoks aktivasyonu denilebilir. Bu tür başlamaların en önemli avantajı, çok geniş sıcaklık aralıklarında hatta 0°C ye kadar düşen sıcaklıklarda radikal oluşumunun gerçekleşmesidir. Böylece ısısal bozunmayla başlama sistemlerine kıyasla polimerleşme sıcaklığını seçme serbestliği vardır. Hatta bazı redoks polimerleşmeleri ısısal ve fotolitik olarak başlatılabilir. Çok çeşitli inorganik ve organik komponentler bu amaç için kullanılabilir.

2.4.3.1. Peroksitli Redoks Sistemleri

Peroksitler, indirgen bir maddenin varlığında radikal kaynaklarıdır. Örnek olarak; demir iyonu ile hidrojen peroksidin reaksiyonu şöyledir [1].



Demir iyonu organik peroksitlerin değişik türlerini içeren diğer bileşiklerin (benzoil peroksit, hidroperoksit gibi) bozunmasını da hızlandırır [1].

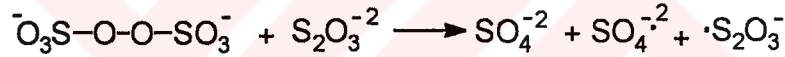
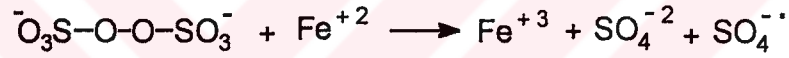


Cr^{+2} , V^{+2} , Ti^{+3} , Co^{+2} ve Cu^{+2} gibi diğer indirgenler, bazı durumlarda demir iyonunun yerine kullanılabilir [1].

2.4.3.2. Peroksidisülfatlı Redoks Sistemi

Bazı araştırmacılar tarafından sulu ortamda persülfatların ısısal bozunmasında çeşitli maddelerin etkisi araştırılmıştır. Metaller, oksitlenebilen metaller, metal kompleksleri, kükürdün çeşitli oksiasitlerinin tuzları, hidroksilamin, hidrazin, tioller, polihidrik fenoller gibi çeşitli indirgeyici bileşiklerle persülfatların etkin hale gelmesi açıklanmıştır [2].

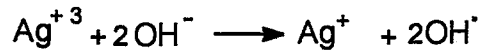
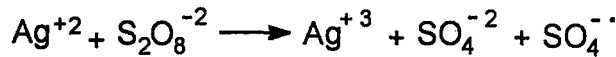
İnorganik indirgenler ve inorganik yükseltgenlerin reaksiyonu ile birleşimi radikal polimerleşmesini başlatır. Örnek olarak;



Diğer redoks sistemleri ;

HSO_3^- , SO_3^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ ve $\text{S}_2\text{O}_5^{-2}$ gibi indirgenlerle, Ag^+ , Cu^{+2} , Fe^{+3} , ClO_3^- ve H_2O_2 gibi yükseltgenlerin bileşimini içerir [1].

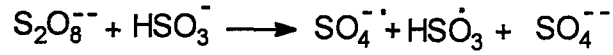
Ag^+ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ çok kullanılan redoks başlatıcısıdır [2].



Cu^{+2} - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Ti^{+3} - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve Co^{+2} - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ redoks sistemiyle akrilonitrilin polimerleşmesi çalışılmıştır[2]. Reaksiyon hızı, yüksek metal iyonu konsantrasyonunda

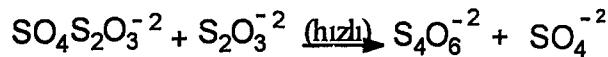
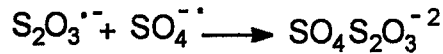
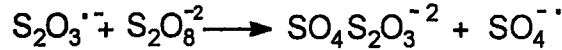
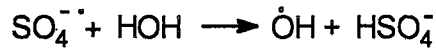
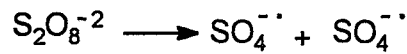
polimerleşme hızının R_p , $[\text{Akrilonitril}]^1 [\text{S}_2\text{O}_8^{-2}]^0 [\text{Co}^{+2}]^{0.5}$ ile orantılı olduğu ileri sürülmüştür.

Persülfat-bisülfat sistemi; akrilonitril [3], metil akrilat [4], stiren [5], klorotrifloroetilen [6] gibi monomerlerin polimerleşmesi için kullanılmıştır. Akrilonitrili polimerleştirmek için bu çiftler Fe^{+2} ile birlikte kullanılmıştır. Bu redoks sisteminde esas adımın aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür [6]:



$\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve $\text{HSO}_3^{\cdot}$ 'le başlamanın mümkün olduğu ve oluşan polimerde sülfat ve sülfonat sonlu grupların bulunduğu açıklanmıştır. Hatta bisülfid konsantrasyonunun persülfatdan çok daha az olduğu durumlarda, sülfonatın asıl sonlu grup olduğu gözlenmiştir [3]. Bu redoks sistemi kullanılarak akrilonitrilin-vinil asetatla kopolimeri üretilmiştir [7].

Persülfat-tiosülfat redoks çifti; akrilamid [8], akrilonitril, metil akrilat [9], metakrilamid [10] gibi monomerlerin polimerleşmesinde kullanılmış ve katalizlenmemiş persülfat-tiosülfat reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu belirtilmiştir.

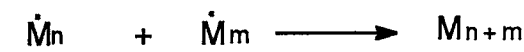
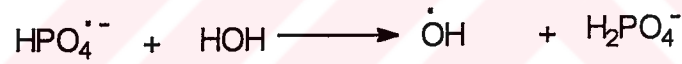
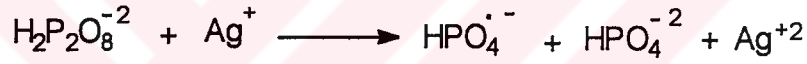


$K_2S_2O_8$ -sitrik asit- Ag^+ redoks sistemi akrilonitrilin polimerleşmesi için kullanılmıştır ve polimerleşme hızının (R_p) , $[AN]^1 [K_2S_2O_8]^{0.5}$ ile orantılı olduğu bulunmuştur [11].

2.4.3.3. Peroksidifosfat Sistemleri

Suda çözünebilen peroksidifosfat, vinil polimerleşmesi için yeni bir başlatıcı olarak geliştirilmiştir. Ag^+ , V^{5+} , Co^{2+} peroksidifosfatlarla, akrilonitrilin polimerleşmesi için etkili bir redoks sistemi oluşturur [12]. Peroksidifosfat- $AgNO_3$ redoks sistemiyle akrilonitrilin yüksek monomer konsantrasyonunda polimerleşme hızının (R_p) , $[AN]^1 [PF]^{0.5} [Ag^+]^{0.5}$ ile orantılı olduğu bulunmuştur [13].

$H_2P_2O_8^{-2}$ 'nin peroksidifosfatın aktif türü olduğu kabul edilmektedir. Başlatıcı türlerinin $\dot{O}H$ ve $HPO_4^{\cdot-}$ olduğu ileri sürülmektedir.

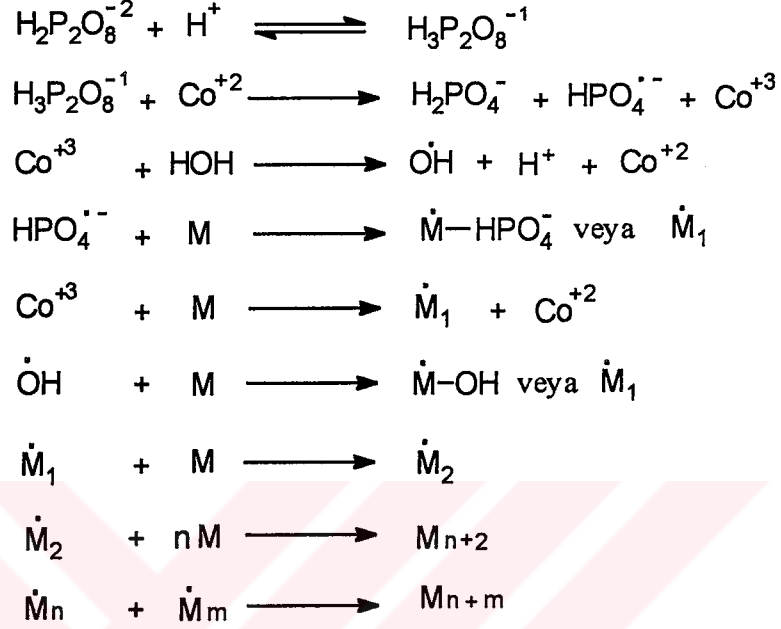


Fe^{2+} de, Ag^+ gibi indirgen bileşik olarak kullanılır. Peroksidifosfat- Fe^{+2} reaksiyonunda, tek cins başlatıcı, $HPO_4^{\cdot-}$ açığa çıkmaktadır.



Aynı monomerlerin peroksidifosfat - Co^{+2} ile başlatılmış polimerleşmesinde farklı sonuçlar tespit edilmiştir [12]. Monomere, peroksidifosfata ve $[Co^{+2}]$ ye göre

reaksiyon mertebesi, artan konsantrasyonlarıyla artmaktadır. $|H^+|$; ve peroksidifosfatların protonlanmış türleri reaksiyon hızını artırır. Mekanizma aşağıdaki gibidir:

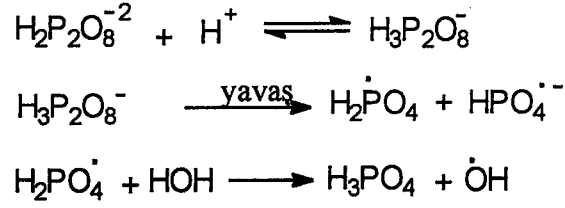


Hız denklemi;

$$R_p \propto [Monomer]^1 [H_3P_2O_8^{-2}]^{0.5} [Co^{+2}]^{0.5} \text{ olarak açıklanmıştır.}$$

Co^{+2} veya Co^{+3} ile lineer sonlanma tesbit edilememiştir. Bu sistemi $S_2O_8^{-2}$ - Co^{+2} sistemiyle karşılaştırınca, redoks polimerleşmede yükseltgen $P_2O_8^{-4}$ ve $S_2O_8^{-2}$ 'nin oldukça farklı davrandığı açıkça görülür.

Asit ortamda peroksidifosfat kullanarak metil metakrilatın, yün üzerine graft polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir [14]. Burada oluşan radikaller $H_2PO_4^{\bullet}$, $\dot{O}H$, $HPO_4^{\bullet-}$ şeklindedir ve yündeki gruplarla reaksiyona girerek yün üzerinde radikal oluşur ve polimerleşme gerçekleşir.



Araştırmacılar peroksidifosfat-tioüre sistemini graft polimerleşmesi için kullanmışlar ve artan tioüre konsantrasyonuyla, graft ürün yüzdesinin azaldığını bulmuşlardır. Aynı redoks çifti ipek elyafın üzerine metil metakrilatı graft yapmak için de kullanılmıştır [15].

2.4.3.4. Ce(IV)-İndirgen Bileşik Redoks Sistemi

Ce(IV) tuzları; organik indirgen bileşiklerle redoks reaksiyonuna girerek radikal üzerinden, onları oksitler. Bu sırada oluşan bu radikallar, ortamdaki monomeri polimerleştirir. Bu konu daha sonra detaylı olarak incelenecektir.

2.5. Ce(IV)-İndirgen Bileşik Sisteminin Polimer Sentezlerinde Kullanımı

Ce(IV)- indirgen bileşik redoks sisteminde; seryum tek başına veya formaldehit [16], malonik asit [17], dekstran [18], dimetilformamid, nişasta [19], pinakol [20,21], aminler [22,23], benzil alkol [24,25], propan 1,2-diol [26], 3-kloro-1-propanol [27], isopropil alkol [28], sorbitol, mannitol [29], glukoz [30], maltoz [31], tioüre [32,33], aldehit [34], asetofenon [35], glikolik asit [36], sitrik asit [37], tiomalik asit, 2-merkaptetanol [38], etilen glikol [39] içeren uygun indirgen bileşik karışımlarında kullanılmıştır. Burada, Ce(IV) tuzları indirgeyici grup içeren bir bileşikle redoks reaksiyonuna girerek vinil monomerlerinin radikal polimerleşmesini sağlayabilir. İndirgen bileşiğin yapısına bağlı olarak çeşitli uç gruplu polimerler elde etmek mümkündür. Seryumla indirgen bileşik arasındaki redoks reaksiyonunda polimerleşmeyi başlatan radikalın indirgen bileşik üzerinde meydana gelmesi nedeniyle, polimerin zincir uçlarında indirgen bileşiğe ait grup bulunur. Yani bir çeşit istenen uç gruplu (fonksiyonel uç gruplu) polimer elde etmek mümkün olur. Eğer indirgen bileşik de bir polimer ise ve indirgen grup polimer zincir ucundaysa blok

kopolimer sentezlenebilir. Eğer, indirgen bileşik polimer zincirinde yan grup olarak bulunuyorsa graft kopolimer elde edilebilir. Blok ve graft kopolimer oluşumu hakkında yapılan çalışmalar bu kısımda, fonksiyonel uç gruplu polimer eldesi ise daha ilerki bölümde (Bölüm 2.6.2) incelenecektir.

2.5.1. Seryum Bileşiklerinin Yapısı ve Oksidasyon Potansiyelleri

Seryum tuzlarında seryumun değerliliği yaygın olarak +3 ve +4 tür [40]. Bu yapılarda seryum hibridize olmamış en olası elektronik konfigürasyonları $5s^25p^64d^{10}4f^1$ ve $5s^25p^64d^{10}$ olarak verilmiştir [41]. Bu yüzden seryum(IV) iyonu tek elektron alışverişi ile oksidasyonu gerçekleştirebilen bir yapıya sahiptir. Birçok anorganik maddenin oksidasyonu yanında, organik maddelerin de oksidasyonunda kullanılan seryum(IV) metal iyonu yükseltgenler içinde en kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahip olanlardan birisidir [42]. Seryum (IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ortamda bulunan liganda bağlı olarak değişir. Örneğin, 1 N perklorik asitle -1.70 V, nitrik asitle -1.61 V, sülfürik asitte -1.44 V ve hidroklorik asitte ise -1.28 V şeklindedir. Asit derişikliğinin 1 N'den 8 N'e yükseltilmesi halinde oksidasyon potansiyeli nitrik asitte -1.56 V, sülfürik asitte -1.42 V'a düşer, perklorik asitte ise -1.87 V'a yükselir. Perklorik asit derişimin potansiyeli arttırıcı etkisi, seryum(IV)'ün hidroliz ürünlerinin oluşumuyla, sülfürik ve nitrik asit derişiminin potansiyeli azaltıcı etkisi ise seryum(IV) iyonlarının sülfat ve nitrat iyonları ile kompleks oluşturmasıyla açıklanmaktadır [41].

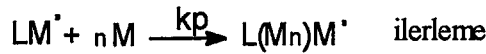
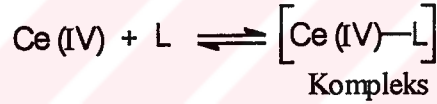
Ce(IV), sülfürik asit ortamında, $CeSO_4^{+2}$, $Ce(SO_4)_2$ ve $Ce(SO_4)^{-2}$ kompleksleri, perklorik asit ortamında $Ce(OH)^{+3}$ ve $Ce(OH)_2^{+2}$ hidroliz ürünleri ve Ce^{+2} iyonu halinde bulunur [43]. Yüksek Ce(IV) derişimi durumunda seryum(IV) iyonunun iki dimer hali $(CeO Ce)^{+6}$ ve $(HO Ce O Ce OH)^{+4}$ olup, molekül ağırlığı 40000'e ulaşan polimer hali saptanmıştır [44]. Kinetik ve spektrofotometrik ölçümler sonucunda, asit çözeltilerinde $H_4Ce(SO_4)_4$ kompleksinin oluştuğu varsayılmıştır. Nitrik asit ortamında Ce(IV) ve nitrat dengesi dimerleşme, hidroliz ve Ce(III) ile assosiasyondan dolayı karmaşık bir haldedir. Bu durum Ce(III) varlığında, Ce(IV) oksidasyonlarında ayrıca bir karmaşıklık oluşturmaktadır. Bu yüzden nitrik asit ortamında Ce(IV)'ün ne tür

kompleksler verebileceği hakkında bir açıklama yapılamamıştır. Ancak çeşitli nitrik asit ortamlarında birçok Ce(IV)-nitrat komplekslerinin varolabileceği hakkında komplekslerin kararlılık (stabilite) sabitlerini içeren çalışmalar yapılmıştır [45].

Bilinen Ce(IV) tuzları [46,47] üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar Ce(IV) iyonunun koordinasyon sayısının sekiz olduğunu göstermiş [48], sülfat ve nitrat tuzlarından elde edilen veriler, bu iyonların oksijen atomlarının 1'den fazla koordinasyon konumuna yerleştiğini göstermiştir [49]. Çözelti ortamında ise çözücü ya da ortamdaki iyonlar koordinasyon konumlarına yerleşerek, koordinasyon sayısını sekize tamamlamaktadır [41].

2.5.2. Ce (IV)-Organik İndirgen Bileşik Redoks Reaksiyon Mekanizması

Genel olarak Ce(IV)-organik indirgen bileşik redoks sistemi aşağıdaki gibi gösterilir. Önce, Ce(IV) ile organik bileşik arasında bir kompleks oluşur. Bu kompleksden, Ce(IV)-Ce(III)'e indirgenirken organik ligandın radikali açığa çıkar. Bu radikal polimerleşmeyi başlatır.



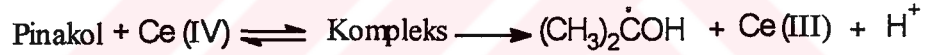
Seryum(IV) iyonuyla metil mekatriyatın polimerleşmesinin başlama mekanizması araştırılmış ve mekanizmanın seryum(IV) iyonu, kuvvetli asit ortama bağlı olduğu anyonun yapısından bağımsız olduğu bulunmuştur [50]. Asit ortamda, suyun seryum(IV) iyonu tarafından oksitlenmesiyle hidroksil iyonunun oluşumu temel reaksiyondur. Seryum sülfat kullanıldığında, bu hidroksil radikalleri polimerleşmeyi başlatır ve polimer molekülünde son gruplar olarak görülür. Seryum amonyum sülfat

veya seryum sülfat ve amonyum sülfat kullanıldığında hidroksil radikalleri amonyum iyonu ile reaksiyona girer ve amonyum radikalleri oluşur. Bu radikaller, hidroksil ve amino sonlu polimer veren başlatıcılar olarak davranırlar.

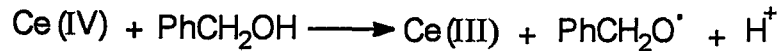
Nişasta ve sellüloza bazı vinil monomerlerin graft bağlanması gerçekleştirilmiştir [51]. Aynı araştırmacılar, ilk olarak, bir elektron transferiyle seryum iyonunun alkollerini oksitlediğini gözlemişlerdir. Sellüloz polihidrik bir alkoldür ve aşağıdaki gibi, Ce(IV) iyonlarının bir elektron transferi sağlamasıyla oksitlenmektedir.



Bir grup Ce^{+4} -monomer kompleks oluşumunun temel işlem olduğuna inanırken, başka bir grup seryum iyonu-alkol sisteminde Ce(IV)-alkol kompleksinin bölünmesiyle serbest radikallerin oluştuğunu savunmuştur [52]. Ce(IV)-pinakol sisteminde, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ serbest radikalinin başlatıcı ödevi gördüğü ve mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür.



Genellikle Ce(IV)-alkol redoks sisteminde, oksidasyonun ilk basamağında, başlatıcı serbest radikal oluşturulur. Akrilonitrilin, Ce(IV)-benzil alkolle başlatılmış polimerleşmesinde, polimerleşme hızının direkt olarak monomer $[\text{M}]$, $[\text{Ce(IV)}]^{1/2}$ ve $[\text{PhCH}_2\text{OH}]$ konsantrasyonu ile değiştiği bulunmuştur ve serbest radikal oluşumu aşağıdaki gibi gösterilmiştir [24].



Son yıllarda çalışılan Ce(IV)-diaseton alkolle başlatılmış, akrilonitrilin seyreltik H_2SO_4 de polimerleşmesinde, polimerleşme hızı, $[\text{diaseton alkol}]^{0.5} [\text{Ce(IV)}]^{0.5} [\text{AN}]^{1.5}$ ile Ce(IV)-gliserinle başlatılmış akrilonitrilin polimerleşmesinde, hızının $[\text{AN}]^{1.5} [\text{gliserin}]^{0.5} [\text{Ce(IV)}]^{0.5}$ ile orantılı olduğu ileri sürülmüştür [24].

Ce(IV)-propan 1,2-diol sisteminde normal sonlanma ihtimalinin olmadığı seryum(IV) iyonu ile lineer sonlanmanın meydana geldiği açıklanmıştır [26].

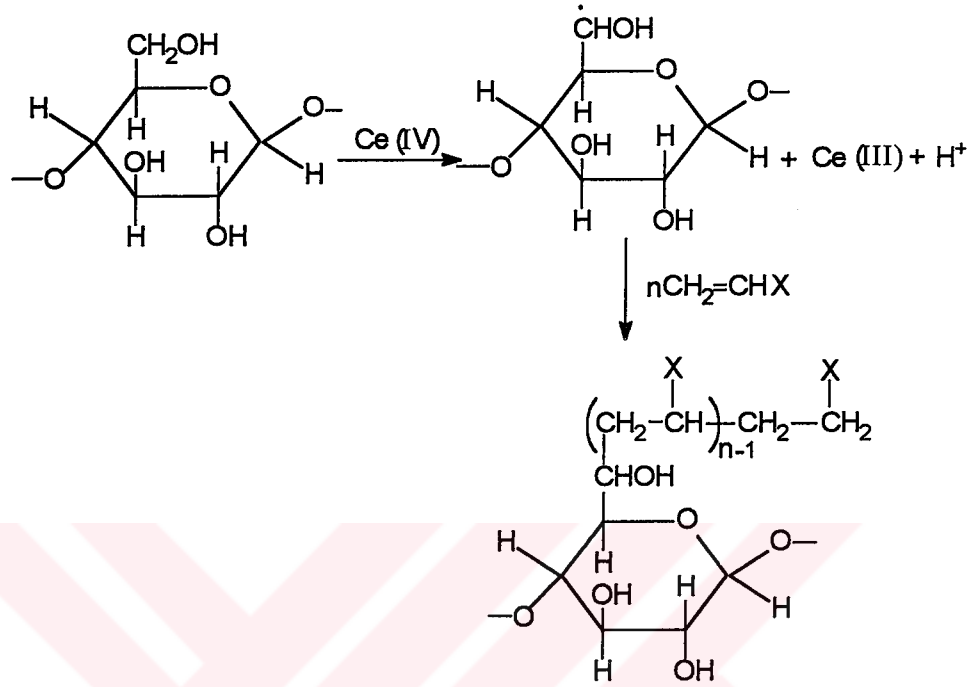
Seryum iyonu ile akrilonitril polimerleşmesinde sekonder ve tersiyer aminlerin polimerleşme hızını arttırdığı bulunmuştur [22]. Süstitüentlerin elektron verme kabiliyetine bağlı olduğu için, seryum iyonlarıyla aminler arasında bir redoks reaksiyonunda hızlandırıcı sonuçlara neden olmuştur. Aminlerin aktiflik sırasının; trietanolin > trietilamin > dietanolin > dietilamin şeklinde olduğu ve bu sonuçtan başka, polimerleşme hızının ;

$$R_p = K_1 [\text{amin}] [\text{monomer}] + K_2 [\text{monomer}]^2 \text{ olduğu ileri sürülmüştür.}$$

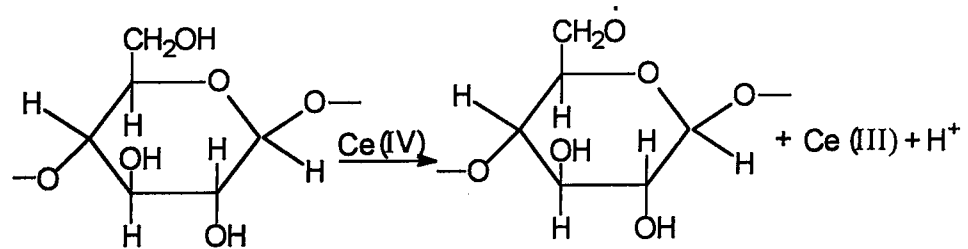
Ce(IV)-tiomalik asit sistemi akrilamid polimerleşmesinde kullanılmış ve asit ortamda, başlatıcı serbest radikalleri oluşturmak için bozulan sarımsı bir kompleks oluşumu gözlenmiştir [53].

2.5.3. Graft Kopolimerler

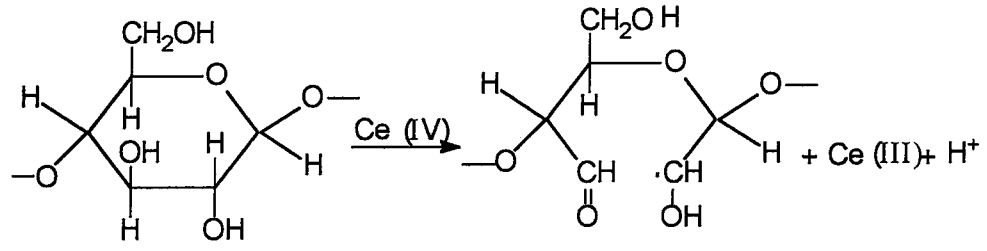
Selüloz ve nişasta gibi yapısında hidroksil bulunan bileşiklere, Ce(IV) kullanarak graft kopolimerleşmesi uygulanabilir. Reaksiyonun birinci aşamasında seryum, selüloz veya nişasta üzerindeki -OH gruplarıyla etkileşmeye girerek bir radikal oluşturur. Oluşan bu radikal ortamdaki vinil monomerini polimerleştirir. Bu konuda yüzlerce araştırma yapılmış olup, çok çeşitli monomerlerin graft yapılması çalışılmıştır. Selüloz, Ce(IV) redoks sistemiyle graft polimerleşmesinin aşağıda gösterildiği şekilde yürüdüğü ileri sürülmüştür [54].



Radikallerin başka türlü oluşabileceği de ileri sürülmektedir. Bu radikaller C_6 , C_2 veya C_3 deki karbon atomları üzerinde oluşabileceği gibi; oksijen atomu üzerinde de oluşabilir.

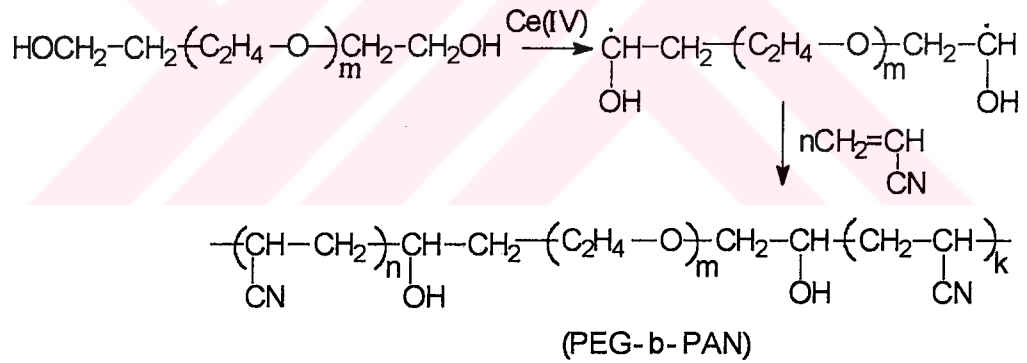


Diğer bir oksidasyon olasılığı anhidroglukozun, glikolik kısmının oksidasyonudur.



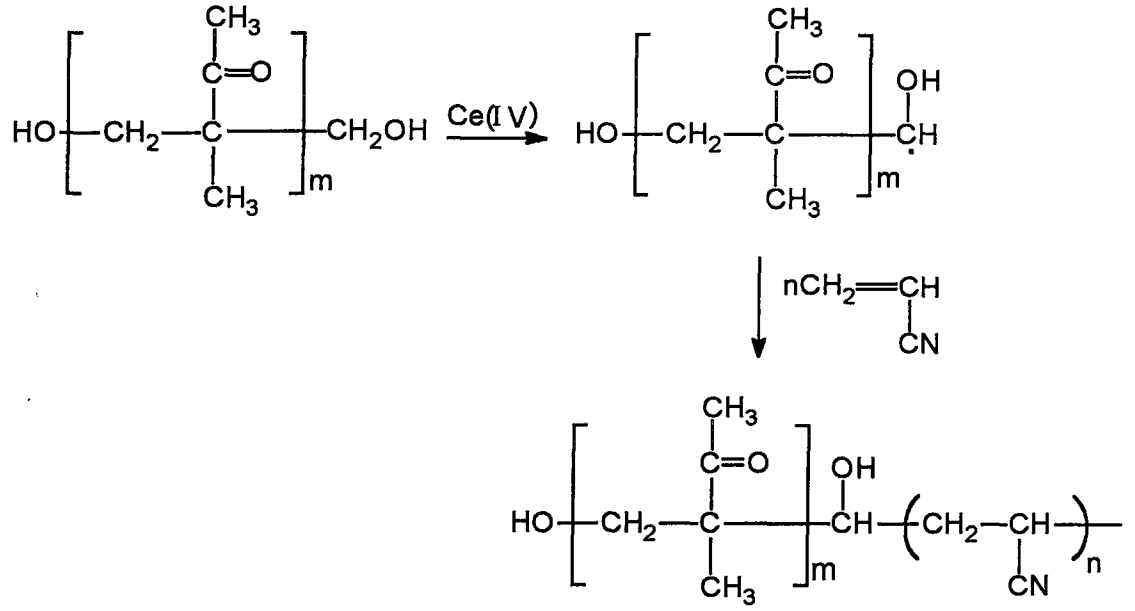
2.5.4. Blok Kopolimer

Ce(IV), graft kopolimer eldesinden başka blok kopolimer elde etmek için de kullanılmaktadır. Redoks polimerleşme sistemiyle blok kopolimer eldesi; diğer metodlarla karşılaştırıldığında bazı durumlarda avantajlara sahip olabilir. Redoks sisteminin düşük sıcaklıklarda uygulanabilirliği; yan reaksiyonları minimuma indirebilmektedir. Bu sistemle, akrilonitril (AN) ile farklı molekül ağırlıklı polietilen glikollerle (PEG) blok kopolimerleri sentezlenmiştir. Polimerleşmenin aşağıdaki gibi yürüdüğü ileri sürülmektedir [55].

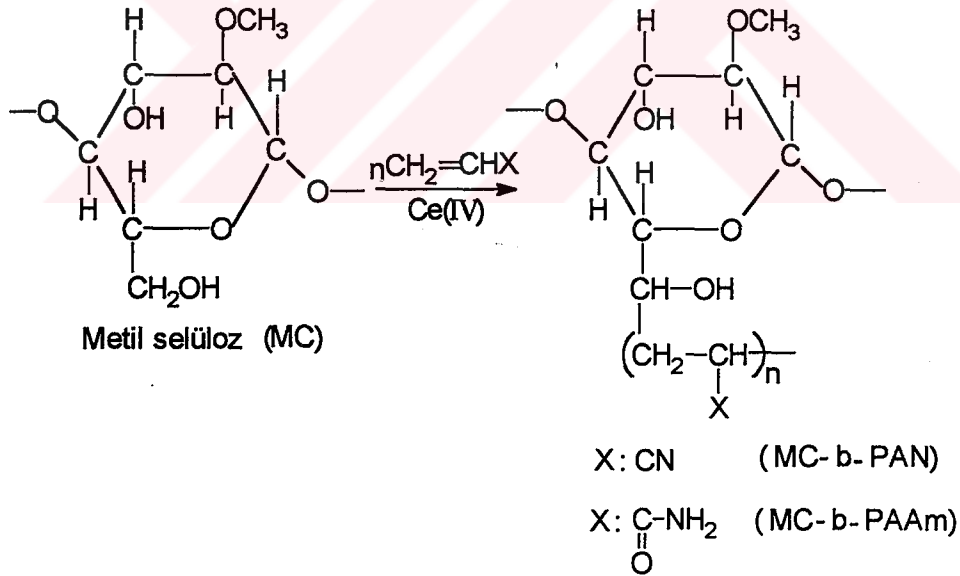


Ayrıca; polioksipropilen (PPO) ile poliakrilonitrilin blok kopolimerleri bu yöntemle elde edilmiştir [56]. Oluşan blok kopolimerin ABA tipi veya AB tipi olup olmadığı incelenmiş ve ABA tipi olduğu ileri sürülmüştür [55].

Benzer şekilde metilol grupları içeren ketonik reçineler indirgen bileşik olarak kullanılmış ve ketonik reçine/poliakrilonitril kopolimeri sentez edilmiştir [57].



Suda çözenen polietilen glükoller ve metil selüloz (MC), metil hidroksi propil selüloz (MHPC) gibi selüloz türevleri indirgen bileşik olarak kullanılarak; akrilonitril ve akrilamidin blok/graft kopolimerleri sentezlenmiştir [58].



2.6. Fonksiyonel Uç Gruplu (Teleklik) Vinil Polimer Eldesi

İki reaktif uç gruplu, düşük molekül ağırlıklı makromoleküller için 1960 yılında teleklik polimer terimi önerilmiştir. Teleklik polimerler, farklı uç gruplu telekliklerin reaksiyonu ile blok kopolimer sentezinde ve çok fonksiyonlu bağlama bileşikleri vasıtasıyla ağ yapı oluşumu, iki fonksiyonlu bağlama reaktifi ile zincir uzaltılması için kullanılabilir.

Endüstriyel olarak telekliklerin önemi; ABA tipi blok ve multiblok kopolimerlerden oluşan, termoplastik elastomerlerin (TPE) gelişmesiyle teşvik edilmiştir. Sıvı teleklik polimerleri enjeksiyon, kalıp yapma reaksiyonlarının temelidir.

Bir polimer, eğer zincir uçlarında diğer moleküllerle seçici olarak, reaksiyon verecek bir grup içeriyorsa, bu polimere teleklik polimer denir. Fonksiyonalliteye bağlı olarak, teleklikler; mono, di teleklik olarak sınıflandırılabilir.

Ayrıca, uç grubun fonksiyonallitesi de önemlidir. Eğer bu gruplar bifonksiyonlu ise graft kopolimer ve ağ yapıların oluşumunda kullanılır. Eğer uç grupta vinil grubu varsa, bunlara da makromonomer adı verilir.

Teleklik polimerler, radikal, anyonik polimerleşme veya karbo-katyonik polimerleşme yöntemleri kullanılarak üretilir.

Radikal polimerleşmesiyle teleklik eldesi esas olarak iki yolla gerçekleştirilebilir. Birinci yöntem, başlatıcı konsantrasyonu yüksek alınarak yapılan polimerleşme, ikincisi ise, uygun bir transfer bileşiği varlığında yapılan polimerleşmedir (telomerleşme). Birinci yöntemde bazı sınırlamalar söz konusudur. Burada, oluşan radikallerin hidrojen abstraksiyonu yapmaması gerekir. Ayrıca; sonlanma aşamasında büyüyen polimer zincirleri birleşmeyle sonlanmalı veya başlatıcı radikalleriyle reaksiyona girmelidir. Tablo 2.1 bazı monomerlerin birleşmeyle sonlanma yüzdelerini göstermektedir [59].

Başlatıcılar yardımıyla teleklik polimer elde edilmesinde fonksiyonel gruplar içeren AIBN ve peroksitler kullanılır. Telomerleşme yönteminde, transfer bileşiğinin taşıdığı fonksiyonallite polimer zincir ucunda bulunur. Başlatıcıdan gelen grup içeren polimer molekül miktarı çok düşüktür. Tablo 2.2 de çeşitli başlatıcı ve monomer sistemleri kullanılarak sentez edilen telekliklerin listesi görülmektedir.

Tablo 2.1. 25°C de farklı monomerlerin birleşmeyle sonlanma yüzdeleri [59].

Monomer	%	Monomer	%
Stiren	100	Etil metakrilat	32
Metil akrilat	100	n-butil metakrilat	25
Etil akrilat	100	Akrilonitril	100
Metil metakrilat	33	Metakrilonitril	35

Tablo 2.2. Teleklik sentezi için kullanılan başlatıcı ve monomerler [59].

Başlatıcı	Fonksiyonel grup	Monomer ^a
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$	-OH	MMA, MA
H_2O_2	-OH	Bu
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-BF}_3$	-OH	Bu
$\left(\text{NC}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{N}\right)_2$	-CN	St E, Bu, Is
$\left(\text{ROOC}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{N}\right)_2$	-COOR	St, Bu
$\left(\text{RO}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}\right)_2$	-OC-OR	E, Bu, St MMA
$\left[\left(\text{CH}_3\right)_3\text{Si}-\text{O}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}\right]_2$	-O-Si(CH ₃) ₃	MMA
$\left[\text{HO}(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{N}\right]_2$	-OH	St, St/AN
$\left[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{N}\right]_2$	-COOH	VAc, St/AN MMA, MA AN
$\left(\text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right)_2$	-CH ₂ Cl	St

^a AN: akrilonitril; Bu: 1,3-butadien; E: etilen; IS: isopren; MA: metil akrilat;
MMA: metil metakrilat; St: stiren; VAc: vinil asetat

Transfer bileşiği kullanılarak teleklik polimer elde edilmesiyle ilgili değerler ise Tablo 2.3 de görülmektedir [59].

Tablo 2.3. Transfer bileşiği ile fonksiyonel uç gruplu vinil polimerlerin oluşturulması [59].

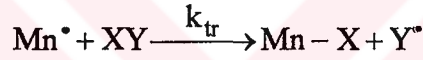
Transfer Bileşiği	Fonksiyonel uç grup	Transfer Sabiti (Cs)	Monomer	Ref.
CCl ₄	-Cl, -CCl ₃	0.01	etilen stiren vinil asetat	[59] " "
CH ₂ Br ₂	-Br, -CH ₂ Br		etilen stiren	" "
(NH ₂ -  -S) ₂	-NH ₂		stiren	"
CBrCl ₃	-Br, -CCl ₃		metil metakrilat	[60]
HSCH ₂ CH ₂ NH ₃ Cl	-NH ₂	0.08-0.11	metil metakrilat	"
HSCH ₂ CH ₂ OH	-OH	0.4-0.6	metil metakrilat	[61]
HSCH ₂ COOH	-COOH	0.5	metil metakrilat	[62]
HSCHCOOH CH ₂ COOH	-CHCOOH CH ₂ COOH	0.3-0.4	metil metakrilat	"
HSCHOH CH ₂ OH	-CHOH CH ₂ OH	0.6-0.9	metil metakrilat	[63]

Radikal polimerleşme yönteminin dışında anyonik polimerleşme, katyonik polimerleşme, halka açılma polimerleşmesi de teleklik polimer eldesinde çok kullanılan yöntemlerdir. Ayrıca, çeşitli tekniklerle zincir parçalanması yapılarak teleklik polimer elde edilebilir. Basamaklı polimerleşme yöntemiyle de bu tür polimerler kolayca elde edilir. Son yıllarda redoks polimerleşme yöntemiyle fonksiyonel uç gruplu polimer eldesi geliştirilmeye başlanmıştır. Ce(IV)-organik indirgen bileşik redoks sistemiyle teleklik polimer eldesi de çalışılan konular arasına girmiştir. Bu konu Bölüm 2.6.2’de ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.6.1. Zincir Transfer Bileşği

2.6.1.1. Zincir Transferinin Etkisi

Bir çok polimerleşme sistemlerinde, elde edilen polimerin molekül ağırlığının, sonlanma reaksiyonlarının sadece birleşme ile sonlanma veya orantısız sonlanma olarak dikkate alınması ile hesaplanan değerlerden daha küçük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, büyümekte olan polimer zincir radikalının ortamda bulunan bir başka moleküle transferidir. Radikal transferi, monomere, başlatıcı ya da bir çözücüye olabilir. Bu erken sonlanma ile, büyümekte olan zincir radikali bir hidrojen atomu veya bir başka atom yakalar. Zincir transferi denilen bu reaksiyonlar kısaca aşağıdaki gibi gösterilebilir.

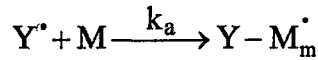


Burada XY, monomer, başlatıcı, çözücü ya da herhangi bir molekülü, X ise transfer edilen atomu veya grubu gösterir.

Zincir transferi reaksiyonunun hızı genel olarak,

$$R_{tr} = k_{tr} [Mn^{\bullet}] [XY]$$

denklemleri ile verilir. k_{tr} zincir transfer hızı sabitidir. Zincir transferi sonucu oluşan bu yeni $Y^{\bullet}$ radikali polimerizasyonu tekrar başlatır.



Zincir transferi; büyüyen polimer zincirinin büyüklüğünü azaltan, bir zincir sona eriş reaksiyonudur. Zincir transferinin polimerleşme hızına etkisi, başlangıçtaki büyüyen radikalın, yeniden başlama hızıyla mukayese edilebilirliğine bağlıdır. Tablo 2.4'de karşılaşılabilecek olası 4 ana durum görülmektedir. 1. ve 2. durumlarda yeniden

başlama reaksiyonu hızlıdır ve polimerleşme hızında bir değişiklik gözlenmez. Monomerin tüketiliş hızı aynıdır. Fakat oluşan polimer molekül sayısı çok olduğu için polimer zincir uzunluğu küçüktür. $\bar{X}_n$ deki mukayeseli azalma, transfer sabitinin büyüklüğüne bağlıdır. Eğer transfer hız sabiti k_{tr} , ilerleme reaksiyonlarının hız sabitinden çok daha büyükse, sonuçta telomer olarak adlandırılan ($\bar{X}_n \cong 1.5$) bir polimer oluşur (Durum 2). Yeniden başlama reaksiyonu ilerleme reaksiyonundan yavaşsa (Durum 3 ve 4) $\bar{X}_n$ de ve R_p de de bir azalma görülür. Polimerleşme hızındaki azalmanın şiddeti, k_p ve k_{tr} nin mukayeseli değerleriyle tespit edilir.

Tablo 2.4. Zincir transferinin polimerleşme hızına (R_p) ve polimerleşme derecesine ($\bar{X}_n$) etkisi.

Mukayeseli Hız			Rp ye Etkisi	$\bar{X}_n$ 'e Etkisi
Durum	Sabitleri	Etki Türü		
1	$k_p \gg k_{tr}$ $k_a \cong k_p$	Normal zincir transferi	Etkilemez	Azalma
2	$k_p \ll k_{tr}$ $k_a \cong k_p$	Telomerleşme	Etkilemez	Büyük azalma
3	$k_p \gg k_{tr}$ $k_a < k_p$	Geciktirme	Azalma	Azalma
4	$k_p \ll k_{tr}$ $k_a < k_p$	Yavaşlatıcı zincir transferi	Büyük azalma	Büyük azalma

1. durumda zincir transferi için kinetik zincir uzunluğu değişmez, fakat kinetik zincir uzunluğu başına oluşan polimer moleküllerinin sayısı değişir. Ortalama polimerleşme derecesi, bölüşme için γ veya birleşme için 2γ ile verilenden daha uzun değildir. Zincir transferi, polimer ürününün molekül ağırlığının düşürülebilmesinde önemlidir. Bundan başka zincir transferi, belirli bir büyüklükte, molekül ağırlığının kontrolünde, avantaj sağlamak için kullanılabilir.

Polimerleşme derecesi; polimerleşme hızının, toplam zincir sonlarının oluşma hızına bölünmesi olarak tanımlanmalıdır. Katalizörün termal parçalanmasıyla başlatılan, birleşmeyle sonlanma ve monomere, başlatıcıya ve (zincir transfer bileşiği olarak tanımlanan) S bileşiğine zincir transferiyle oluşan polimerleşmenin genel urumu için, polimerleşme derecesi sayı ortalaması, aşağıda verilen Denklem 2.1'deki gibidir.

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{(R_{t/2}) + k_{tr,M}[M^*][M] + k_{tr,S}[M^*][S] + k_{tr,I}[M^*][I]} \quad (2.1)$$

Paydadaki ilk terim; birleşmeyle sonlanmayı, diğer üç terim her biri ayrı ayrı monomere, zincir transfer bileşiğine ve başlatıcıya zincir transferini ifade eder. Bir bileşik için zincir transfer sabiti C ; büyümekte olan bir radikalın, zincir transferi için hız sabiti k_{tr} nin, radikalini çoğalma hız sabiti k_p ye oranı olarak ifade edilir. Monomere, zincir transfer bileşiğine ve başlatıcıya zincir transfer sabitleri aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad (2.2)$$

Bu ayrıntıları dikkate alıp, spesifik hız sabitleri için tanımlamaları kullanarak, polimerleşme derecesini hesaplamak için aşağıdaki formül kullanılır.

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_p^2}{k_p^2 f k_d [M]^3} \quad (2.3)$$

Bu denklem, çeşitli transfer reaksiyonlarının polimerleşme derecesi sayı ortalaması üzerindeki kantitatif etkisini gösterir. Zincir transfer sabitlerinin değerlerini hesaplamak için çeşitli metodlar kullanılır. Denklem (2.3) Mayo denklemi olarak adlandırılır.

2.6.1.2. Zincir Transfer Bileşiğine Transfer

2.6.1.2.1. C_S in Hesaplanması

Denklem (2.3) deki C_S olarak gösterilen zincir transfer bileşiğine transfer çok önemlidir. Diğer durumlarda ortamdaki çözücü, bazen bir zincir transfer bileşiği olabilir. Polimerleşme ortamında radikal zincirlerinin transfer edebileceği bir çözücü veya herhangi bir bileşik bulunuyorsa, (2.3) denklemindeki üçüncü terim polimerleşme derecesinin hesaplanmasına en büyük katkıda bulunur. Uygun polimerleşme ortamı

seçimiyle, çeşitli zincir transfer sabitleri için C_s değeri hesaplanabilir. Bu durumda, üçüncü terimin öbür terimler yanında belirgin olmasını sağlayacak basitleştirmeler gereklidir. Başlatıcı konsantrasyonunun çok düşük tutulmasıyla ve AIBN katalizörü gibi zincir transferi yapmayan bir başlatıcı seçimiyle (2.3) deki son terim ihmal edilebilir. Bu koşullar altında, polimerleşme için ortalama polimerleşme derecesinin tersini $(1/\bar{X}_n)_0$ ile gösterirsek, (2.3) deki denklemi,

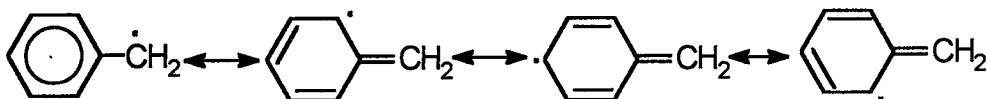
$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\bar{X}_{n_0}} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (2.4)$$

şeklinde yazabiliriz. Zincir transfer bileşiğinin yokluğunda $1/\bar{X}_n$ nin değeri $(1/\bar{X}_n)_0$ dır. $(1/\bar{X}_n)_0$ denklem (2.5)'in sağ tarafındaki 1., 2. ve 4. terimlerin toplamıdır. C_s ; $1/\bar{X}_n$ değerlerinin $[S]/[M]$ karşı çizilmesiyle, grafiğin eğiminden hesaplanır. Bu metod, C_s 'nin hesaplanmasında kullanılır.

$\frac{1}{\bar{X}_n} - \frac{1}{\bar{X}_{n_0}}$ 'e karşı $[S]/[M]$ çizilerek de C_s değeri hesaplanabilir.

2.6.1.2.2. Zincir Transferinde Yapı ve Reaktivite

Tablo 2.5'de çeşitli bileşiklerin transfer sabitleri görülmektedir. Radikal transferi reaksiyonlarında moleküler yapı ile reaktivite ilişkileri transfer sabitlerinin karşılaştırılması ile anlaşılabilir. Sikloheksan gibi kuvvetli C-H bağı içeren alifatik hidrokarbonlar, düşük transfer sabitleri gösterir. Benzen daha kuvvetli C-H bağları yüzünden daha da düşük C_s e sahiptir. Zincir transferi reaksiyonu genellikle hidrojen atomunun verilmesi ile tamamlanır. Aromatik hidrokarbonlar içinde, toluen, etilbenzen gibi zayıf benzilik hidrojenlerde, karbon-hidrojen bağı kolayca kırılır, çünkü $C_6H_5 - \dot{C}H_2$ radikali rezonans kararlılığı gösterir.

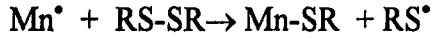


n-butil klorür ve bromür gibi primer halojenler, düşük transfer sabitli alifatiklerle aynı davranışta bulunurlar. Bu benzerlik hem alifatik C-H bağının kırılması hem de, Cl veya Br un ayrılmasıyla oluşan primer alkil radikalının düşük kararlılık göstermesindendir. Öte yandan, n-butil iyodür; C-I bağının zayıf olması nedeniyle çok daha yüksek bir C_s değeri gösterir. Sekonder halojenler, oluşan sekonder radikalının daha büyük kararlılık göstermesi nedeniyle daha büyük C_s değerlerine sahiptir.

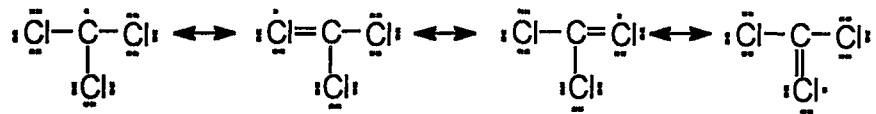
Tablo 2.5. Çeşitli bileşikler için stiren ve vinil asetatın polimerleşmesinde zincir transfer sabitleri [64].

Transfer Bileşiği	$C_s \times 10^4$	
	Stiren	Vinil Asetat
Benzen	0.023	1.2
Sikloheksan	0.031	7.0
Toluen	0.125	21.6
Etil benzen	0.67	55.2
İsopropil benzen	0.82	89.9
t-Butil benzen	0.06	3.6
t-Butil klorür	0.04	10
t-Butil bromür	0.06	50
n-Butil alkol	1.6	20
Kloroform	3.4	150
n-Butil iyodür	1.85	800
Aseton	4.1	11.7
Triethylamine	7.1	370
Di-n-butil disülfür	24	10.000
Karbon tetraklorür	110	10.700
Karbon tetrabromür	22.000	390.000
n-Butil merkaptan	210.000	480.000

Asitler, karbonil bileşikleri, eterler, aminler ve alkoller, komşu O, N veya karbonil grupları ile oluşan radikalın kararlılığı ve benzer C-H bağı kopması nedeniyle, alifatik hidrokarbonlardan daha yüksek transfer sabitlerine sahiptirler. Zayıf S-S bağı, disülfürlerin yüksek transfer sabiti göstermesinden sorumludur.



Karbon tetraklorür ve karbon tetrabromür, zayıf karbon-halojen bağlarına sahip olduklarından, C_s değerleri yüksektir. Bu bağlar, halojen atomu üzerindeki paylaşılmamış elektron çiftlerinin rezonansa katkısı ile, oluşan trihalokarbon radikallerinin yüksek kararlılık göstermesi nedeniyle zayıftır.



Karbon tetrabromür, karbon tetraklorürle karşılaştırıldığında C-Br bağının daha zayıf olması nedeniyle C_s değeri daha büyüktür. Merkaptanlar zayıf S-H bağı nedeniyle yüksek transfer sabiti değerine sahiptirler.

Çeşitli bileşikler için C_s değerleri, farklı monomerlerin polimerleşmesinde karşılaştırıldığında iki ilginç gözlem ortaya çıkar. Herhangi bir bileşiğin zincir transfer sabitinin mutlak değeri, polimerleşen monomere bağlı olarak çok değişebilir. Bu Tablo 2.6'daki pek çok zincir bileşiklerinden daha aktiflerinin vinil asetat ve stiren polimerleşmesi karşılaştırılmasında açıkça görülmektedir. Bu etki, büyüyen vinil asetat radikalının daha büyük reaktivlik göstermesinin bir sonucudur. Genel olarak herhangi bir bileşiğin zincir transfer sabiti, artan radikal reaktivlik sırasına göre artar. Radikal reaktivlik sırası, vinil klorür > vinil asetat > akrilonitril > metil akrilat > metil metakrilat > stiren > 1,3-butadien şeklindedir.

Zincir transfer bileşikleri nötr polariteye sahip olursa, monomeri hesaba katmadan genellikle transfer bileşiklerini reaktivlik sırası aynı kalır. Bununla birlikte, polar transfer bileşikleri için yapılan bu genellemeden pek çok önemli sapmalar vardır. Tablo 2.6; çeşitli monomerlerle, karbon tetraklorür ve trietilamin için transfer sabiti değerlerini gösterir.

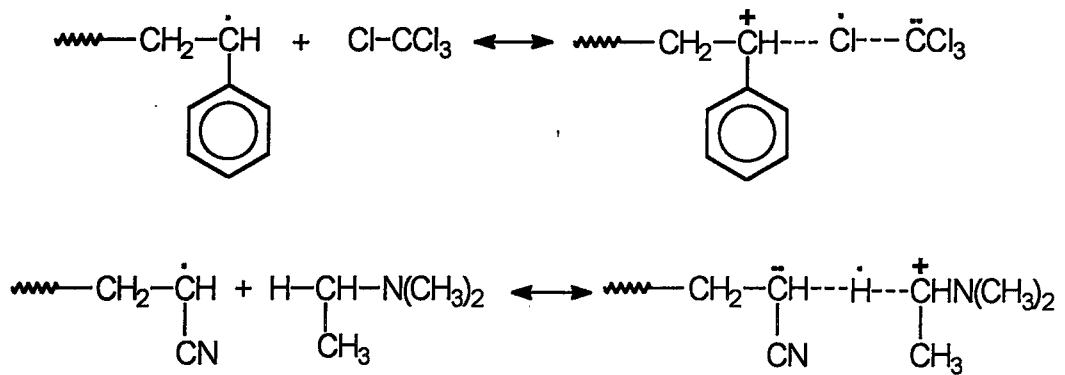
Tablo 2.6. Zincir transferine polar etkiler (T=60°C) [64].

	Zincir Transfer Bileşiği			
	CCl ₄		(C ₂ H ₅) ₃ N	
Monomer	C _s x10 ⁴	k _{tr}	C _s x10 ⁴	k _{tr}
Vinil Asetat	10.700	2400	370	85
Akrilonitril	0.85	0.17	3800	760
Metil akrilat	1.25*	0.26*	400	84
Metil metakrilat	2.4	0.12	1900	98
Stiren	110	1.8	7.1	0.12

*: T=80°C

Monomerler hidrokarbonlar gibi nötral transfer bileşikleriyle, transfer reaksiyonları için azalan reaktivlik sırasına göre sıralanmıştır. Trietilamin gibi elektronca zengin transfer bileşiğinin, özellikle akrilonitril gibi elektronca fakir monomerlerin reaktivitesini arttırdığı görülür. Elektronca fakir transfer bileşiği olan karbon tetraklorür, vinil asetat ve stiren gibi elektronca zengin monomerlerin reaktivitesini artırır, elektronca fakir monomerlerin reaktivitesini belirgin olarak azaltır.

Zincir transfer reaktivitesindeki artma, transfer reaksiyonları için polar yapıların yardımıyla kararlı geçiş halinin oluşumu, bir elektron verici ile elektron çekici arasında kısmi yük transferiyle sağlanır.



Polar etkinin bu türüne genel olarak serbest radikal reaksiyonlarında sık sık rastlanır. Genellikle elektron çekici bir madde ile, elektron verici bir radikalın reaktivitesi, elektron verici bir maddeden çok daha büyüktür. Elektron çekici bir radikalın varlığında tersi olur.

2.6.1.2.3. Zincir Transfer Bileşiğinin Uygulama Alanları

Mayo denkleminin kullanımı; reaksiyon sisteminden elde edilen polimerin molekül ağırlığındaki; monomere, başlatıcıya, çözücüye, transfer etkilerinin kantitatif olarak hesaplanmasına izin verir. Monomer, başlatıcı ve çözücü konsantrasyonlarının kontrolü veya bir polimerleşmede molekül ağırlığını kontrol etmek için zincir transfer bileşiğinin sisteme ilave edilmesi çok önemlidir. Spesifik olarak istenilen bir molekül ağırlığını elde etmek ve ihtiyaç duyulan zincir transfer bileşiğinin konsantrasyonunu hesaplamak için denklem (2.4) kullanılabilir. Zincir transfer bileşiği bu amaç için kullanıldığında, transfer bileşiği düzenleyici veya modifiye edici olarak adlandırılır. Transfer bileşiklerinin düşük konsantrasyonlarda kullanılması büyük yarar sağlamıştır. Bu yüzden n-dodesil merkaptan gibi merkaptan bileşikleri, endüstriyel olarak SBR kauçuğu eldesinde, stiren ve butadienin emülsiyon polimerleşmesinde kullanılır. Zincir transferi yöntemiyle çok düşük molekül ağırlıklı polimerlerin üretimi (telomerleşme) endüstriyel olarak kullanılan bir yöntemdir. Kloroform ortamında polimerleştirilmiş etilen, uç gruplarının florlanmasıyla sonra florlanmış yağlayıcı madde için bir başlangıç maddesi olarak üretilir. Düşük molekül ağırlıklı akrilik ester polimerleri plastifiyan olarak kullanılabilir. Diğer yandan, benzen düşük transfer sabitine sahip olması nedeniyle yüksek molekül ağırlıklı polietilen eldesinde solvent olarak kullanılır.

Molekül büyüklüğünden bağımsız, fonksiyonel grup takviyeli zincir transfer bileşiği çalışma ürünlerini göstermek de yararlıdır. Bunun için; aynı zincir transfer bileşiğinin farklı konsantrasyonları veya farklı zincir transfer bileşiklerinin kullanımıyla, bir monomerin polimerleşme derecesi değiştirilebilir. Bu şartlar altında çoğalma hız sabiti k_p nın, $\bar{X}_n$ 'den bağımsız olduğu bulunmuştur. Ayrıca, belli bir zincir transfer bileşiği için, zincir transfer sabiti k_{tr} de, büyüyen radikalın büyüklüğüne bağlı değildir.

Zincir transfer bileşiğinin ilginç bir uygulama alanı da; bir polimerde çapraz bağ veya dallanmanın kontrolünü sağlamak için, üç fonksiyonlu veya $C(SH)_4$ gibi dört fonksiyonlu zincir transfer bileşiklerinin kullanılmasıdır.

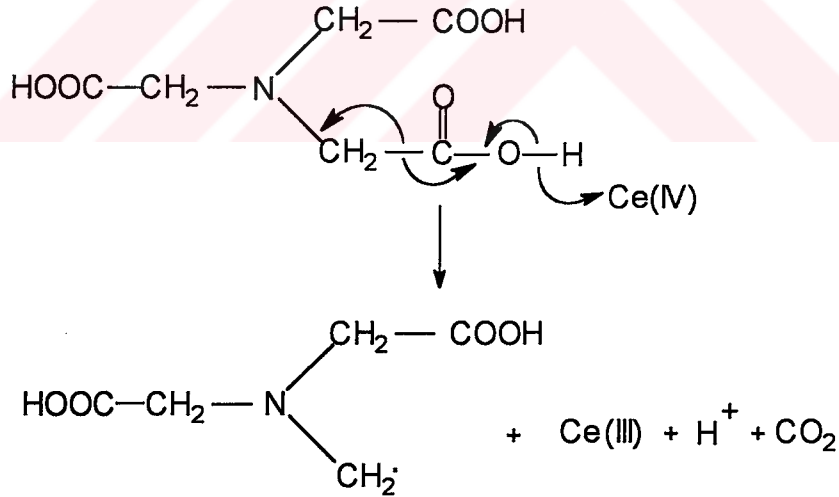
2.6.2. Redoks Polimerleşme Yöntemi ile Fonksiyonel Uç Gruplu Polimer Eldesi

Daha önce anlatıldığı gibi redoks reaksiyonuyla radikal oluşumunda kullanılan reaktifler, genellikle inorganik kökenlidir. Bu gruplar polimer zincir ucunda bulunurlar. Halbuki $Ce(IV)$ -organik indirgen bileşik redoks sisteminde polimer zincirinin ucunda organik indirgen bileşik kökü bulunur. Eğer indirgen bileşik,

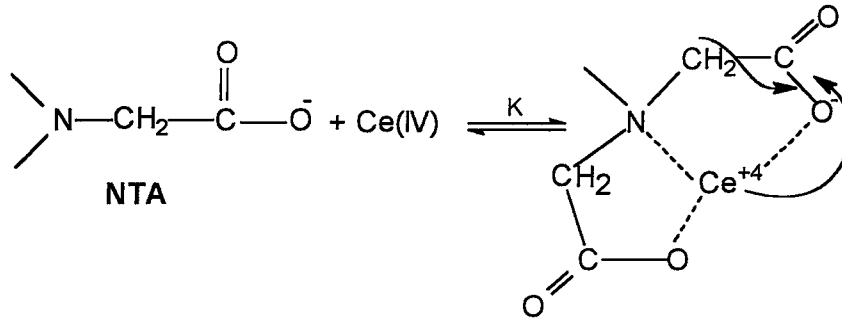
reaksiyona giren grubun haricinde başka fonksiyonel gruplar da içeriyorsa veya birden fazla indirgen grup varsa, oluşan polimerin zincir uçlarında bu fonksiyonel uç gruplar bulunur.

Ce(IV)-karboksilik asit [17, 65, 66,67], hidroksikarboksilik asit [65,68], amino asit [69,70] ve poliamino karboksilik asit [70-74] etoksi nonil fenol [75] sistemleri fonksiyonel uç gruplu polimer elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Sitrik asit, tartarik asit, malonik asit gibi fonksiyonel uç grup içeren akrilonitril ve akrilamid polimerlerinin uç grup analizi, sulu ve susuz ortamda kondüktometrik ve potansiyometrik titrasyon yöntemleriyle tespit edilmiştir [66,68].

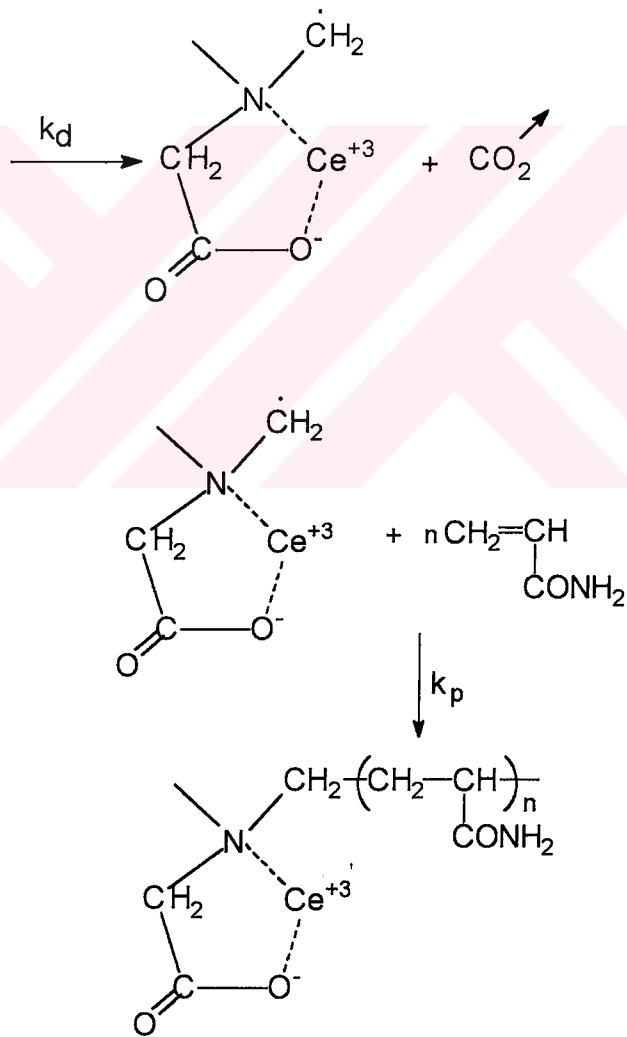
Ce(IV) sulfat - Poliamino karboksilik asit redoks sistemi; farklı hidrojen iyonu, başlatıcı konsantrasyonu ve reaksiyon zamanında çalışılmış ve Nitrilotriasetik asit (NTA) için yüksek dönüşüm bulunmuştur. Ce(IV)-poliamino karboksilik asit reaksiyonlarının kinetik çalışmalarında ve Ce(IV)-poliamino karboksilik asitle sulfat ortamında başlatılmış akrilamid polimerleşmesi için aşağıdaki mekanizma ileri sürülmüştür. Burada, karboksilik asitten, Ce(IV)'e bir elektron transferi ve beraberinde dekarboksilasyonla serbest radikal oluşmaktadır [72].



Ce(III)-NTA şelat yapmış primer radikal kompleksi; seryum amonyum nitrat ve NTA'dan karboksil grubunun ayrılmasıyla oluşan yeni metilen grubunun varlığı, ^{13}C ve ^1H -NMR ölçümleriyle tespit edilmiştir [70]. İleri sürülen mekanizma aşağıdaki gibidir.



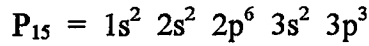
Ce(IV)- NTA Şelat bileşiği



2.7.Fosforlu Bileşikler ve Fosfor İçeren Polimerler

2.7.1. Fosforun Elektronik Yapısı, Oksitleri ve Asitleri

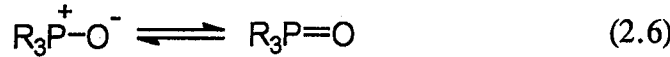
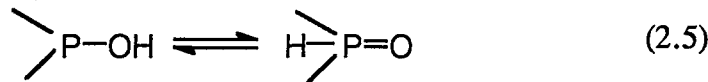
Fosfor kimyasını daha iyi anlayabilmek için, öncelikle orbitallerin elektronik yapısı ve değerlikleri incelenirse; fosforun elektronik konfigürasyonu aşağıdaki gibidir.



İkinci periyodun elementi olarak; ayrıca serbest d-orbitalleri kullanışlı olduğu için spd hibritleri de mümkündür. Bunun sonucu olarak; bileşiklerinde koordinatif olarak 1, 3, 4, 5 ve 6 bağlı olarak bulunur. Fosfor bağları ya 3p orbitalleri ya da çeşitli 3s-3p hibritleri içerir.

$Cl_3P=O$ da olduğu gibi; P-O bağı genellikle lokalize π -bağları içerir. Diğer yandan P-O bağının karakteristik π -bağı, $(HO)_3P=O$ bileşiğinde tüm P-O bağları üzerinde dağılmıştır.

Zayıf ve orta derecedeki $d\pi-p\pi$ bağları eşitlik (2.5)'deki dengeyle sağlanmaktadır. Ayrıca boş d orbitalleri, eşitlik (2.6)'da gösterilen oksijen atomunun çoklu bağ karakterini ortaya çıkarır.



Fosforun 5 veya 6 koordinasyon numarasına sahip olduğu da ispatlanmıştır. Bazı tipik fosfor bileşiklerinin oksidasyon sayıları Tablo 2.7'de görülmektedir [76].

En kararlı fosfor bileşiklerine, fosfin oksitler ve bir P-C bağı içeren fosfonatlar örnek olarak verilebilir. P-O ve P-N bağlı bileşikler hidrolitik olarak kararsızdırlar. Fosfor oksidlerinde oksidasyon sayıları çoğu zaman +3 ve +5'dir. Bunlardan başka +4

oksidasyon basamaklı P_2O_4 bilinmektedir. Bu oksidlerden birçok asidler türer. Bunlar oksidasyon sayıları +3, +4, +5 olup, P_2O 'dan türeyen +1 oksidasyon sayılı fosfor içeren hipofosfit asidi de vardır.

Tablo 2.7. Bazı fosfor bileşiklerinin oksidasyon sayıları [76].

Bileşik	Oksidasyon Sayısı	Adı
$(HO)_3PO$	+5	Fosforik asit
$(RO)_3PO$		Trialkil fosfat
Cl_3PO		Fosfor oksiklorid
Cl_5P		Fosfor pentaklorid
$(RO)_2POCl$		Dialkil klorofosfat
$(OH)_2POH$	+3	Fosforos asid
PCl_3		Fosfor triklorid
$(RO)_3P$		Trialkil fosfit
$RPO(OH)_2$		Alkilfosfonik asit
$(RO)_2PCl$		Dialkil klorofosfit
$(RNH)_3P$		Trialkil fosfor triamid
$H_2PO(OH)$	+1	Hipofosforos asid
$R_2PO(OH)$		Dialkil fosfonik asid
$RPOH(OH)$		Alkil fosfonos asid
$(C_2H_5)_2PO(OR)$	-1	Alkil dietilenfosfinat
R_3PO		Trialkil fosfin oksit
R_2POH		Dialkilfosfinos asit
H_3P	-3	Fosfin
R_3P		Trialkilfosfin
$R_4P^+Cl^-$		Tetraalkilfosfonyum klorid

Fosfor oksidlerinden türeyen asidler Tablo 2.8'de özetlenmiştir.

Tablo 2.8. Fosfor oksidlerinden türeyen asitler.

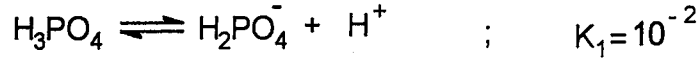
Oksidasyon Sayısı	Formül	Asidin Adı	Asid Anhidridi
1+	H_3PO_2	Hipofosfit asidi	P_2O
3+	H_3PO_3	Fosfit asidi	P_4O_6
3+	$H_4P_2O_5$	Disfosfit asidi	P_4O_6
4+	$H_4P_2O_6$	Hipofosfat asidi	
5+	$H_3P_3O_9$	Trimetafosfat asidi	
5+	$H_4P_2O_7$	Difosfat asidi (Pirofosfat asidi)	P_4O_{10}
5+	H_3PO_4	Ortofosfat asidi	P_4O_{10}

Fosfor asidlerinin yapıları hakkında bilgi edinmek oldukça güç olmuştur. H_3PO_2 ve H_3PO_3 asitleri düşük erime noktalı sulu çözeltilerdir. (H_3PO_2 , 27°C; H_3PO_3 , 73°C) ve çözeltilerinin indirgeme kuvveti olduğu için önemlidirler. Potensiyometrik olarak, bu asitler (H_3PO_2 , H_3PO_3) metal parçalarından daha iyi bir indirgendirler. Örneğin, H_3PO_2 demir metalinden daha iyi bir indirgendir. Ayrıca bu asitler H_2 'den daha iyi birer indirgen madde oldukları için, sulu çözeltilerinin kararlı olmayacağı tahmin edilmektedir. Suda ısıtmayla bozulmanın temel modeli suyla oksidasyonundan çok PH_3 ve H_3PO_4 vermek üzere parçalanmayı tercih etmesi şeklindedir.

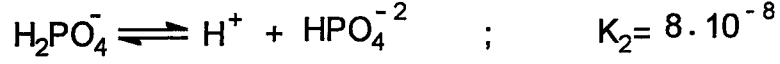
Hipofosfit asidi (H_3PO_2) ve fosfit asidinin (H_3PO_3) iyonizasyon sabiti (herbiri için 10^{-2}) değerinin, fosforik asidin birinci iyonizasyon değerine oldukça yakın olduğu dikkat çekmektedir. Pauling tarafından ileri sürülen esas kullanılarak, her molekülde hidrojenlenmemiş oksijen atomlarının sayısının her üç asid için aynı olduğu açıklanabilir. Bu durum olduğunda, hipofosfit asid (H_3PO_2), yalnızca bir monobazik asit ve H_3PO_3 'de bir dibazik asit olacaktır.

Hidrojen atomu bazı asitlerde doğrudan O atomuna, bazılarında ise P atomuna bağlıdır. Dibazik fosfit asidinde (H_3PO_3) hidrojen atomlarından yalnız ikisi metallerle yer değiştirebilir. Monobazik hipofosfit asidinde (H_3PO_2) yalnız tek H atomu metallerle yer değiştirebilir.

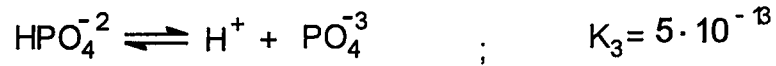
H_3PO_4 'ün suda dissosiasyonu basamaklı olur. İlk basamakta orta güçte bir asid olarak aşağıdaki dengeyi verir.



Primer fosfat iyonu ise zayıf bir asit gibi suya bir proton verir:



Sekonder alkali metal fosfatları ise;



denkleminde göre dissosiyasyon olurlar ki; görüldüğü gibi sekonder tuzlar bazik reaksiyon verirler.

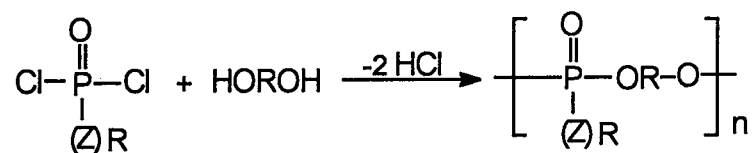


Tersiyer tuzlar güçlü bazik reaksiyon verirler. Fosfat asidi tuzlarının bu karakterlerinden yararlanılarak tampon çözeltiler hazırlanır.

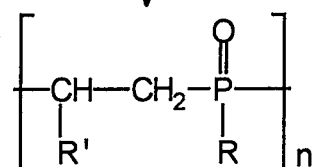
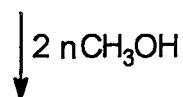
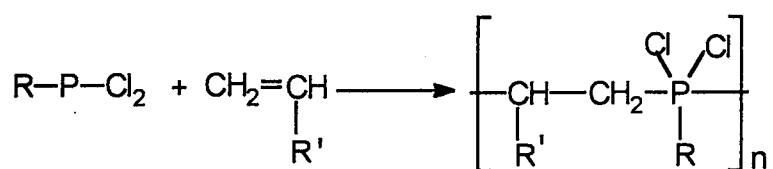
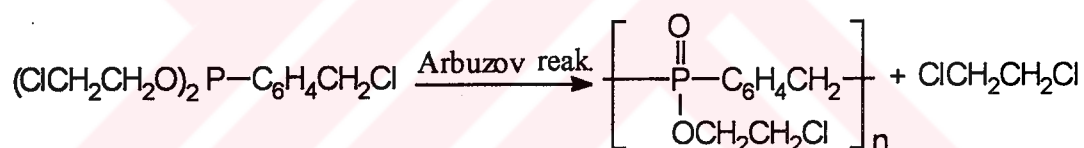
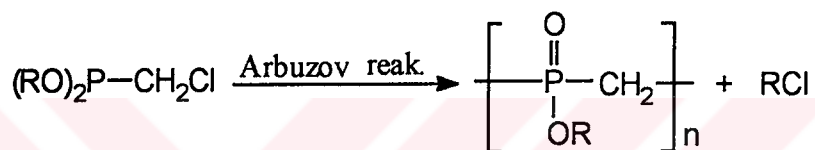
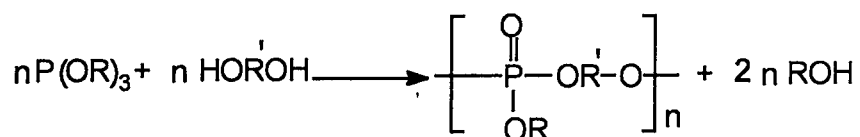
2.7.2. Fosfor İçeren Polimerler

Fosfor içeren polimerler son yıllarda giderek önem kazanmaya başlamıştır. Polimer moleküllerine fosfor atomu girdiği zaman polimerlere yanmazlık özelliği kazandırır. Ayrıca P-O-C grubunun bulunduğu polimer moleküllerinde plastifiyan etkisi yaparak, yumuşama ve erime noktalarında azalmalar meydana getirir. P-OH ve $\text{R}_3\text{P}^+\text{X}^-$ grubu olduğu zaman sudaki çözünürlüğü veya su absorpsiyonu artar.

1) Reaktif fosfor bileşiklerinin çeşitli poliol, amin, asit, karboksilli asit, olefinler, izosiyonatlar gibi fonksiyonlu grup içeren bileşiklerle kondenzasyon reaksiyonu vermesiyle elde edilebilirler. Fosfor içeren polimerlerin eldesiyle ilgili örnekleri aşağıdaki gibi gösterebiliriz [76].



(Z) = O, N

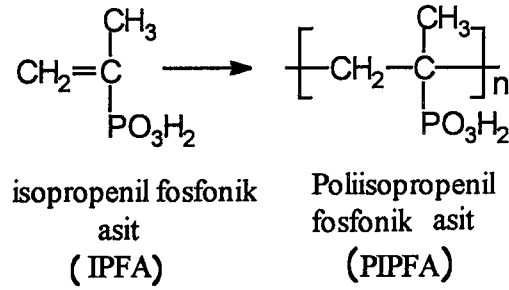


R' = CN, C₆H₅, OAc, CH=CH₂, vb.

2) Vinil fosfonat monomerlerinin polimerleştirilmesi ile fosfor içeren polimerler elde edilebilir. Fosfonatların temel sentez yöntemleri; katılma ve kondenzasyon reaksiyonlarını kapsar [77]. Vinil ve dien fosfonat monomerlerinin geniş bir sayısı literatürde tanımlanmasına rağmen, sadece bis 2-kloroetil vinilfosfonat ticari miktarlarda elde edilebilmektedir. Vinil fosfonatlar, yavaş homopolimerleşirler ve stirenle zayıf kopolimerleşirler. Vinil fosfonatlar; monomer ve polimerlerin alkil gruplarına zincir transferi için yatkındırlar. Diğer yandan, vinil fosfonatlar, vinil halojenürler, vinil asetat, akrilonitril, maleimid, akrilat ve metakrilatlarla çok iyi kopolimerleşirler [78].

Bis (2-kloroetil) vinil fosfonatın vinil halojenürler veya vinilidin dihalojenürlerle kopolimerleri, ABS gibi termoplastik polimerlerde alev geciktirici etkisini yükseltir. Bis (2-kloroetil) vinil fosfonat ile akrilonitril ve viniliden klorürün kopolimerleşmesiyle, tekstil elyaflarının alev geciktirici özelliğindeki artışla, umut verici sonuçlar elde edilmiştir [79]. Plastifiye edilmiş, vinil polimerleri bis(2-kloroetil) vinilfosfonat ile vinil klorür ve alkil akrilatların terpolimerleşmesiyle elde edilir [79]. Bu terpolimerler, alev geciktirici polimer karışımı elde etmek için diğer termoplastiklerle karıştırılabilir veya işlenmiş kumaşlar için alev geciktirici olarak kullanılabilir. Alev geciktirici özelliğe sahip polimerler; akrilat ve akrilonitrilin polimerleşmesiyle de elde edilirler [78]. Dialkil vinilfosfonatlar, sodyum naftalen veya trialkil alüminyum kullanarak yüksek molekül ağırlıklı polimere dönüştürülebilir. Vinilfosfonik asit Almanya FRCT şirketinde üretilmektedir ve solvent içinde serbest radikal polimerleşmeyle hazırlanan poli(vinil fosfonik asit) üretmek için Hoechst tarafından kullanılmaktadır [80]. Bu tip polimerle muamele edilen metal yüzeyleri korozyon direncini ve kaplamalarda yapışmayı artırır. Poli(vinil fosfonik asit), fotosensitiv tabakaların uygulamasında alüminyum fotolitografi tabakalarının muamelesinde kullanılmaktadır [81]. Bu kaplama; tabakaların banyo ve baskı özelliklerinin artırır. Suda çözünen vinilfosfonik asit kopolimerleri veya onların yarı esterleri; tekstil boyama ayarlayıcısı ve kalınlaştırıcı olarak kullanılır.

İsopropenilfosfonik asidin homopolimerleri ve akrilik asitlerle kopolimerleri suda çözünür . Bu kopolimerler kazantaşı oluşumunu engellemede etkindirler ve sulu sistemlerde de korozyon engelleyici olarak kullanılırlar [82].Tablo 2.9 da izopropenilfosfonik asit kopolimerlerinin $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ taşı oluşumunu engelleme etkisi ile ilgili değerler görülmektedir.

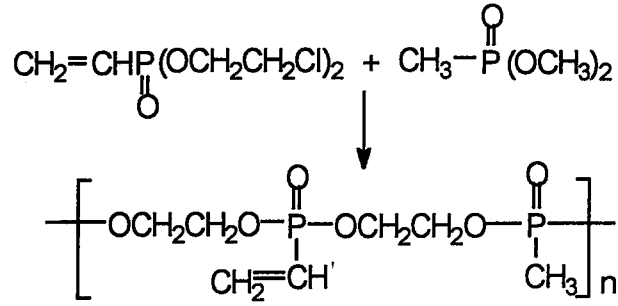


Tablo 2.9. İsoipropenilfosfonik asit kopolimerlerinin $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ taşı oluşumunu engelleme (inhibisyon) etkisi [82].

Kopolimer		Doğal pH	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ inhibisyonu (%)		
Monomerler	Mol Oranları		5 ppm	10 ppm	20 ppm
IPFA/HPA	1:1	1.00	21.9	89.3	100.0
IPFA/HPA	3:1	2.70	12.6	73.3	95.2
IPFA/akrilamid	1:1	1.29	14.4	36.9	91.5
IPFA/HPA/ maleik anhidrit	4:4:1	0.99	29.4	45.7	79.0
IPFA/HPA/ akrilik asit	3:3:1	1.08	5.2	55.0	93.7

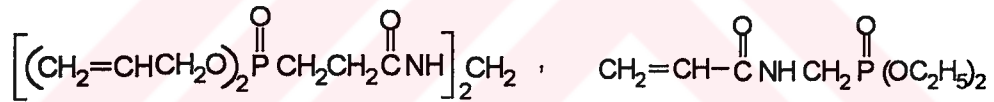
HPA: Hidroksiipropilakrilat , IPFA: İsoipropenilfosfonik asit

1970'lerin sonunda oligomerik bir vinilfosfonat; pamuklu kumaşlarda alev geciktirici etkisi [78], özellikle çocukların uyku tulumlarında denenerek ticari olarak kullanılabilir hale getirilmiştir.



Vinilfosfonik asit ve vinilfosfonil diflorür veya vinilfosfonil tiodiflorürlerin kopolimerleri diş minesinde absorblanır ve yavaşça florür salar; bu tip polimerler diş hekimliğinde kullanılmaktadır.

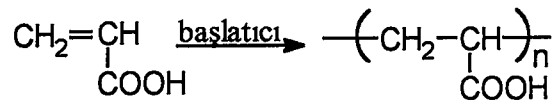
1970'li yıllarda çocukların uyku tulumlarında kullanılan özellikle pamuklular için alev geciktirici etkisi olan suda çözünen allil fosfonatların sayısı artırılmış ve fosfonatlanmış akrilamidler elde edilmiştir. Bunlara aşağıdaki fosfonatlar örnek olarak verilebilir [83].



3) Fosfor içeren diğer vinil monomerler : Vinil fosfonatlar dışında sayısız fosfor içeren vinil monomerler bilinmektedir. Bu monomerlerin polimerleştirilmesiyle ve kopolimerleşmesiyle fosfor içeren polimerler sentezlenebilir [77].

2.8. Poliakrilik Asit ve Suda Çözünen Kopolimerleri

Akrilik ve metakrilik asitlerin lineer polimerleri diğer vinil monomerleri için kullanılan serbest radikal başlatma sistemiyle hazırlanabilir.



Polimerleşme en az %20-30 konsantrasyondaki sulu çözeltide kontrollü olarak yapılır. Daha derişik çözeltilerle çalışıldığında veya seyreltilmemiş monomer kullanıldığında; yüksek polimerleşme ısını kontrol etmek zor olduğu gibi elde edilen ürün de çözünmez. Seyreltilmemiş monomer ile polimerleşme tehlikeli olabilir.

Akrilik Asit'in Sulu Çözeltide Polimerleşmesi

Akrilik ve metakrilik asitlerin sulu çözeltileri 90-100°C'de $K_2S_2O_8$ başlatıcısı varlığında polimerleştirilebilir. Redoks başlatıcıları kullanıldığı zaman ise polimerleşme düşük sıcaklıklarda yapılabilir ve başlatıcıyı etkisiz hale getiren moleküler oksijeni ortamdan uzaklaştırmak için sistemden azot gazı veya başka bir inert gaz geçirmek gereklidir. Sulu çözeltide akrilik ve metakrilik asidin tuzları da polimerleştirilebilir. Sodyum ve potasyum metakrilatlar pH:13 gibi polimerleştirilebilir.

Seyreltik akrilik asit ve metakrilik asit çözeltileri düşük pH'da hızlı polimerleşir. 0.2 N metakrilik asidin; polimerleşme hızı; pH 2.5'dan 5'e çıkarken hızla düşer ve pH 6 ve 7 arasında bir minimuma ulaşır [84]. Bu minimum polimerleşme hızı; pH 4'de yaklaşık olarak hızın 1/15'i kadardır. pH 7'nin üstünde hız yavaşça yükselir ve pH 9-12 arasında minimum hızın yaklaşık 2 katı bir hıza ulaşır. Akrilik asidin polimerleşme hızı metakrilik asiddeki gibi pH değerine bağlıdır. Yaklaşık pH 7'ye kadar düşer, sonra yavaş olarak artar [84]. Tuz ilavesi ile pH 10'un altında hem metakrilik asidin hem de akrilik asidin polimerleşme hızı artar; fakat pH 11-12 arasında polimerleşme hızı düşer. Bu nedenle minimum hız, yüksek tuz konsantrasyonlarında kaybolur. Monomer konsantrasyonundaki artış aynı etkiyi gösterir [84].

Polimerler sulu çözeltileri şeklinde kullanılabilir veya beyaz jelatinimsi katılar halinde kurutulabilir. Kurutulmuş polimerin yeniden çözünmesini kolaylaştırmak için %5 su içermesi uygun olur.

Poliakrilik asit ve polimetakrilik asit çapraz bağ oluşumunu önleyen koşullarda kurutulursa, molekül ağırlıkları 1.000.000 veya daha büyük bile olsa suda kolay çözünürler.

Bu polimerler, özellikle yüksek sıcaklıklarda kurutulursa çözünürlükleri önemli ölçüde azalır. Havanın nemi ile etkileştiklerinde nem absorblarlar. Örneğin; bir polimetakrilik asit örneğinin 10 dakika havada bırakılması sonucunda %8 su tuttuğu gözlenmiştir. Sonuçta oldukça yüksek sıcaklıkta kurutulmuş olan poliakrilik asidin çözünmede gösterdiği zorluğun sadece anhidrit oluşumundan kaynaklanan çapraz bağlardan değil, karboksil grupları arasında hidrojen bağlarıyla oluşan fiziksel çapraz bağlardan da kaynaklanma olasılığı ortaya atılmıştır. Poliakrilik asitin değişik çözücülerdeki 25°C'de çözünürlük değerleri Tablo 2.10'de görülmektedir.

Tablo 2.10.Poliakrilik asidin 25°C de çözünürlük özellikleri [84].

Çözücü	Çözünürlük
Su	çözünür
Dioksan	çözünür
Dimetilformamid	çözünür
Etanol	çözünür
Metanol	çözünür
2-propanol	çözünür
Aseton	çözünmez
Propilen karbonat	çözünmez
Etilen karbonat	çözünmez
Etil eter	çözünmez
Benzen	çözünmez
Sikloheksan	çözünmez

Akrilik asit, benzen gibi monomer için çözücü olan fakat polimer için çözücü olmayan susuz ortamlarda polimerleştirilebilir. Başlama aşaması, benzoil peroksit,

azoizobutironitril gibi kullanılan ortamda çözünebilen başlatıcılarla başarılabılır. Bundan başka akrilik ve metakrilik asitler UV veya görünür ışık etkisi ile de kolayca polimerleştirilebilir [84].

Akrilik asit diğer monomerlerle kolayca kopolimerleştirilebilir. Suda çözünen akrilamid monomeri ile sulu ortamda yapılan kopolimerleşmede reaktivite oranları değerleri; Akrilik asit (r_1) : 1.43, Akrilamid (r_2) : 0.60 olduğu bilinmektedir [84].

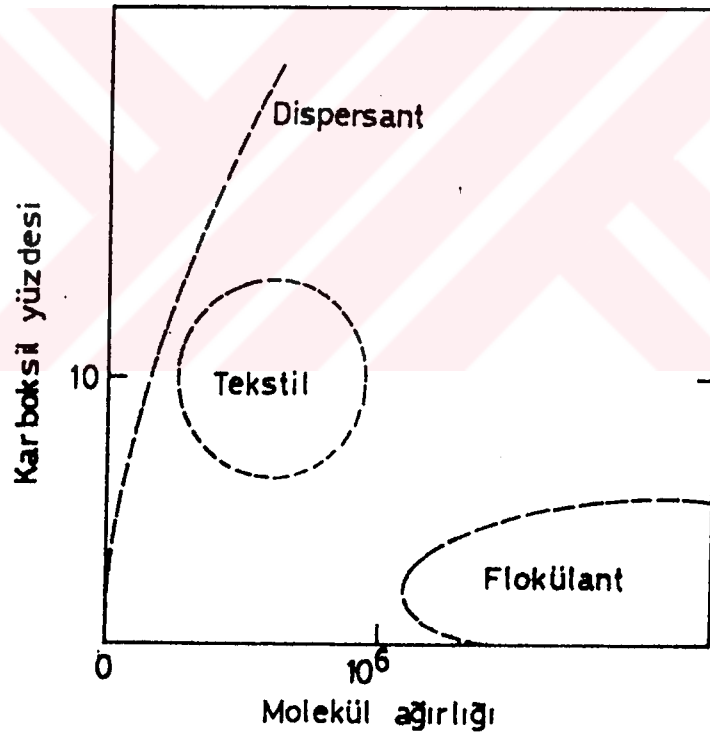
2.8.1. Poliakrilik Asitin Endüstriyel Önemi ve Kullanım Alanları

Akrilik ve metakrilik asit polimer ve kopolimerleri tekstil sanayinde, madencilikte, kozmetiklerde, kağıt imalatında, petrol artıklarını işleme, suni gübre üretimi, gibi alanlarda kullanılırlar. Genellikle polimerlerin bu alanlarda kullanılmaları, bu polimerlerin düşük konsantrasyonlarından elde edilen akışkanlık ve kıvamlılık özelliklerinden, yüklü parçacıklarla reaksiyona girebilme aktivitelerinden kaynaklanır.

Poliakrilik asitlerin ilk kullanım alanlarından biri, kalınlaştırıcı olarak kullanımıdır. Bu amaçla kullanılmak için, poliakrilik asit ve kopolimerlerinin sodyum veya amonyum tuzları şeklinde çözeltileri veya asit şeklinde kuru polimeri satılır. Molekül ağırlığına bağlı olarak geniş çaplı bir kalınlaştırıcı; polimerin sulu ortamda küçük miktarlarıyla (%0.1-2) elde edilebilir. Bu çözeltiler yapışkan, akıcı sıvılar veya jeller elde etmek üzere formüle edilebilirler. Kauçuk ve diğer lateksler bu polimerlerle kalınlaştırılabilirler ve yer kaplaması , su geçirmez eldiven gibi ürünleri elde etmede kullanılabilirler [85]. Suda kalınlaştırma olayı petrol artıklarından ürün elde etmede de kullanılır Proses sırasında çok fazla mekanik işleme maruz kalan tekstil elyaf malzemesinin direncini arttırmada kullanılır.

Akrilik ve metakrilik asitler, zayıf asit iyon değiştirici reçine yapmak için divinil benzen ile kopolimerleştirilebilirler. Metakrilik asit ile yapılan reçineler, örneğin kuvvetli asidin inversiyona sebep olduğu şeker çözeltileri gibi, kuvvetli asitlerden kaçınılması gereken koşullarda faydalıdır.

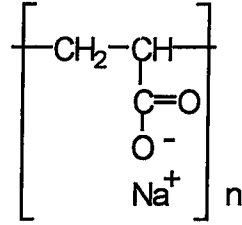
Akrilik asidin polimer ve kopolimerleri molekül ağırlığı ve karboksil içeriğine bağlı olarak, çöktürücü veya dağıtıcı madde olarak etki edebilirler. Her iki amaçla kullanım sırasında da ortama katılan miktar, kalınlaştırıcı olarak kullanıldığı zamankine göre küçüktür (0.02 kg/ton). Polimerin molekül ağırlığı düşük ve karboksil sayısı yüksek ise (örneğin 10.000 molekül ağırlıklı akrilik asit homopolimeri), bu polimerin kazan taşı (CaCO_3) oluşumunu engelleyici, süspanse edici özelliği etkilidir [86]. Diğer yandan molekül ağırlığı yüksek (300.000), karboksil sayısı düşük ise çöktürücü işlevi görür. Polimerin molekül ağırlığı ve karboksil sayısı arasındaki ilişkiye bağlı olarak, çöktürücü veya dağıtıcı olarak kullanılabilirliği şematik olarak Şekil 2.1. de görülmektedir. Akrilik asit ve akrilamid kopolimerleri, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi tutucu ve kuru mukavemet sağlayıcı olarak kullanılır.



Şekil 2.1. Farklı akrilik asit yüzdeleri ve molekül ağırlıklarındaki akrilik asit-akrilamid kopolimerlerinin uygulama alanları.

2.8.2. Polielektrolitlerde Molekül Ağırlığı Tayini

Bir polielektrolit, yinelenen birimi iyonlaşabilen gruplar içeren bir makromolekül olarak tanımlanır. Polielektrolit deyiminden, büyük iyonik yüklü makromolekül ile (poliionlar) bu sistemi elektronötr yapan küçük ters yüklü iyonlar anlaşılır. Poliakrilik asidin sodyum tuzu tipik bir örnektir.



NaCl gibi zıt yüklü iyonları benzer büyüklükte olan basit bir elektrolitin tersine, polielektrolitler her zaman yüklü gruplar içeren bir makroiyonun eşdeğer sayıda zıt yüklü küçük iyonla kimyasal bağla bağlanması ile oluşur. Genellikle sulu çözeltide çözünürler. Kuvvetli iyonlaşan polielektrolitler sadece suda çözünürler. Daha az iyonlaşanlar düşük karbon sayılı alkollerde çözünürken, zayıf polielektrolitler ise tersine bir çözünürlük davranışı gösterirler. Örneğin, hem poliakrilik asit, hem polimetakrilik asit dioksan ve DMF gibi organik çözücülerde çözünürken, her iki poliasit de nötralizasyon ile kuvvetli polielektrolitlere dönüştürüldüğünde bu çözücülerde çözünmezler.

Poliakrilik ve polimetakrilik asitlerin çözünürlüğü, konsantrasyona, sıcaklığa, molekül ağırlığına ve nötralizasyon derecesine bağlıdır. Her çözeltinin sıcaklığı, homojen sıvılarda bir bulanıklık görülmesiyle ortaya çıkar ve bu sıcaklığa da çökelme veya kritik çözelti sıcaklığı T_c denir.

Polisodyum akrilat durumunda 1.5 N sodyum bromür çözeltisinde çökelti 10°C'lik bir üst kritik çözelti sıcaklığında oluşur. Bölgesel nötralize edilmiş akrilik asit polimerinin çözünürlüğü, artan molekül ağırlığıyla azalır. Kritik sıcaklıktaki kayım değeri, molekül ağırlığının kare kökü ile ters orantılıdır. Bu da $1/M^{1/2}=0$ formülüyle sonsuz molekül ağırlığında kritik sıcaklık (T_c) değerini verir. Bu sıcaklık θ sıcaklığı

olarak adlandırılır ve verilen çözücünde polimer moleküllerinin gerçek boyutlara ulaştığı sıcaklığa karşı gelir. Poliakrilik asidin sodyum tuzunun 1.5 N sulu sodyum bromürdeki θ sıcaklığı 15°C 'dir.

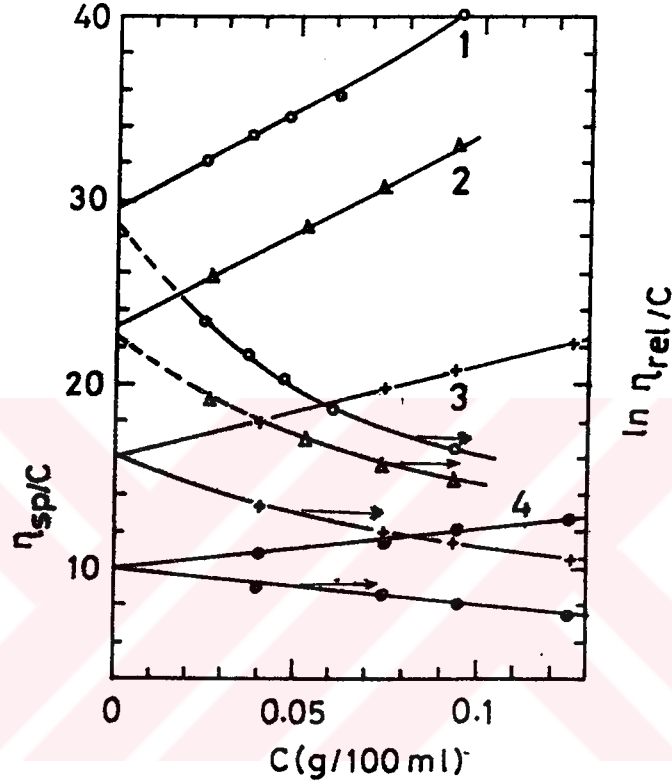
Seyreltik Çözeltilerin Viskozitesi :

Su gibi polar çözücülerde poliakrilik asit gibi elektrolitlerin indirgenmiş spesifik viskozitesi önce yükselerek bir maksimuma gelir ve bir süre sonra düşük hale gelir. Seyrelmeyle, indirgenmiş spesifik viskozitedeki yükseliş; polielektrolit etki olarak şu şekilde açıklanabilir. Molekül ağırlığına bağlı olarak %1-10 konsantrasyonlarda hazırlanan bir çözücünde her bir polimer molekülünün etrafı; diğer polimer molekülleriyle sarılmıştır ve çevresinde bulunan çözücü, hidrojen iyonları, polimer segmentleri molekülün içi ve dışında aynıdır. Fakat; çözelti seyreltildiğinde suyun yayılması ile polimer molekülleri birbirinden ayrılır. Elektrostatik kuvvetler hidrojen iyonlarını polimer zincirine yakınlaştırdığı için, etrafını saran hidrojen iyonları konsantrasyonu suda sıfırken, molekül içindeki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu yükselir. Bu yüzden su; polielektrolit molekülün içine girerek, onun genişlemesine neden olan osmotik kuvvetlerin, elastik karşı koyucu kuvvetleriyle dengeleninceye kadar genişler. Bu moleküler genişleme; seyreltme ile n_{sp}/c 'deki artışla kendini gösterir. Bu genişleme ortama tuz veya mineral asit katmakla yokedilebilir. Katılan tuz polimer molekülünün içinde ve dışındaki osmatik çevreyi dengeler. Genellikle 0.1-0.5 N konsantrasyondaki tuz çözeltisi bu iş için yeterlidir.

Eğer poliakrilik asidin çözeltileri nötralize edilirse moleküller genişler, böylece sulu poliakrilik asidin sodyum tuzu, nötralize edilmemiş poliakrilik asit çözeltisinin viskozitesinden daha yüksek olur. Spesifik viskozite %20-50 nötralizasyon değerine çıkılınca hızla artar, %70'de maksimuma varır, %80'den sonra hızla düşmeye başlar. Bu düşüş çözeltinin elektrolit içeriğinin artmasındandır.

Bu polielektrolit etki ortadan kaldırıldığı zaman n_{sp}/c 'nin, konsantrasyona (c) karşı grafiği; düşük konsantrasyonlarda %0.05'e kadar lineer olur. Buradan

ekstrapolasyonla $n_{sp}/c \rightarrow 0$ intrinsik viskozite $[\eta]$ bulunur [87, 88]. Eklenen tuzun konsantrasyonu arttırılırsa molekül büzülür, intrinsik viskozite $[\eta]$ düşer. Şekil 2.2.de 15°C'de farklı konsantrasyonlardaki NaBr çözeltisinde hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki poliakrilik asitin konsantrasyon-viskozite grafikleri görülmektedir.



Şekil 2.2. 15°C'de farklı konsantrasyonlardaki NaBr çözeltisinde hazırlanan, poliakrilik asitin konsantrasyon-viskozite grafikleri 1, $Cs^0=2.51 \times 10^{-3}$; 2, $Cs^0=5.02 \times 10^{-3}$; 3, $Cs^0=1.00 \times 10^{-2}$; 4, $Cs^0=2.51 \times 10^{-2}$
* Cs^0 : NaBr çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l) [87].

2.9. Fotokimyasal Polimerleşme

Fotokimyasal polimerleşme; bir reaksiyon sisteminin ultraviyole ve görünür ışıkla ışınlanması sonucu radikallerin oluşumuyla meydana gelir. Genel olarak ışık absorpsiyonu sonucu radikal oluşumu iki şekilde olabilir:

1. Bazı bileşikler enerji absorpsiyonuyla uyarılmış hale geçerler ve bunu takiben parçalanarak radikallere dönüşürler.

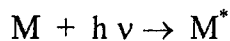
2. Bazı bileşikler uyarılarak, ikinci bir bileşikle (enerji transferi veya redoks reaksiyonundan herhangi birisi ile) radikal oluşturmak için karşılıklı olarak etkileşirler. Bu radikaller 1. veya 2. bileşikten herhangi birisinden olabilir.

Fotouyarıcılar terimi; genellikle enerji transferi gerektiği zaman yani 2. durumu açıklamak için kullanılır, fakat bu ayrım artık belirsizleşmiştir. Bir reaksiyon sistemindeki fotobaşlama mekanizması her zaman kesin sınırlarla ayrılmayabilir; her iki mekanizma birlikte geçerli olabilir. Şu anda fotouyarıcı terimi; genellikle herhangi bir maddenin, hem fotobaşlatılmış polimerleşme hızının artmasında hem de polimerleşme sırasındaki dalga boyunun kaymasına neden olan bileşik için kullanılmaktadır.

Polimerleşmenin fotobaşlatılması önemli pratik avantaj sağlar. Radikal oluşumu ve polimerleşme istenen bölgeye yönlendirilebilir ve ışık kaynağını açıp kapatarak durdurulup, başlatılabilir.

Ayrıca başlama hızı; sıcaklık, ışık şiddeti gibi radikal kaynaklarının bir kombinasyonu ile kontrol edilebilir. Bu avantajlar kaplama ve matbaa endüstrisinde büyük ve geniş kullanım alanı sağlar. Fotokimyasal polimerleşme; metal, kağıt, tahta ve plastikler, resim görüntüsü ve katkıları için kaplama ve mürekkeplerde geniş uygulama alanları bulur. Ayrıca, son yıllarda fotopolimerleşmenin uygulama alanları talep edilen çözücüsüz sistemleri kullandığı durumlarda ekonomik ve çevresel olarak önem kazanmaktadır. Fotopolimerleşmenin önemli bir dezavantajı kalınlık boyunca materyalin içine nüfuz etmesinin az olması nedeniyle yüzey tipi uygulamalar için düşük kullanma limiti oluşturmaktadır.

Bazı monomerlerin (M) ışık alması, ışık fotonlarının absorpsiyonuyla uyarılmış halin M^* oluşumuna neden olur.



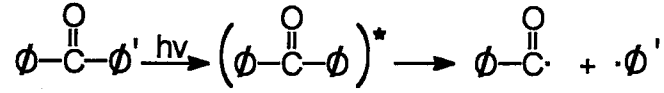
Bu uyarılmış tanecik parçalanarak monomerin polimerleşmesini başlatan radikal çiftleri oluşturur.



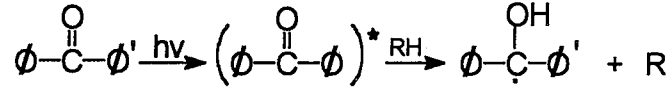
Genellikle R^* ve R'' radikallerinin tanımı çok iyi yapılmamıştır. Monomerin fotolizi ile başlama, çift bağın diğer gruplarla konjugasyonu olduğu durumlarla sınırlanmıştır (stiren, metil metakrilat gibi). Diğer yandan, 300-325 nm üstünde absorpsiyonun olduğu durumlarda, kuvarz reaksiyon kabına gerek yoktur. Daha düşük dalga boylarında kuvarz kabı gerekir. Çünkü 300-325 nm altında camın ışık geçirgenliği çok azdır. Diğer bir pratik sınırlayıcı durum, monomerin fotolizinde başlama etkinliği (kuantum verimi) fotonuyarıcılara göre oldukça azdır.

2.9.1. Isısal ve Redoks Başlatıcıların Işınlanması

Çeşitli ısısal ve redoks başlatıcıları fotobaşlatmada da kullanılabilir. Isısal ve redoks başlatıcıları, uygulanan dalga boyu bölgesinde ışık absorpsiyonuna sahip olmadıkları için fotobaşlatıcı olarak kullanılmazlar. Fotokimyasal metod, fotolitik parçalanmanın daha yüksek seçiciliğinden dolayı başlatıcı olarak daha geniş bileşikler dizininin kullanımına izin verir. Örnek olarak, ısısal başlatıcılar için genellikle parçalanma, çok yüksek bir sıcaklıkta meydana gelir ve değişik bağların gelişigüzel kırılmasından dolayı farklı radikallerin (veya iyonların) geniş bir spektrumunun oluşmasına neden olur. Bu yüzden fotokimyasal başlamada keton gibi karbonil bileşikleri kullanılabilir. Her ne kadar hem alifatik hemde aromatik ketonlar kullanılmış olsa da; aromatik ketonların absorpsiyonu daha uzun dalga boyunda ve daha yüksek kuantum verimi oluşturduğu için kullanışlıdır. Benzofenon, asetofenon ve türevleri en çok kullanılan basit ketonlardır. Parçalanma veya hidrojen koparma reaksiyonlarından biri veya her ikisi etkin olabilir. Parçalanma reaksiyonu aşağıdaki gibi olur.

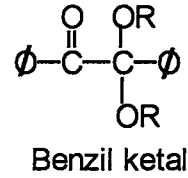
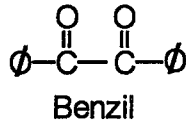
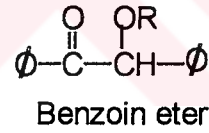
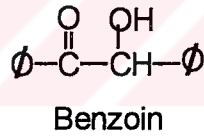


Hidrojen koparma sadece bir hidrojen verici (RH) varlığında meydana gelir.



Aminler en etkin hidrojen vericileridir ve yaygın olarak kullanılırlar. Alkoller ve eterler daha az etkili hidrojen vericileridir. Hidrojen koparma reaksiyonu genellikle parçalanma reaksiyonundan daha çok verimlidir ve daha uzun dalga boylarında meydana gelir (daha düşük enerjili fotonlar). Fluorenon, ksanton ve α , β -naftil gibi karbonil bileşikleri de fotobaşlatıcı olarak kullanılırlar.

Benzoin, benzoin eter, benzil ve benzil ketaller aynı fotolitik reaksiyonlar gösterirler.



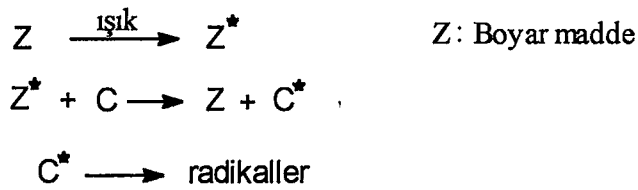
Bunlar ve benzeri bileşikler genellikle hidrojen verici bileşikler varlığında yaygın fotobaşlatıcılar olarak kullanılırlar. Parçalanma ve hidrojen koparma reaksiyonları arasındaki ilişki; başlatıcının tipine ve hidrojen vericiye de bağlıdır (iki reaksiyondan meydana gelen radikallerin kararlılıklarını tespit eder).

Diğer fotobaşlatıcıların türleri de çalışılmıştır. Bunlar geçiş metal şelatları, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ve ferrosen gibi geçiş metallerinin organometalik bileşikleri ve 9-fenilakridin/eter'dir.

Boyar maddeyle uyarılmış fotopolimerleşme; fotobaşlamanın spektral alanının, görünür bölgeye kadar genişletildiği için önemlidir [89]. Metilen mavisi, tionin, fluorescein ve eosin gibi boya türleri, uyarılmaya yatkındırlar ve polimerleşmeyi başlatan radikal çiftlerini oluşturacak uygun bir maddeyle etkileşebilirler. Boyayla uyarılmış fotopolimerleşmede genellikle; uyarılmış boyayla diğer bileşikler arasında elektron veya hidrojen transferinin meydana geldiği redoks sistemi vardır. Örnek olarak, metilen mavisi p-toluen sülfonat sisteminde; p-toluen sülfonat iyonu, fotooksitlenerek radikale dönüşür ve polimerleşmeyi başlatır.

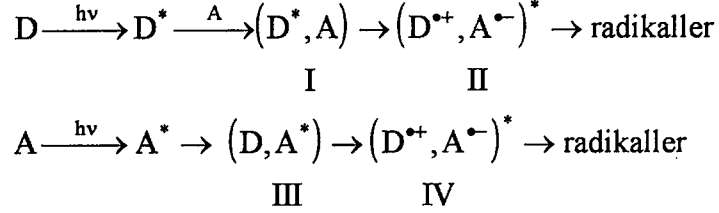


Bazı boyar maddeyle uyarılmış fotobaşlatıcı sistemlerde ise uyarılmış boyadan başka bir bileşiğe enerji transferi gerçekleşir ve bu uyarılmış bileşiğin parçalanmasıyla radikaller oluşur.



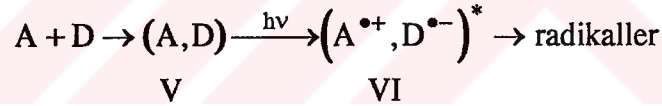
Burada, dalga boyu λ olan bir ışıkla, C bileşiği direkt ışınlандığı zaman, uyarılmış C^* oluşturulamaz. C'nin uyarılması ancak uyarılmış boyar madde üzerinden meydana gelebilir. Çoğu ketonların uyarılması $n \rightarrow \pi^*$ uyarılmış sistemlerini içerir. Çözücüye ve fotobaşlatıcıya bağlı olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi de önemlidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi

genellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden daha düşük enerjilidir. Boya ile uyarılmış organometalikler, keton, amin gibi redoks sistemlerinde fotobaşlama olayının eksipleks yük transfer kompleksi oluşumu üzerinden yürüdüğü ileri sürülmüştür.



II ve IV birer eksipleks yük transfer kompleksleridir. Bu kompleksleri oluşturan komponentler uyarılmadan önce kompleks yapmamasına karşın herhangi birisinin fotouyarılmasıyla bu kompleksler oluşmaktadır [90].

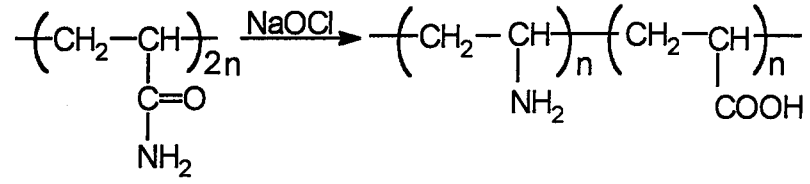
Uyarılmamış durumda kompleks veren sistemlerde ise, eksipleks oluşumu farklı bir prosesdir; burada kompleks uyarılmış hale getirilir ve daha sonra radikaller oluşur.



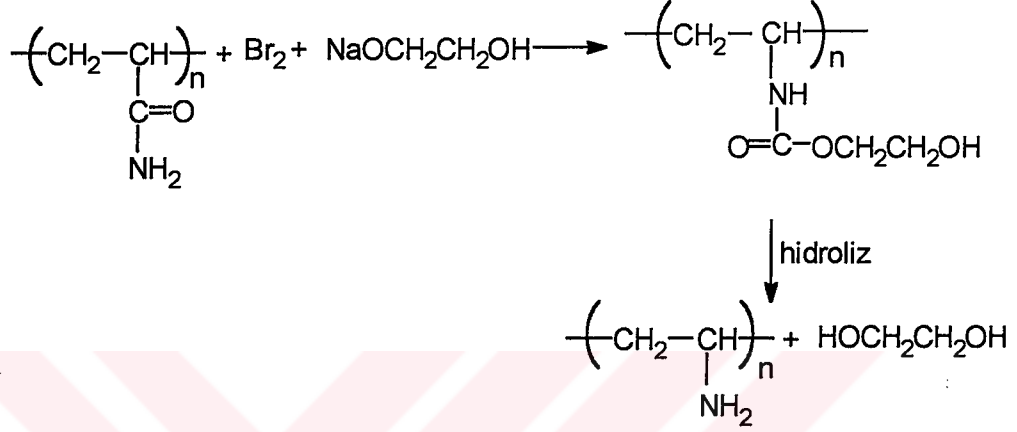
Burada uyarılmamış haldeki kompleks, yük-transfer kompleksi olabilir veya olmayabilir. Burada A ile D arasındaki etkileşimin herbirinin uyarılmış durumunda daha iyi olacağı için bu tür sistemlerin sayısının artmasına neden olmaktadır.

2.10. Polivinilamin Eldesi

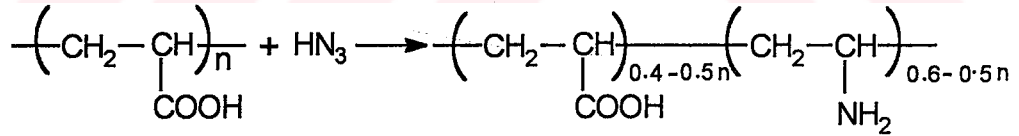
Poliaminler ve polikuats (polikuarter amonyum tuzları) serbest radikal polimerleşmesi, epoksid-katılma reaksiyonları, kondenzasyon polimerleşmesi ve polimer zinciri üzerindeki reaksiyonlarla elde edilebilir.



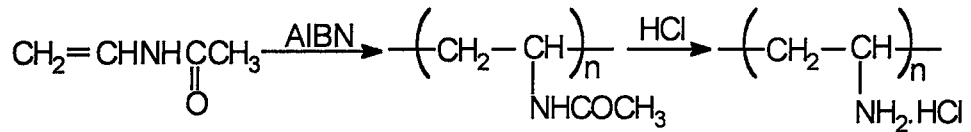
Son yıllarda yapılan modifiye Hofmann degradasyonu bu değer %100'e kadar çıkmıştır [95].



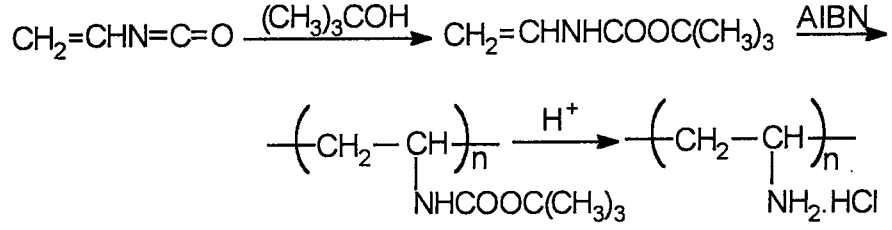
Ayrıca hidrazoik asit üzerine yapılan Schmidt reaksiyonu ile karboksilli asit de amine çevrilebilir. Bu dönüşüm %50 civarındadır [96].



Diğer yandan N-vinil asetamid'in radikal polimerleşmesi ve bunu takiben hidroliziyle de polivinilamin elde edilebilir [97].



Vinil izosiyonatın, tersiyer butanolle reaksiyonun ürününün radikal polimerleşmesi ve bunu takiben hidroliziyle de elde edilebilir [98].

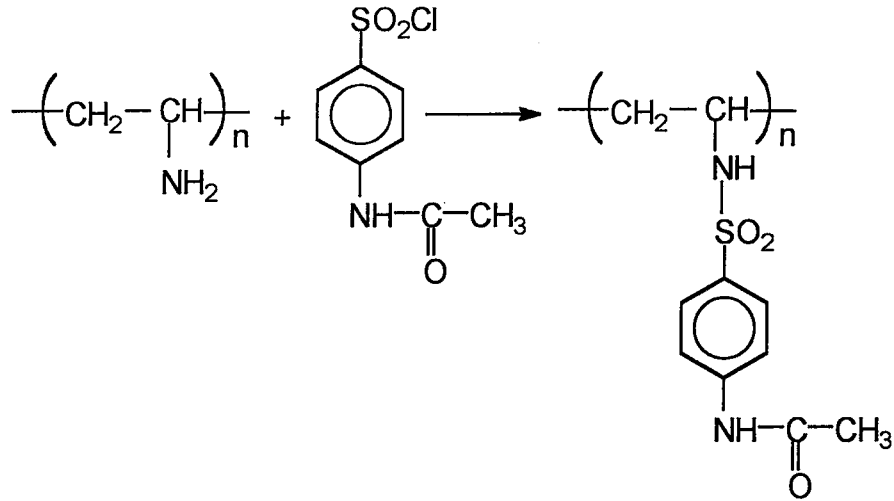


Polivinilaminin serbest halde izole edilmesinde çeşitli zorluklar vardır. Örneğin, CO_2 ile reaksiyona girer. Fakat asit tuzu kararlıdır [96].

2.10.1. Polivinilaminin Kimyasal Reaksiyonları

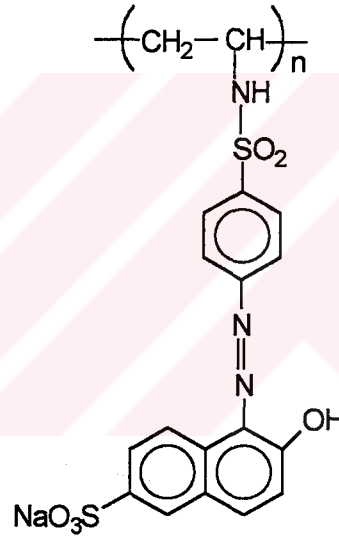
Polivinilamin; bir alkil amin gibi, çeşitli reaktiflerle reaksiyona sokulabilir ve değişik ürünler elde edilebilir. Polivinilaminlerden poli(N-vinil p-toluensulfonamid), poli(N-vinil üretan) ve poli(N-vinil-fenilüre) elde edilmiştir [99].

Polimerik aminlerin önemli bir kullanım alanı da polimerik azo boyar maddelerinin üretimidir. Serbest amin polimerik bir boyaya dönüştürülür. Bunun için, bir sülfonil klorür fonksiyonu ve bir amin fonksiyonu içeren aromatik bir bileşik (N-asetilsulfonil klorür), polivinilaminle reaksiyona sokulur. Sonuçta polisulfonamid bileşiği elde edilir.



Sülfonil klorür fonksiyonu içeren uygun aromatik bileşik olarak; benzensülfonil klorür, tosil klorür, p-nitro-benzen sülfonil klorür, metansülfonil klorür ve p-n asetil-naftelen sülfonil klorür bileşikleri de polivinil aminle reaksiyon vermektedir.

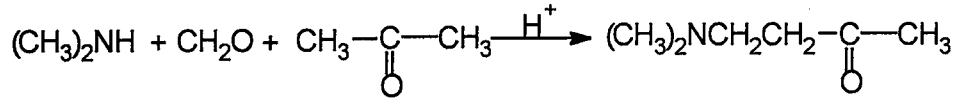
Elde edilen bu ürün, polimerik boya hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak kullanılır. Oluşan ürünün, deasetillenmesiyle, uygun mineral aside ait X^- anyonuna sahip polimer elde edilir. Bu ürün diazolanır ve bir boya elde etmek için uygun bir kenetleme bileşiğiyle (Schaffer's salt) reaksiyona sokulur, aşağıdaki yapıda bir polimerik boyarmadde elde edilir [97].



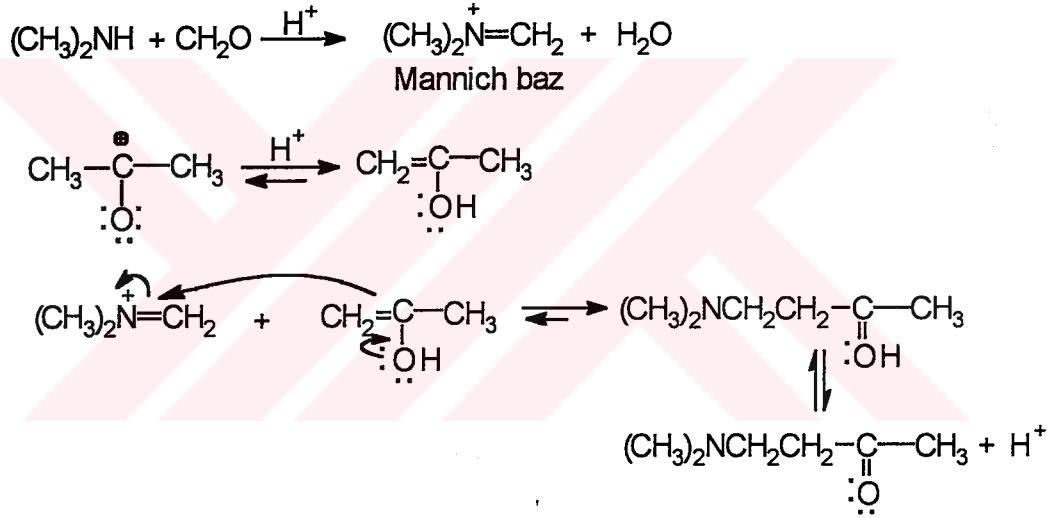
Polivinilaminler; benzaldehit, salisilaldehit gibi aldehitlerle reaksiyona sokularak, uygun Schiff bazları elde edilebilir [100]. Salisilaldehit ve 1,3-pentandion ürünlerinden hazırlanan polimerik şelatlar oldukça ilginçtir [100]. Şelat yapmış polimerlerin türü; termal kararlılıkta başlangıç polimerine göre önemli bir gelişme göstermiştir. Polivinilamin tek başına da şelat oluşturur. Bakır şelatları suda çözünebilir. Diğer yandan vinilamin polimerleri ışığa duyarlı pigment taşıyıcı olarak kullanılabilir.

2.11. Mannich Reaksiyonlarıyla Aminometilen Fosfonik Asit Sentezi

Mannich reaksiyonları Organik Kimyada çok kullanılan önemli bir reaksiyondur. Önceleri mono ve disüstitüe aminoketonların elde edilmesi için kullanılan bir yöntemdi. Günümüzde çok geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Mannich reaksiyonlarına örnek olarak aşağıdaki reaksiyon verilebilir.

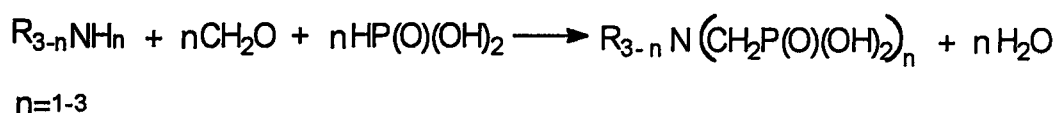


Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir:



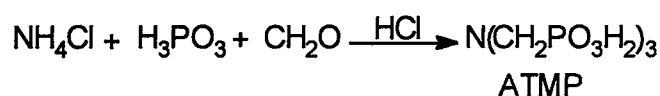
Primer aminler de aynı reaksiyon mekanizmasına göre Mannich reaksiyonu verirler. Bu durumda azot üzerindeki her iki hidrojen Mannich reaksiyonuna girebilir.

Mannich reaksiyonunda; amin ve formaldehit yanında aktif hidrojen bileşiği H_3PO_3 alınırsa, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi α -aminometilen fosfonik asit bileşikler elde edilebilir [101].



Burada amin bileşiği değiştirilerek çok değişik türde aminometilen fosfonik asit bileşikleri elde edilmiştir. Tablo 2.11 de bunlardan bazıları örnek olarak verilebilir.

Aynı şekilde amonyakla da Mannich reaksiyonu gerçekleştirilir ve sonuçta aminotrimetilenfosfonik asit (ATMP) oluşur. Bu reaksiyon derişik asitli ortamda ve riflaks sıcaklığında (115-120°C), 2-3 saatte tamamlanmaktadır [101].



Bu yöntemle elde edilen α -aminometilenfosfonik asitlerle ilgili verim değerleri Tablo 2.11’de görölmektedir .

Tablo 2.11. Mannich reaksiyonu yöntemiyle sentezlenen α -aminometilen fosfonik asitlerin sentez verimleri ve erime noktaları [101].

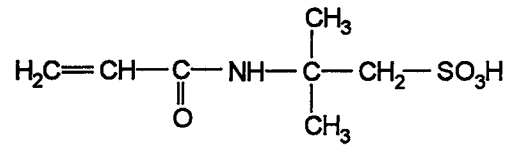
R	En (°C)	Verim (%)
CH ₃	210-212	67.0
C ₂ H ₅	205	62.2
n-C ₅ H ₁₁	186	73.3
n-C ₈ H ₁₇	213-215	89.5
n-C ₁₄ H ₂₉	216	90.5
(CH ₃) ₂ CH	235	60.3
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	212	68.5
CH ₂ =CHCH ₂	190	49.0
C ₆ H ₅ CH ₂	248	85.7
HOCH ₂ CH ₂	255	68.2
HOOCCH ₂	203	53.6

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Akrilonitril	: (Aksa ; elyaf üretim saflığında, olduğu gibi kullanılmıştır.)
Akrilamid	: (Polisan; polimerleşme kalitesinde)
Akrilik Asit	: (Polisan; polimerleşme kalitesinde)
Stiren	: (Polisan; Petkim, inhibitörü uzaklaştırılmıştır. Önce %5'lik NaOH çözeltisiyle, sonra suyla yıkanır. MgSO ₄ ile kurutulur. Vakumda damıtılır.)
Maleik Anhidrit	: (Merck, olduğu gibi kullanılmıştır.)
Vinil Asetat	: (Aksa ; elyaf üretim saflığında, olduğu gibi kullanılmıştır.)
Dimetil Formamid (DMF)	: (Aksa)
(Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O) ve (Ce(NO ₃) ₆ .(NH ₄) ₂)	: (Fluka)
CaCl ₂ , NaOH, KOH, NaHCO ₃	: (Merck)
NaBr, NH ₄ Cl, EDTA,	: (Merck)
HCl, HNO ₃ , THF	: (Merck)
H ₃ PO ₃	: (Fluka)
Aseton, Metanol, Etanol	: (Teknik, damıtılıp kullanılmıştır.)
NaOCl	: (Teknik %12.5'lik sulu çözelti)
Azobisisobutironitril (AIBN)	: (Fluka)
Tioglikolik Asit (HOOCCH ₂ SH)	: (Merck, %80'lik sulu çözelti)
İtakonik Asit (HO ₂ CCH ₂ C=CH ₂ COOH)	: (Merck)
Sodyum vinil sülfonat	: (Merck)
Oktil Amin	: (Merck, %98)
2-Aminoetantiol hidroklorür	: Fluka
H ₂ O	: Damıtılmış

2-Akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) : Aldrich

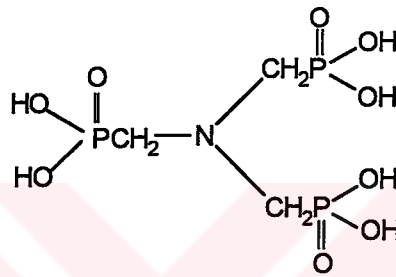


Organofosfonik Asit Bileşikleri

: (Monsanto, Belçika)

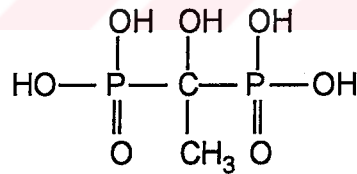
Amino tri(metilen fosfonik asit) (ATMP)

: (%50 ' lik sulu çözelti)

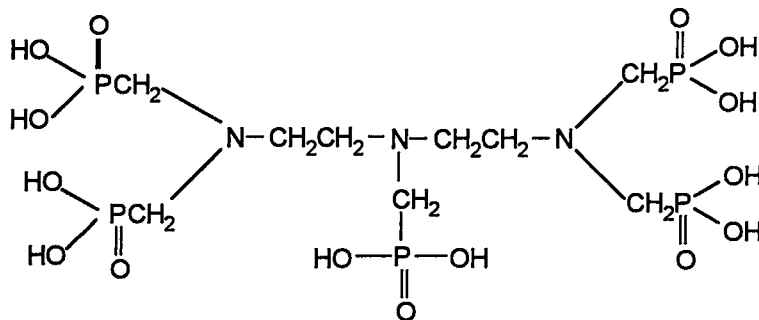


1- Hidroksi etiliden (1,1-difosfonik asit) (HEDP)

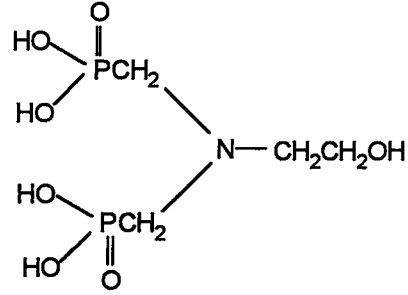
: (%60' lik sulu çözelti)



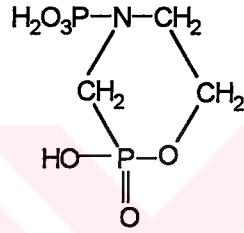
Dietilen triamin penta (metilen fosfonik asit) (DTPMPA) : (%50'lik sulu çözelti)



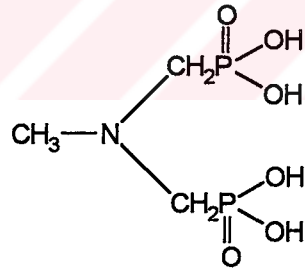
N,N- di (metilen fosfonik asit) etanol amin (DMPEA)



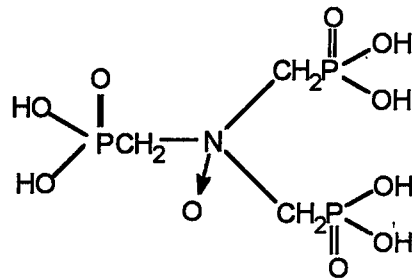
Siklik fosfonik asit esteri (CPA)



N,N-di(metilen fosfonik asit) metil amin (DMPAMA)



N-oxo-N,N,N tri (metilen fosfonik asit) (OTMPA) : (%27' lik sulu çözelti)



Dequest 2086

: (%30' luk sulu çözelti)

Seryum Stok Çözeltisinin Hazırlanması :

10.964 g kuru $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$; 100 ml 1 M HNO_3 çözeltisinde çözülerek 0.2 M stok çözeltisi hazırlanır ve buzdolabında saklanır. Taze hazırlanmış stok çözeltileri kullanılır.

3.2. Kullanılan Aletler

pH metre (JENWAY)

Kontakt termometreli manyetik karıştırıcı (IKA)

Cannon Fenske viskozimetresi (100 ml, F484)

Mattson 1000 (FTIR) Spektrofotometre

Perkin Elmer 1600 (FTIR) Spektrofotometre

NMR Spektrofotometresi (TÜBİTAK Bruker 320 (200 mHz))

Berlin Üniversitesi, ^{31}P (161 mHz)

Berlin Üniversitesi, ^1H (400 mHz)

FTIR spektrumları

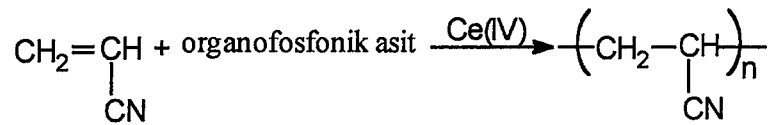
KBr peletleri yapılarak çekilmiştir.

NMR spektrumları

Numuneler D_2O içinde ve referans olarak DSS katılmıştır.

3.3. Polimerleşmenin Yapılışı

3.3.1. Organofosfonik Asit Bileşiği-Ce(IV) Sistemiyle Poliakrilonitril Eldesi



Örnek deneylerden bir tanesi aşağıdaki gibi açıklanabilir:

250 ml'lik üç boyunlu bir balonda bulunan 200 ml damıtık su önce N_2 gazı ile doyurulur. 8 g organofosfonik asit bileşiği (%50'lik) ve 10 ml akrilonitril (AN) ilave

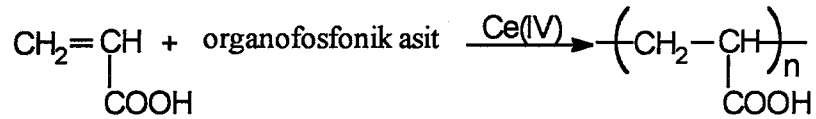
edilip ısı kontrollü manyetik karıştırıcıda, 20°C’de, 10-15 dakika karıştırılır. Azot atmosferinde çözeltiye 0.2 M seryum amonyum nitrat çözeltisinden 6 ml damlatma hunisiyle 30 dakikada damlatılır. Belli bir polimerleşme süresi sonunda çöken polimerler süzülür. Suyla ve 50°C deki suyla birkaç kez yıkanır. Metanolle birkaç kez ısıtılarak yıkanan toz polimerler 50°C’da vakumda 12 saat kurutulur. Verim: %38

Polimerleşme sonunda ele geçen poliakrilonitrilin bir kısmı karakterizasyon için saflaştırılır. Bu amaçla poliakrilonitril DMF’de çözülür. Ele geçen viskoz polimer çözeltisi; hızlı bir şekilde karışmakta olan saf suyun içine yavaş yavaş karıştırılarak ilave edilir. Bu sırada polimer çöker. Çöken polimerler süzülür, suyla birkaç kez yıkanır. Sıcak metanolle yıkanan polimerler 50°C’de vakum etüvünde kurutulur.

Organofosfonik asit bileşiği olarak aminotri(metilen fosfonik asit) (ATMP), 1-hidroksi etiliden (1,1-difosfonik asit) (HEDP), dietilen triamin penta(metilen fosfonik asit) (DTPMPA), N,N-di(metilen fosfonik asit) metil amin (DMPMA), N,N-di(metilen fosfonik asit) etanol amin(DMPEA), siklik fosforik asit esteri (CPA), N-oxo-N,N,N tri(metilen fosfonik asit) (OTMPA), 2086 bileşikleri alınarak; yukarıda açıklandığı gibi aynı şartlarda polimerleşme gerçekleştirilir. Verimler sonuçlar kısmında ilgili tablolarda ve şekillerde verilmiştir.

3.3.2. Organofosfonik Asit Bileşiği-Ce(IV) Redoks Sistemi ile Poliakrilik

Asit Eldesi



250 ml’lik üç boyunlu bir balonda bulunan 200 ml’lik su önce N₂ gazı ile doyurulur. 8 g organofosfonik asit bileşiği ve 10 ml akrilik asit ilave edilip, karıştırılarak çözülür. Kontakt termometreli manyetik karıştırıcıda sıcaklık 20°C’de tutulur. N₂ gazı geçirilen çözeltiye 0.2 M seryum amonyum nitrat çözeltisinden 6 ml damlatma hunisiyle damla damla damlatılır. Yaklaşık 4 saat sonunda viskoz olan çözeltinin pH’ı ~10 olacak şekilde 4N NaOH çözeltisinden ilave edilir. Elde edilen

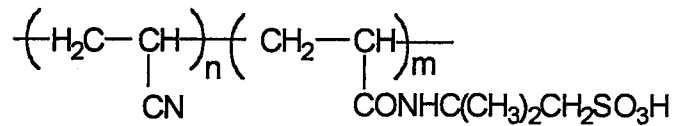
karışım hızlı bir şekilde karışmakta olan metanol/aseton çözeltisine yavaş yavaş dökülerek çöktürülür. Çöken polimerler metanolle 4 kere dekante edilerek yıkanır. Ele geçen polimerler tekrar bir miktar suda çözülüp, pH'ı 10'a ayarlanır. Metanolde poliakrilik asit sodyum tuzu halinde çöktürülüp, vakumda 50°C de kurutulur. Verim :%95. Diğer şartlardaki reaksiyon verimleri sonuçlar bölümünde tablolar halinde verilmiştir.

3.3.3. Aminotrimetilen Fosfonik Asit-Ce(IV) ile Akrilik Asit-Maleik Anhidrit Kopolimerinin Eldesi

250 ml'lik bir balonda 5 ml akrilik asit, 8 g Aminotri(metilen fosfonik asit) (ATMP), 7.06g maleik anhidrit, 200 ml azotla doyurulmuş suda çözülür. Kontakt termometreli manyetik karıştırıcı ile sıcaklık 20°C'de tutulur. N₂ gazı geçirilen sisteme 0.2 M Ce(IV) çözeltisinden 17 ml damlatma hunisinden damla damla ilave edilir. Yaklaşık 4 saat sonunda çözeltinin pH'ı 10 olacak şekilde derişik NaOH ilave edilir. Metanolde çöktürülür. Çöken polimerler tekrar bir miktar suyla çözülür. Bir gece suda bırakılan polimer çözeltisinin pH'ı 10'a ayarlanır, ısıtılır. Elde edilen polimerler akrilik asit- maleik asit sodyum tuzu halinde metanolde çöktürülür. Birkaç kez metanolün dekantasyonuyla çöken polimerler 12 saat vakumda 50°C de kurutulur. Verim: % 77

Bu deney akrilik asit/maleik anhidritin değişik oranlarında ve farklı Ce(IV) konsantrasyonlarında da gerçekleştirilmiştir. Verimler sonuçlar bölümünde ilgili tablolarda verilmiştir.

3.3.4. Ce(IV) ile Akrilonitril / 2-Akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) Kopolimerinin Eldesi:



Deney 3.3.1'deki aynı şartlarda, akrilonitril'in %10'u kadar (0.9g) 2-Akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit amino (AMPS) ilave edilerek polimerleşme

gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda oluşan polimerler süzülür, önce soğuk suyla sonra 50°C deki suyla birkaç kez yıkanır. Sıcak metanolle birkaç kez yıkanan polimerler vakumda, 50°C’de 12 saat kurutulur. Verim : %18

3.3.5. Blank Deneyler

Deney 3.3.1 ve 3.3.2’ de anlatılan deneyler aynı koşullarda ortama organofosfor bileşiği ilave edilmeksizin tekrarlanmıştır. Reaksiyon süresinin sonunda poliakrilonitril ve poliakrilik asit oluşmamıştır.

3.3.6. N,N-di(metilen Fosfonik Asit) Etanol Amin ile Siklik Fosfor Esterinin Ayrılması

12.5 ml karışım (N-di(metilen fosfonik asit) etanol amin ile siklik fosfor esteri karışımı), 10 ml saf metanolün içine karıştırılarak dökülür. Çöken siklik ester dekante edilerek ayrılır. Süzüntü; N,N-di(metilen fosfonik asit) etanol amin olarak elde edilir.

3.3.7. N,N-di(metilen Fosfonik Asit) Etanol Amin ve Siklik Fosfor Esteri ile Polimerleşme

Deney 3.3.1’deki şartlarda organofosfor bileşik olarak 3.3.6’da elde edilen 4 gr N,N-di(metilen fosfonik asit) etanol amin bileşiği ve 16 g siklik fosfor esteri alınarak her iki bileşikle ayrı ayrı karanlıkta N₂ atmosferinde Ce(IV) redoks sistemiyle akrilonitril monomeri polimerleştirilir. Ele geçen polimerler suyla, 50°C deki suyla birkaç kez yıkanır. Metanolle yıkanan polimerler 12 saat vakumda 50°C kurutulur. Polimerin saflaştırılması deney 3.3.1’deki gibi yapılır. Verimler sonuçlar kısmında ilgili tablolarda verilmiştir.

3.3.8. N-oxo-N,N,N tri(metilen Fosfonik Asit) ile Polimerleşme

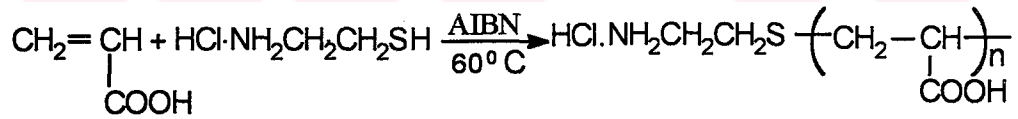
Deney 3.3.1’deki şartlarda; organofosfor bileşik olarak 16 g N-oxo-N,N,N tri(metilen fosfonik asit) bileşiği alınarak karanlıkta, N₂ atmosferinde Ce(IV) redoks

sistemiyle AN polimerleşmesi denenmiştir. Yaklaşık 4 saatlik polimerleşme süresi sonunda herhangi, polimer elde edilememiştir.

3.3.9. Saflaştırılmış Toz Halindeki 1-Hidroksi Etiliden (1,1-Difosfonik Asit) ile Polimerleşme

Üç boyunlu 250 ml'lik bir balondaki 200 ml su önce N₂ gazı ile doyurulur. Organofosfonik asit bileşiği olarak toz halde saf HEDP bileşiğinden 4 g alınarak suda çözülür. Ortama 10 ml akrilonitril katılır. Kontakt termometreli manyetik karıştırıcıda 20°C'de karışmakta olan N₂ atmosferindeki sisteme 6 ml Ce(IV) çözeltisi 30 dakikada damla damla damlatılır. Belli bir süre sonunda oluşan polimer süzülür. Suyla ve 50°C'deki sıcak suyla birkaç kez yıkanır. Sıcak metanolle yıkanan polimerler, daha önce deney 3.3.1'de anlatıldığı gibi saflaştırılır. Vakumda 50°C'de kurutulur. Verim: % 67

3.3.10. Akrilik Asidin 2-Amino Etantol Hidroklorür Varlığında Polimerleşmesi (Amin uç gruplu poliakrilik asit) [60]



Üç boyunlu bir balona, 10 ml akrilik asit, 0.4 g 2-amino etantol hidroklorür, 0.12 g AIBN ve 20 ml THF konur. Kontakt termometreli manyetik karıştırıcıda, N₂ atmosferinde geri soğutucu altında 60°C'de yaklaşık 2 saatte polimerleşme tamamlanır. Oluşan polimerler suda çözülüp, pH NaOH'le 10'a ayarlanır, metanolde çöktürülür, dekante edilir. Metanol ve asetonla yıkanır, vakumda bir gün kurutulur.. Verim: % 98

3.3.11. Akrilik Asit-Akrilamidin 2-Amino Etantiol Hidroklorür Varlığında Kopolimerleşmesi ile Amin Uç Gruplu Polimer Eldesi [60]

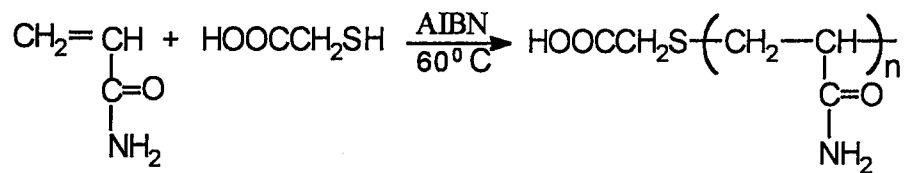
Üç boyunlu 100 ml'lik bir balona 7.056 g akrilik asit, 2.9 g akrilamid, 0.12 g AIBN, 0.19 g 2-amino etantiol hidroklorür, 20 ml THF ve 5 ml su ilave edilerek, N₂ atmosferinde karıştırılır. Kontakt termometreli manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 60°C'de 2 saatte polimerleşme tamamlanır. Oluşan polimerler suda çözülür. NaOH ile pH 10'a getirilir. Metanolde çöktürülür, çözelti dekante edilir. Birkaç kez aynı işlem tekrarlanır. Metanol-asetonla yıkanır, vakumda bir gün kurutulur. Verim:%100

3.3.12. Akrilik Asidin Tioglikolik Asit Varlığında Polimerleşmesi (Düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit eldesi) [60]



Deney 3.3.10'da 2-amino etantiol hidroklorür yerine 0.34 g tioglikolik asit alınarak aynı şartlarda akrilik asit monomeri polimerleştirilir. Metanolde çöktürülen ve asetona-metanolle yıkanan polimerler, vakumda bir gün kurutulur. Bu polimer mukayese amacıyla sentezlenmiştir. Verim:%100

3.3.13. Akrilamidin Tioglikolik Asit Varlığında Polimerleşmesi (Düşük molekül ağırlıklı poliakrilamid eldesi) [60]



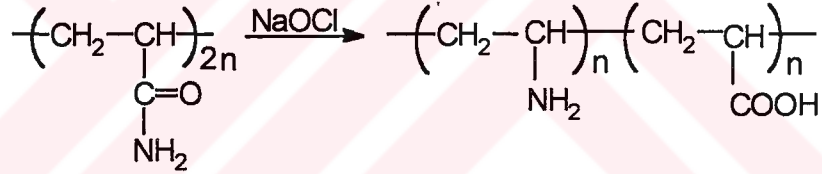
Üç boyunlu 100 ml'lik bir balonda 10 g akrilamid, 0.17 g tioglikolik asit, 0.12 g AIBN, 20 ml THF ve 5 ml su ilave edilir. Kontakt termometreli manyetik karıştırıcıda 60°C de, geri soğutucu altında, N₂ atmosferinde yaklaşık 3 saatte polimerleşme tamamlanır. Oluşan polimer metanole dökülür, dekante edilir. İki kez aynı işlem tekrarlanır, vakumda kurutulur ve desikatörde saklanır. Verim:%100

Aynı şekilde değişik akrilamid-akrilik asit monomer oranlarında polimerleşme gerçekleştirilir.

Akrilamid : akrilik asit (70 : 30) ; verim : %100

Akrilamid : akrilik asit (85 : 15) ; verim : % 98

3.3.14. Poliakrilamide ve Kopolimerlerine Hofmann Reaksiyonunun Uygulaması [93]

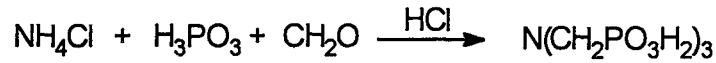


1.5 M NaOCl çözeltisinden 48 ml (0.25 mol) ve 15 M NaOH çözeltisinden 5 ml (0.3 mol) alınarak hazırlanan karışım -10°C'ye kadar soğutulur. Deney 3.3.13'de elde edilen poliamidin 0°C'ye soğutulan %6.8'lik çözeltisinden 73.5 ml (5 g: 0.28 mol amid fonksiyonu) alınarak şiddetle karışmakta olan NaOCl ve NaOH çözeltisine yavaş yavaş ilave edilir. 1.5 saat sonra -10°C'de karışmakta olan çözeltiye, 15 M NaOH çözeltisinden 117.5 ml (7 mol) ilave edilir. Reaktör 30 dakika -10°C'de, 17 saat 0°C'de karıştırılarak bırakılır. 17 saat sonunda polimer çözeltisi metanolde çöktürülerek ayrılır. Çöken polimerler pH'ı 2 olacak şekilde 6 M HCl çözeltisinde çözülür. Çözünen polimer aseton-metanol karışımında çöktürülür. Metanol-aseton karışımı ile birkaç kez yıkanarak, vakumda 50°C'de kurutulur.

Aynı deney poliakrilik asit-ko-akrilamid polimerlerine uygulanarak poliakrilik asit-ko-vinil amin polimerleri elde edilmiştir. Verimler aşağıdaki tablodaki gibidir.

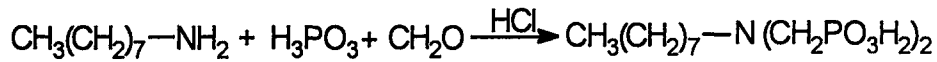
Kodu	Polimer	Verim (%)
A1	Poliakrilamid	70
A2	Poli (akrilamid-akrilik asit) 30:70	80
A3	Poli (akrilamid-akrilik asit) 15: 85	75

3.3.15. Nitrolotrismetilentrifosfonik Asit (ATMP) Sentezi [101]



17.8 g (0.33 mol) NH_4Cl , 82 g H_3PO_3 , 100 ml suda çözülür. 100 ml derişik HCl ilave edilerek üç boyunlu bir balonda geri soğutucu altında ısı kontrollü manyetik karıştırıcıda riflaks sıcaklığına (~110-120°C) kadar ısıtılır. Yaklaşık 1 saat sonra % 37'lik formaldehit çözeltisinden 160 ml (2 mol) damlatma hunisiyle damla damla damlatılır. Riflaks sıcaklığında 2 saat karıştırmaya devam edilir. Oda sıcaklığında bir gece bırakılır. Asit kristalleri süzülür, aseton:su (5:1) ile yıkanır ve 120°C'de kurutulur. Verim:%75

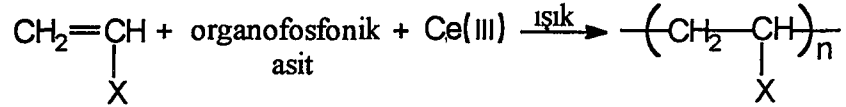
3.3.16. Oktilimino Dimetilen Difosfonik Asit Sentezi [101]



Üç boyunlu 500 ml'lik bir balonda, 84.5 ml (0.5 mol) oktilamin, 82 g (1 mol) H_3PO_3 , 100 ml suda çözülür ve 100 ml derişik HCl ile geri soğutucu altında riflaks sıcaklığına (~110-120°C) kadar ısıtılır. Isıtıcı manyetik karıştırıcıda karışmakta olan çözeltiye, yaklaşık 1 saat sonra 160 ml %37'lik formaldehit çözeltisinden damlatma hunisiyle damla damla damlatılır. Yaklaşık 2 saat riflaks sıcaklığında karışan çözelti,

sokulur. Yaklaşık 3 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulan kıvamlı çözelti sıcak etanole dökülür. Faz olarak ortaya çıkan sıvı polimer ayrılır, su banyosu üzerinde etanol uçurulur. Ele geçen kıvamlı sıvı desikatörde saklanır. Verim: % 70

3.3.19. Organofosfonik Asit Bileşiği-Ce(III) Sistemiyle Fotopolimerleşme



İçerisinde 200 ml suyun bulunduğu 250 ml'lik üç boyunlu bir balon N₂ gazı ile doyurulur. 8 g organofosfonik asit bileşiği ve 10 ml akrilonitril (AN) ilave edilip, karıştırılır. Azot gazı geçirilen çözeltiye 0.2 M suda hazırlanmış Ce(NO₃)₃.6H₂O çözeltisinden ~6 ml damlatma hunisiyle damlatılır. Güneş ışınlarının direkt gelebileceği şekilde yavaşça karıştırılarak bırakılır. Sıcaklık su banyosu ile 25°C civarında tutulur. Polimerleşme sonunda, çöken polimerler süzülür. Suyla sonra sıcak suyla birkaç kez yıkanır. Sonra sıcak metanolla yıkanan polimerler vakumda 40°C de kurutulur.

Aynı şartlarda değişik Ce(III) konsantrasyonlarında, farklı organofosfonik asit bileşikleri, değişik vinil monomerleri ve çeşitli konsantrasyonlardaki organofosfonik asit bileşikleriyle polimeleşme gerçekleştirilmiştir.

Aynı şartlarda gerçekleştirilen kör(blank) deneylerinde, polimer elde edilememiştir. Yani Ce(III) , organofosfonik asit ve ışık üçlüsünden birisi olmayınca polimerleşme olmamıştır.

3.3.20. Molekül Ağırlığı Tayini

Polimer ve kopolimerlerin çözeltilerinin ve çözücülerinin Cannon-Fenske viskozimetresi ile istenilen sıcaklıkta akış zamanları ölçülmüştür.

t : Çözeltinin akış süresi (s)

t₀ : Çözücünün akış süresi (s)

c : Çözelti konsantrasyonu(g/dl)

Bu değerler kullanılarak, indirgenmiş viskozite η_{sp} ve intrinsik viskozite $|\eta|$ tek nokta viskozite ölçümü ile hesaplanır ve molekül ağırlığına geçilir.

Poliakrilonitril ve kopolimerlerinde molekül ağırlığını hesaplamak için kullanılan denklemler aşağıdaki gibidir:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$|\eta| = \frac{\eta_{sp} / c}{1 + 0.28 \cdot \eta_{sp}}$$

$$|\eta| = 2.33 \times 10^{-4} Mw^{0.75} \quad (25^\circ C, \text{ çözücü: DMF}) \quad [102].$$

Poliakrilik asit sodyum tuzu olduğunda ise, 1.5 N NaBr ile farklı konsantrasyonlarda (c) çözeltiler hazırlanır.

η_{sp} / c değerleri hesaplanır ve c değerine karşılık, η_{sp} / c grafiği çizilir. $|\eta|$ değeri grafikten bulunur. $|\eta| = 12.4 \times 10^{-4} Mw^{0.5} \quad (15^\circ C, \text{ çözücü : 1.5 N NaBr})$ denkleminde yerine konularak molekül ağırlıkları hesaplanır [87].

Poliakrilamid ve kopolimerlerde;

$$|\eta| = 6.8 \times 10^{-4} M_n^{0.66} \quad (30^\circ C, \text{ çözücü : H}_2\text{O}) \quad [103].$$

Polistiren için;

$$|\eta| = \frac{\eta_{sp} / c}{1 + 0.28 \eta_{sp}}$$

$$|\eta| = 1.1 \times 10^{-4} \cdot M_n^{0.75} \quad (30^\circ C, \text{ çözücü : toluen}) \quad [104].$$

Tek nokta viskozite değeri kullanılarak molekül ağırlıkları hesaplanır.

3.3.21. Kazan Taşı Oluşumunu Engelleme Deneyleri

%1'lik CaCl_2 çözeltisinden 16.65 ml, %1'lik NaHCO_3 çözeltisinden 12.6 ml 500 ml'lik bir behere konur. %1'lik polimer çözeltisinden 10 ppm ilave edilir, 500 ml'ye distile suyla tamamlanır. 0.1 N NaOH çözeltisiyle, çözeltinin pH'ı 10.5'a ayarlanır. Beher 85°C de 1 saat bekletilir. 1 saat sonunda çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur, çözeltiden 50 ml alınarak, süzgeç kağıdından süzülür. Çözünmüş kalsiyum 0.01 M EDTA çözeltisiyle, murexid indikatörü kullanarak titre edilir. İnhibisyon(kazantaşı oluşumunu engelleme) değeri aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\% \text{ inhibisyon} = \frac{S - B}{T - B} \times 100$$

T : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stok çözeltisi için sarfedilen EDTA (ml)

B : Polimer katılmadan yapılan deney sonrası sarfedilen EDTA (ml)

S : Polimer çözeltisi eklenerek yapılan deney sonrası sarfedilen EDTA (ml)

3.3.22. Fosfor Tayini

0.5 g polimer üzerine 2 ml su, 2 ml H_2SO_4 , 4 ml HClO_4 ilave edilir. Tamamen çözünene kadar ısıtılır. Üzerine 10 ml HNO_3 (Merck) ilave edilir, ısıtılır. Kahverengi duman çıkışı bitince, 2 ml HClO_4 ilave edilir. 15 dakika kadar beyaz duman çıkışı olduktan sonra soğutulur ve çözelti 250 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltiden 50 ml alınarak bir erlene konur. Üzerine 20 ml HNO_3 ilave edilerek $40-50^\circ\text{C}$ ye ısıtılır. Sıcakken 50 ml amonyum molibdat çözeltisi konur. Kuvvetlice çalkalanır. Bir gece bekletildikten sonra süzülür. Süzüntü nötral olana kadar KNO_3 çözeltisi (10 g/lt) ile yıkanır. Çökelti 100 ml'ye sulandırılır. Çözünene kadar NaOH ilave edilir. Fenolftalein ilave edilir ve 0.1 N HCl ile titre edilir.

$$\% P = \frac{(\text{NaOH Sarf} - \text{HCl Sarf} \times F) \times 0.0135 \times \text{NaOH} \times 5}{\text{Tartım}}$$

BÖLÜM 4. ORGANOFOSFONİK ASİT-Ce(IV) REDOKS SİSTEMİYLE RADİKAL POLİMERLEŞME

Organofosfonik asit-Ce(IV) redoks sistemiyle yapılan vinil monomerlerinin polimerleşmesi daha önce yüksek lisans çalışmasında başlatılmıştı. Bu sistemle yüksek verimle polimer elde edildiği ortaya konmuştur. Bu yeni, ilginç redoks sisteminin daha geniş araştırılması amacıyla çalışmaya devam edilmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında; değişik monomerlerin bu sistemle polimerleşmesi incelenmiş, ikinci aşamasında değişik organofosfonik asitlerin ve organofosfonik bileşiklerin etkisi incelenmiştir. Son aşamada ise, bu sistemle düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit eldesi çalışılmıştır.

4.1. Değişik Organofosfonik Asit -Ce(IV) Redoks Sistemiyle Polimerleşme

Daha önce yapılan çalışmada, organofosfonik asit bileşiği olarak amino tri(metilen fosfonik asit) (ATMP) kullanılarak polimerleşme yapılmıştır. Ce(IV)'un konsantrasyonunun etkisi incelenmiş; artan Ce(IV) konsantrasyonunun hem verimi hem de molekül ağırlığını belli bir değere kadar arttırdığı, daha sonra azalttığı bulunmuştur [105]. Bu çalışmada indirgen bileşik olarak kullanılan amino tri(metilen fosfonik asit) (ATMP) ve dietilen triamin penta(metilen fosfonik asit) (DTPMPA) konsantrasyonunun polimerleşme verimine ve molekül ağırlığına etkisi incelenmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görüldüğü gibi belli bir ATMP konsantrasyonuna kadar hem molekül ağırlığı hem de verim artmakta, daha sonra düşmektedir. DTPMPA ile yapılan polimerleşmede verim ve molekül ağırlığı değişimi; ATMP'den farklıdır (Şekil 4.3 ve 4.4). Artan DTPMPA konsantrasyonu ile hem molekül ağırlığı hem de verim

düşmektedir. Organofosfonik asit cinsine bağlı olarak verimin düşmeye başladığı ; yani yan reaksiyonlarla oluşan radikalın kaybolduğu konsantrasyon farklı olmaktadır.

4.1.1. Ortamın pH'ının Etkisi

Organofosfonik asit bileşikleri asit formunda kullanıldığı için polimerleşme ortamının pH değeri 3 civarındadır. pH'ın etkisini tespit etmek amacıyla ortamın pH'ı NH_4OH ve NaOH ile yükseltilmiştir. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, nötralizasyon için NH_4OH kullanıldığı zaman polimerleşme verimi düşmekte, NaOH kullanıldığında verim yükselmektedir. Bu durumda pH'ın 7'den yüksek olmasının verime önemli etkisi olmaktadır. Tablo 4.1'den çıkan sonuçlar ; şu şekilde özetlenebilir:

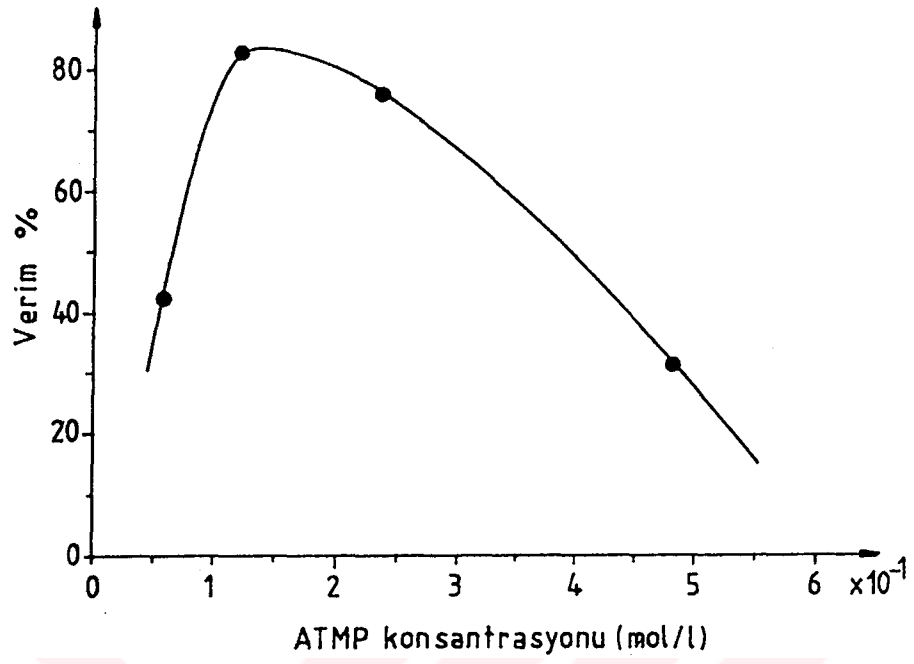
a) ATMP kullanıldığı zaman, bütün şartlar aynı kaldığı taktirde polimer çözeltisinin pH'ı NaOH ile 3'den 9'a çıkarıldığı zaman verim artmaktadır.

b) Yüksek ATMP konsantrasyonunda tersi bir durum meydana gelmekte pH arttıkça verim düşmektedir.

Bu iki sonuç birbirine ters gibi görünmektedir. Bunun nedeni ATMP ile seryum(IV) arasındaki kompleksin oluşum aşamasında pH'ın etkin olduğu ve bu etkinin ATMP/ Ce(IV) oranlarına da bağlı olduğu anlaşılmış olur.

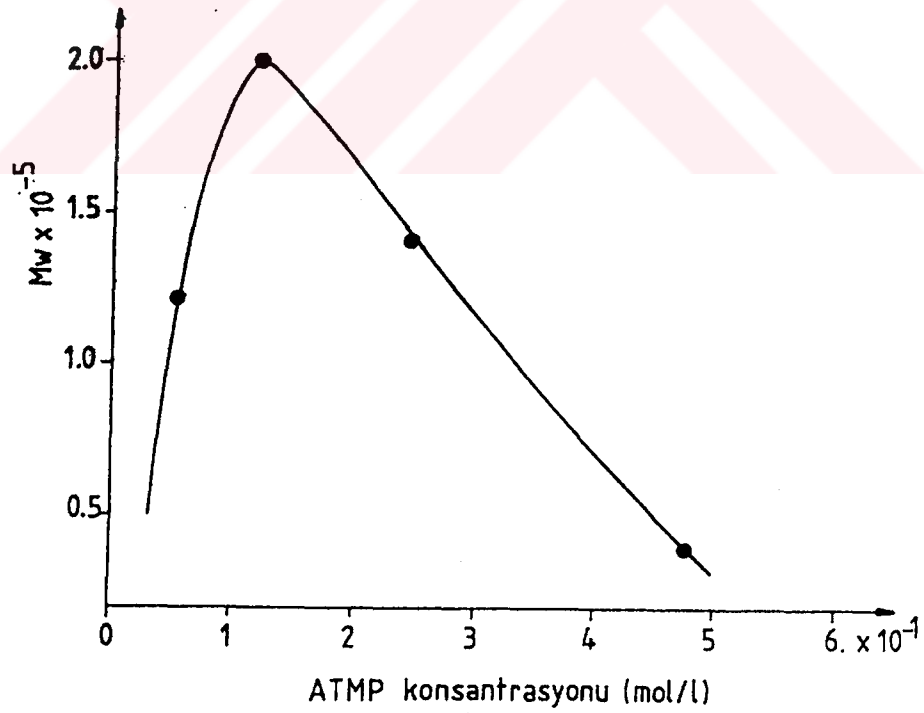
4.1.2. Seryum (IV) Stok Çözeltisi Konsantrasyonunun Etkisi

Akrilonitril polimerleşme sırasında ortama seryum(IV) çözeltisi damla damla ilave edilirken polimerleşme ortamında damlanın suyla teması sırasında poliakrilonitril'in hemen çöktüğü tespit edilmiştir. Bu durumda seryum(IV) stok çözeltisinin konsantrasyonu düşürülerek daha homojen bir polimerleşme yapılabileceği düşünülmüştür. Organofosfonik asit bileşiği olarak ATMP alındığında, seryum(IV) stok çözelti konsantrasyonu 0.2 M'dan 0.1 M'a düşürüldüğünde verimde bir miktar artış görülmüştür (Şekil 4.5). Stok çözelti konsantrasyonu çok düşürüldüğü zaman verimde düşük değerler elde edilmiştir. Toplam seryum(IV) konsantrasyonu sabit olacak şekilde kullanılmıştır.



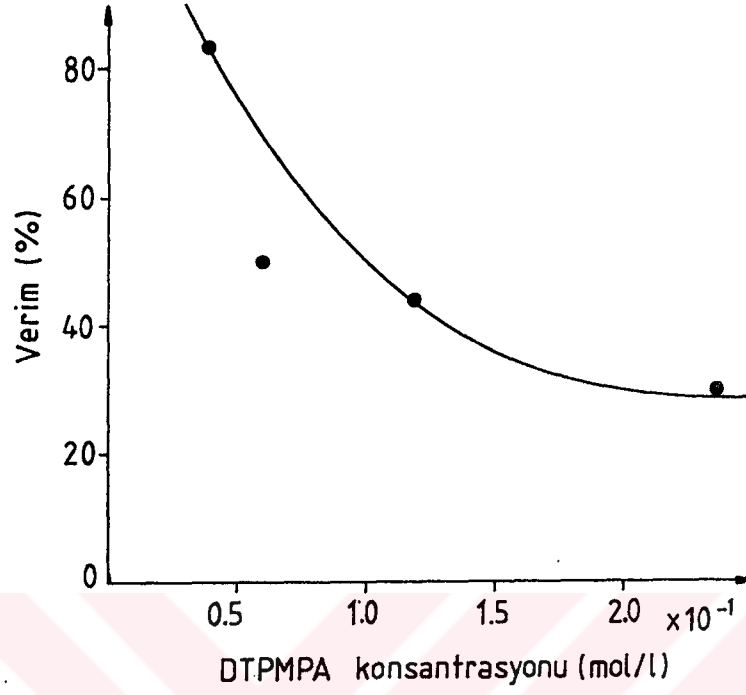
Şekil 4.1. Organofosfonik asit bileşiği ATMP'in polimerleşme verimine etkisi.

AN=6.7x10⁻¹ mol/l, Ce(IV)=5.8x10⁻³ mol/l, T=20°C, t=4 saat.



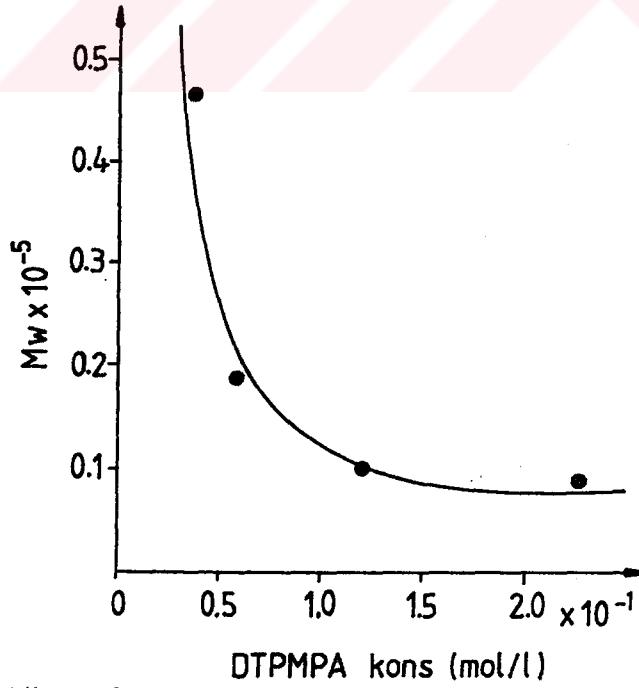
Şekil 4.2. Organofosfonik asit bileşiği ATMP'in molekül ağırlığına etkisi.

[AN]=6.7x10⁻¹ mol/l, [Ce(IV)]=5.8x10⁻³ mol/l, T=20°C, t=4 saat.



Şekil 4.3. Organofosfonik asit bileşiği DTPMPA'nın polimerleşme verimine etkisi.

[AN]= 6.7×10^{-1} mol/l, [Ce(IV)]= 5.8×10^{-3} mol/l, T=20°C, t=4 saat.

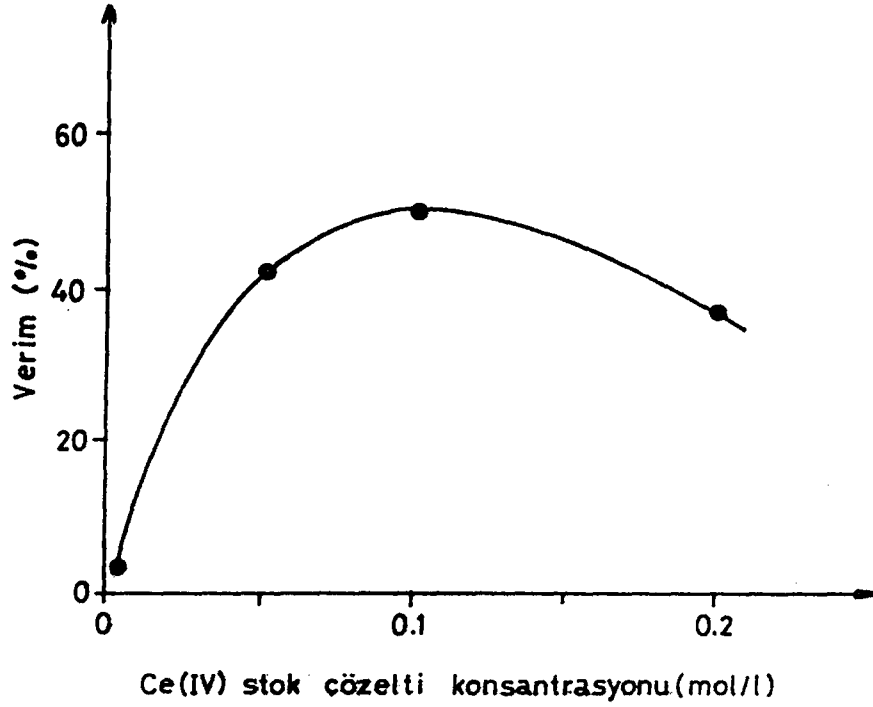


Şekil 4.4. Organofosfonik asit bileşiği DTPMPA'nın molekül ağırlığına etkisi.

[AN]= 6.7×10^{-1} mol/l, [Ce(IV)]= 5.8×10^{-3} mol/l, T=20°C, t=4 saat.

Tablo 4.1. Ortamın pH'ının polimerleşme verimine ve molekül ağırlığına etkisi, T: 20°C, t : 4 saat.

Organofosfonik Asit Bileşiği		Akrilonitril C (mol/l)	Ce(IV) (m.mol/l)	Nötralizasyon Çözeltisi	pH	Verim (%)	Mn
Tipi	C (mol/l)						
ATMP	0.06	0.67	5.2	—	3	37	234.000
ATMP	0.06	0.67	5.2	NH ₄ OH	6	10	—
ATMP	0.06	0.67	5.2	NH ₄ OH	7	4	—
ATMP	0.12	0.67	5.2	NH ₄ OH	6	19	195.000
ATMP	0.06	0.67	5.2	NaOH	6	45	—
ATMP	0.06	0.67	5.2	NaOH	9	66	395.000
ATMP	0.12	0.67	5.2	—	3	82	204.000
ATMP	0.12	0.67	5.2	NaOH	7	62	—
ATMP	0.12	0.67	5.2	NaOH	9	25	—
DTPMPA	0.05	1.34	4.8	NaOH	7	15	—
DTPMPA	0.05	1.34	4.8	NaOH	9	40	—



Şekil 4.5. Ce(IV) stok çözelti konsantrasyonunun polimerleşme verimine etkisi (ATMP=0.04 mol/l, AN=0.625 mol/l, T=20°C, t=4 saat).
[Ce(toplam)]=5.2 mmol/l

Sonuç olarak; bu yeni polimerleşme sistemi için optimum polimerleşme şartları olarak Ce(IV), organofosfonik asit, monomer konsantrasyonları, polimerleşme sıcaklığı vasıtasıyla belirlenebileceği ileri sürülebilir.

4.1.3. Değişik Organofosfonik Asit Bileşikleri İle Polimerleşme

Organofosfonik asit bileşiği olarak, ATMP ve DTPMPA dışında, diğer benzeri organofosfonik asit bileşikleri kullanarak redoks polimerleşme çalışılmıştır. Tablo 4.2'de sonuçlar görülmektedir.

Tablo 4.2. Değişik organofosfonik asit bileşiklerinin Ce(IV) redoks sistemi ile akrilonitril polimerleşmesi. $[AN]=0.67 \text{ mol/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=4 \text{ saat}$.

Organofosforik Asit Bileşiği	Kons. mol/l	Ce(IV) mol/l	Verim (%)
Aminotrimetilen fosfonik asit (ATMP)	0.06	5.13×10^{-3}	50
** 1-hidroksi etiliden (1,1-difosfonik asit) (HEDP)	0.08	5.13×10^{-3}	67
Dietilen triamin penta (metilen fosfonik asit) (DTPMPA)	0.05	4.7×10^{-3}	80
N,N-di(metilen fosfonik asit) etanol amin (DMPEA)	0.07	5.13×10^{-3}	15
Siklik fosfonik asit esterleri (CPA)	0.08	5.13×10^{-3}	10
Dequest 2086		5.13×10^{-3}	63
N,N-di(metilen fosfonik asit) N-metil amin (DMPAMA)	0.07	5.13×10^{-3}	10
N-oxo-N,N,N tri(metilen fosfonik asit) (OTMPA)	0.06	5.13×10^{-3}	0
* Fosforos asit (H_3PO_3)	0.74	5.13×10^{-3}	0

* Monomer olarak akrilik asit kullanılmıştır.

** t: 24 saat

Tablodan da görüldüğü gibi metilen fosfonik asit grubu içeren organofosfonik asit bileşiklerinin hemen hemen hepsi başlatıcı ödevi görmüştür. Diğer yandan H_3PO_3 ile N-okso-metilen fosfonik asit ile polimerleşme meydana gelmemiştir.

Organofosfonik asit bileşiklerinin yapıları incelendiği zaman Tablo 4.2'deki sonuçlar da gözönüne alınarak başlatıcı ödevi görebilmesi için organofosfonik asit bileşiğinin şu özelliklere sahip olması gerekir:

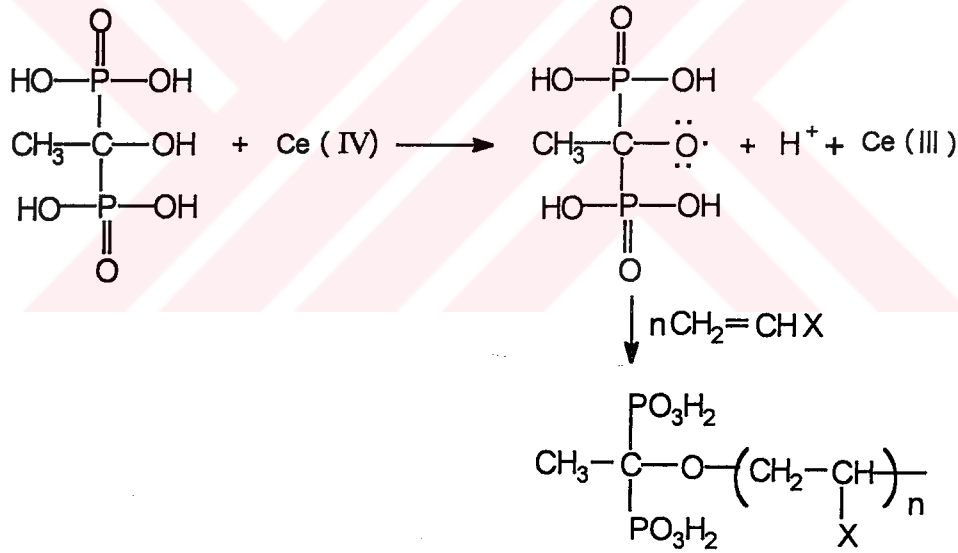
1- Redoks reaksiyonunu uyguladığımız koşullarda (konsantrasyon, sıcaklık, zaman) fosfor atomu üzerinde herhangi bir redoks reaksiyonunun olmadığı sonucuna varılmıştır.

2- Eğer organofosfonik asit bileşiği azot içeriyorsa azotun oksitlenmemiş olması gerekir.

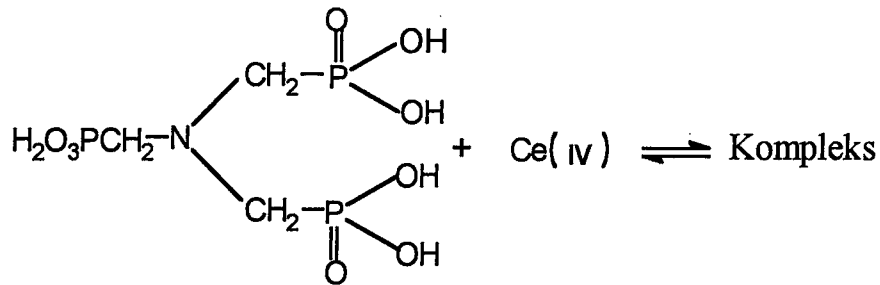
3- Azot içermeyen 1-hidroksi etiliden 1,1-difosfonik asit bileşiğinde (HEDP) redoks reaksiyonunun muhtemelen moleküldeki C-OH grubu üzerinden gitmektedir.

Bu durumda redoks reaksiyonunun başlangıcında, radikal oluşumunun aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülebilir.

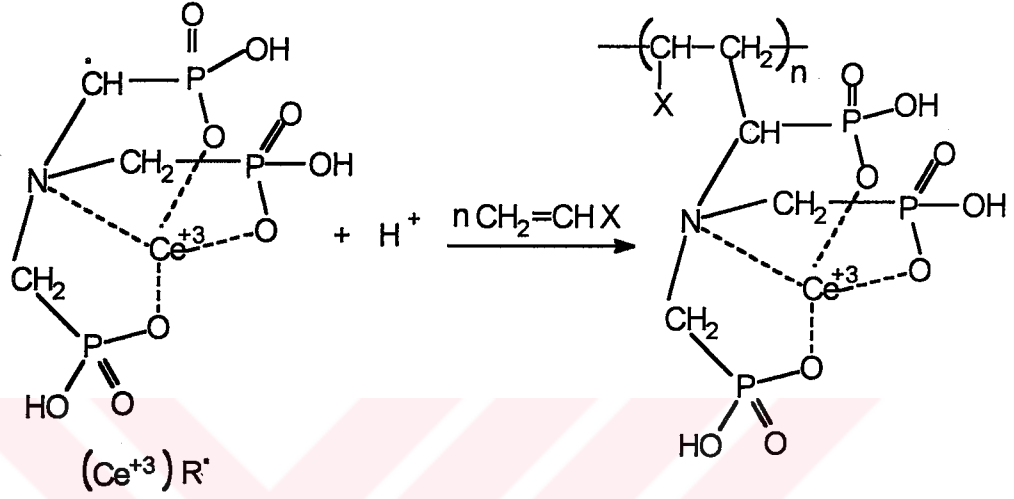
1-hidroksi etiliden (1,1-difosfonik asit) (HEDP) ile radikal oluşumu ve polimerleşmenin başlaması :



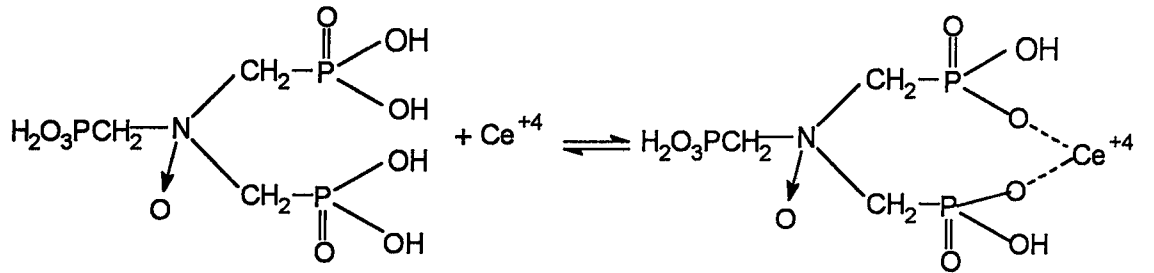
Aminofosfonik asitlerle radikal oluşumu ve polimerleşmesini başlaması :



Önerilen bu kompleks yapısına benzer yapılar, şelat yapıcı aminokarboksilli asitlerle-Ce(IV) arasında meydana geldiği ileri sürülmüştür [82]. Tablo 4.2'den elde edilen bilgiler ışığında bu kompleks yapıdan başlatıcı radikallerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi ileri sürülebilir.



Burada azot üzerinde paylaşılmamış elektron çiftinin bulunması kompleks oluşumu aşamasında rol oynamaktadır. Ayrıca redoks reaksiyonu sonucu, radikalın oluşumuna da yardımcı olmaktadır. Tablodan görüldüğü gibi azotun oksitlenmiş olan N-oxo-N,N,N tri(metilen fosfonik asit) bileşiğinin verdiği kompleksde azot atomu - Ce(IV) arasında bir koordinasyon bağı olmadığından polimerleşmeyi başlatan radikal oluşmamaktadır. Fakat farklı bir kompleks vermesi söz konusu olabilir. Muhtemelen iki farklı fosfonik asit grubuyla Ce(IV) arasında bir kompleks oluşmaktadır. Ayrıca, azot atomunun oksitlenmiş yapıda olmasından dolayı metilen grubundaki karbon-hidrojen bağının koparılması mümkün olmamaktadır.



4.1.4. Değişik Vinil Monomerlerinin Ce(IV)-ATMP Sistemi İle Polimerleşmesi

Bu sistemde ilk denenen monomer akrilonitrildir. Oluşan poliakrilonitril suda çözünmediği için polimerleşme sırasında çöker. Bu nedenle polimerleşmenin ilk anından itibaren ortamdaki polimer taneciklerinin sayısı artmaya başlar. Diğer yandan suda çözünen polimer elde edildiğinde ortamın viskozitesi artar. Suda çözünmeyen polimer olarak poliakrilonitril, polistiren, polivinil asetat ve kopolimerlerinin üretimi çalışılmıştır. Stiren monomeri suda çözünmediği için ortama emilgator olarak (DDBS) ilave edilmiştir (Tablo 4.3 ve Tablo 4.4). Elektron çekici gruplara sahip olan akrilonitril monomerinde polimerleşme gerçekleşirken , stiren ve vinil asetat homopolimerleri elde edilememiştir. Bu durum; emülsiyon polimerleşmesinde, sulu çözeltide oluşan hacimli gruplara sahip radikalın yan reaksiyonlar vermeden önce emülsiyon taneciğinin içine girerek monomerle temas edememesinden ileri gelebilir. Kopolimerleşmede vinil asetat kullanıldığında verimle birlikte molekül ağırlığı da düşmektedir.

Suda çözünen monomer olarak , akrilik asit, akrilamid, itakonik asit, vinil sülfonik asit, 2-Akrilamido-2-metil propan sülfonik asit(AMPS), maleik anhidrit kullanılmıştır. Bu yöntemle akrilik asit ve akrilamidin homopolimerleri sentezlenmiş; diğer monomerlerin homopolimerleri ve kopolimerleri sentezlenememiştir.

Tablo 4.3. Ce(IV)-ATMP redoks sistemiyle suda çözünmeyen vinil polimerler.
[ATMP]= 0.12 mol/l, [Ce(IV)]= 5.8×10^{-3} mol/l, t = 4 saat, T= 20°C.

Monomer	Konsantrasyon (mol/l)	Verim (%)	Mol Ağırlığı
Akrilonitril	0.67	83	204.000
Akrilonitril/Vinil Asetat	1.17/0.116	30	127.000
AN/AMPS *	0.69/0.02	18	158.000
Stiren	0.17	0	--
Vinil Asetat	0.62	0	--

* [ATMP]= 0.06 mol/l

Tablo 4.4. Ce(IV) redoks sistemiyle suda çözünen vinil polimerler. $[ATMP] = 7.3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.
 $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ saat}$.

Monomer	Ce(IV) (m.mol/l)	Monomer (mol/l)	Verim (%)	$[\eta]$	Mol Ağırlığı
Akrilik asit	5.17	0.62	95	0.57	208.000
Akrilamid	5.17	0.51	100	—	—
Akrilamid / Vinil asetat	5.17	0.51/0.025	78	—	—
İtikonik asit	5.17	0.51	0	—	—
Sodyum vinil sülfonat	5.17	0.62	0	—	—
Akrilik asit / Maleik anhidrit	15.4	0.44/0.19	56	—	—

4.1.5. Düşük Molekül Ağırlıklı Poliakrilik Asit Eldesi Denemeleri

Kazan taşı oluşumunu engellemek için kullanılan ürünler genel olarak poliakrilik asit ile organofosfor bileşiklerinin fiziksel karışımıdır. Burada kullanılan poliakrilik asitlerin mol ağırlığı, özellikle 5.000'den düşük olanlardır. Bu nedenle, bu çalışmada kullanılan redoks sistemiyle elde edilen uç grubu organofosfor olan poliakrilik asitlerin aynı amaç için kullanılması düşüncesinden hareket ederek molekül ağırlığı azaltılmaya çalışılmıştır. Molekül ağırlığını azaltmak için klasik zincir transfer bileşikleri kullanılmamıştır. Bunun yerine organofosfor yapısına sahip zincir transfer bileşiği denenmiştir. Seryum(IV) ile daha yavaş polimerleşme sağlayan 1-hidroksi etiliden (1,1-difosfonik asit) (HEDP) ortama katılarak molekül ağırlığı düşürülmeye çalışılmıştır. Fakat polimerin molekül ağırlığında beklendiği kadar düşme sağlanamamıştır (Tablo 4.5). Görüldüğü gibi çeşitli komonomerler ve başlatıcı konsantrasyonu değiştirilerek ve organofosfonik asit bileşiği kullanarak molekül ağırlığını ancak 60.000 civarına çekmek mümkün olmuştur. Bu değere Ce(IV) konsantrasyonu çok yüksek olduğu durumda ulaşılabilmiştir. Bu nedenle endüstriyel açıdan uygun bir yöntem değildir. Bu yöntemle elde edilmiş düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit 3 kez saflaştırılmış; zincir uçlarındaki organofosfonik asit gruplarının bağlı olduğunu tespit etmek amacıyla ^{31}P NMR çekilmiştir (Şekil 4.6). ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde 20 ppm ve 8 ppm civarında iki pik görülmektedir. Bu pikler, organofosfonik asit gruplarının polimerin uç grubuna bağlı olduğunu göstermektedir.

Bu yöntemle elde edilmiş olan 3 kez saflaştırılmış poliakrilonitrilin ($M_w = 150.000$) fosfor tayini yapılmış ve fosfor değeri % 0.3 olarak bulunmuştur. Bu değerin, teorik fosfor değeri olan % 0.25'e yakın olması aminometilen fosfonik asit gruplarının polimere bağlandığının bir göstergesidir.

Tablo 4.5. Organofosfonik asit bileşikleri kullanarak düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit ve kopolimerlerinin üretimi. T: 20°C, t : 4 saat.

Kodu	[ATMP] (mol/l)	[Ce(IV)] (mmol/l)	Akrilik asit (mol/l)	Maleik anh. (mol/l)	Verim (%)	η'	Mol Ağırlığı
11.1	0.14	15.3	0.62	--	100	0.5	162.000
11.2	0.56	5.17	0.59	--	100	0.52	173.780
11.3	0.073	5.17	0.44	0.19	77	0.49	154.000
11.4	0.14	5.17	0.32	0.32	18 ^a	--	--
11.5	0.073	5.17	0.32	0.32	25 ^a	--	--
11.6	0.073	15.3	0.32	0.32	38	0.31	60.000
11.7	0.073/0.10 ^{**}	5.17	0.62	--	76	0.66	281.000

^{**} : HEDP konsantrasyonu.

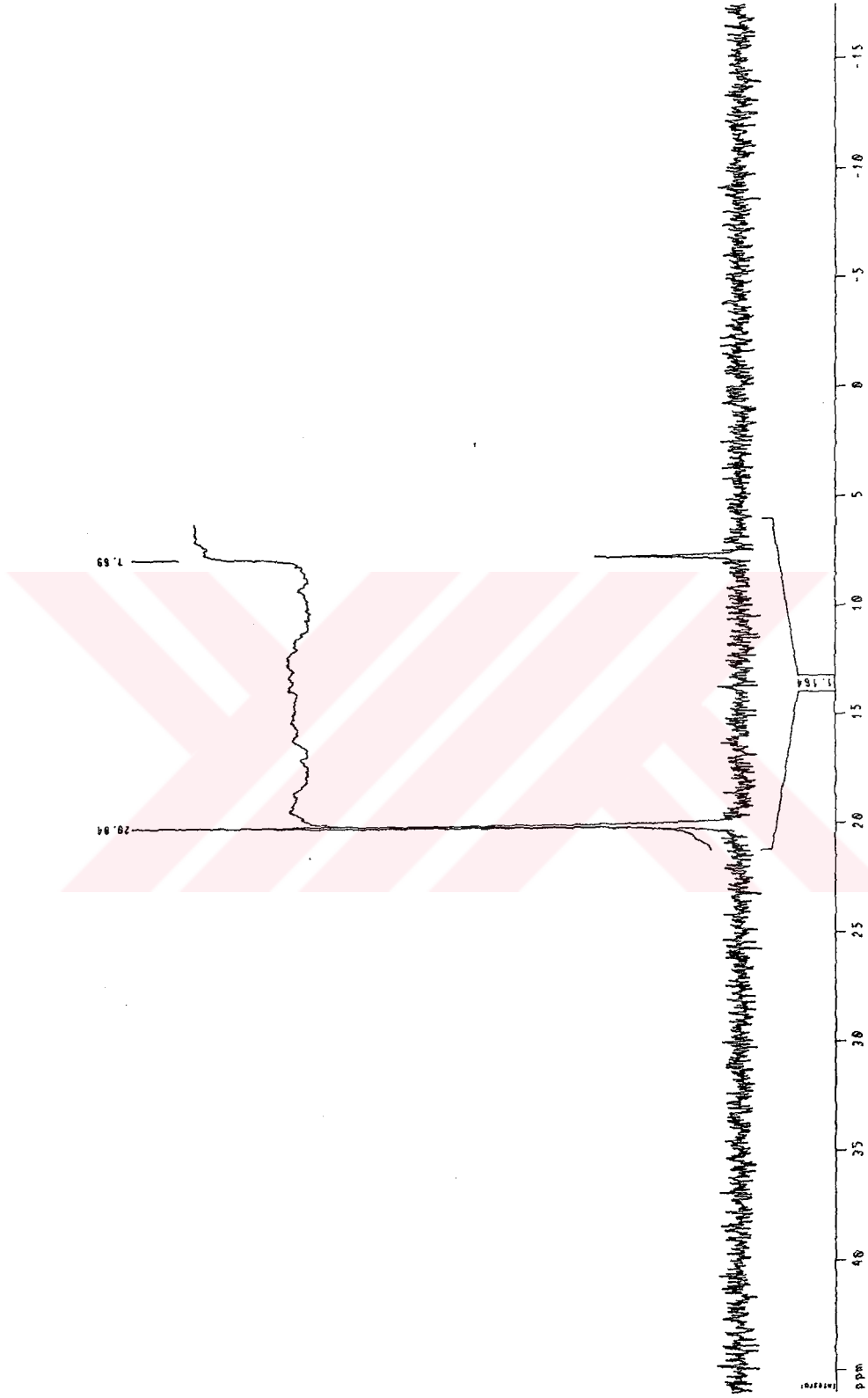
^{*} : η değerlerinin hesaplanmasıyla ilgili grafikler Ek-A'de gösterilmiştir.

^a : Polimerler 2 kere saflaştırıldı.

Elde edilen bu polimerlerin; kazan taşını engelleme etkinlikleri, ticari olarak kullanılan ürünlerle karşılaştırılmıştır. Tablo 4.6'da görüldüğü gibi molekül ağırlığı 60.000 civarına düşürüldüğü zaman ucunda organofosfor grubu içeren bu kopolimerin inhibisyon etkisi hissedilir derecede artmaktadır. Fakat organofosfonik asit uç grubunun gerçekten de bir taş oluşumu engelleme etkisinin olup olmadığını bu molekül ağırlığında söylemek mümkün değildir.

Tablo 4.6. Organofosfonik asit uç gruplu düşük molekül ağırlıklı suda çözünen polimerlerin kazan taşını engelleme (inhibisyon) etkinliklerinin, ticari olarak kullanılan ürünlerle karşılaştırılması (T: 50°C)

Kodu	Polimer	Konsantrasyon (ppm)		İnhibisyon (%)
		Polimer	ATMP	
11.3	Akrilik asit-maleik anhidrit kopolimeri (Mn=154.000)	2	--	0.6
		5	--	1.6
		10	--	10
11.6	Akrilik asit-maleik anhidrit kopolimeri (Mn=60.000)	10	--	28
		10	2	70
		10	5	75
		10	10	80
T	Ticari poliakrilik asit (Mn=4000)	10	--	80



Şekil 4.6. Düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asitin ^{31}P NMR'ı.

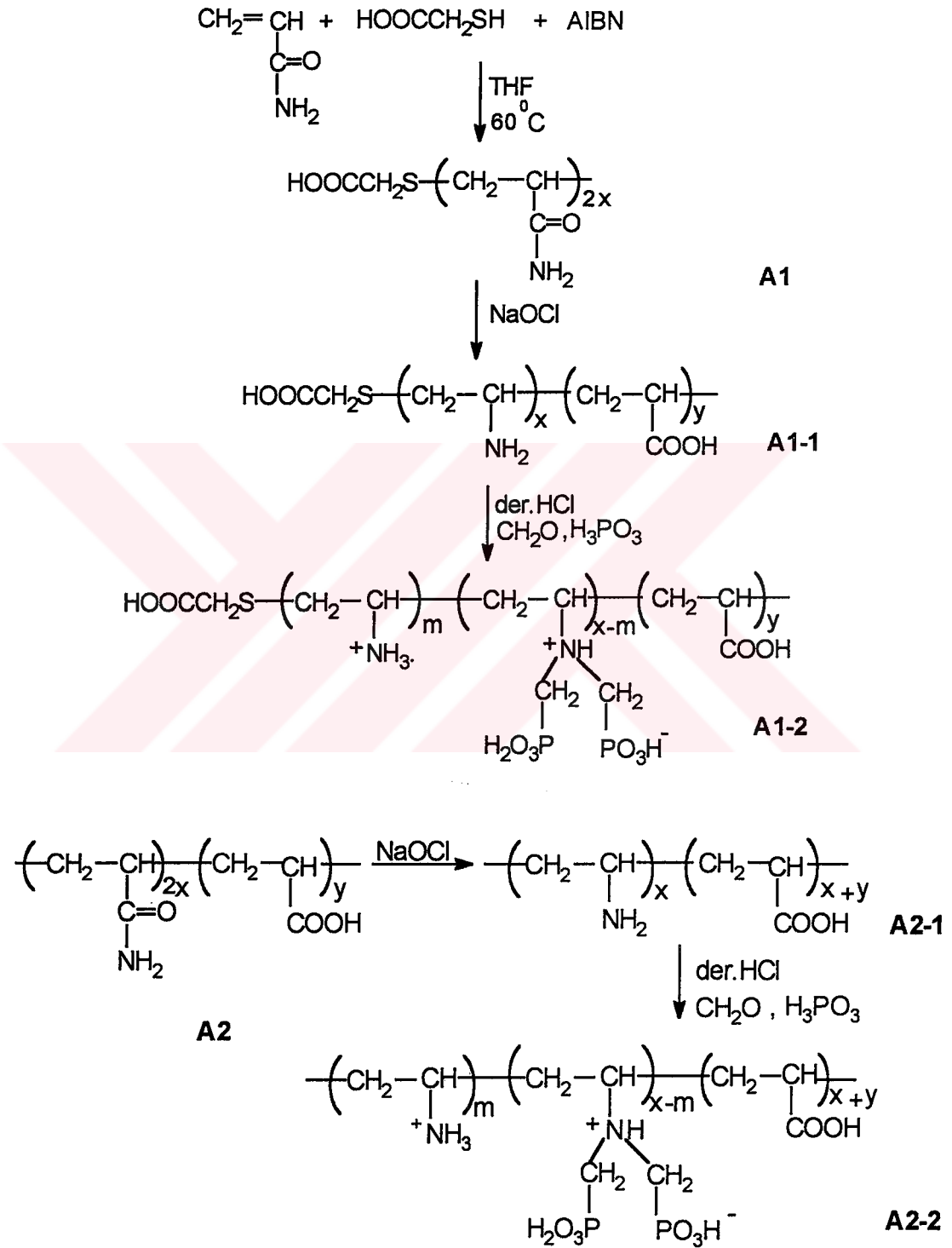
BÖLÜM 5. ORGANOFOSFONİK ASİT GRUPLARI İÇEREN DÜŞÜK MOL AĞIRLIKLIL POLİAKRİLİK ASİT SENTEZİ

5.1. Tekrarlanan Ünite Yan Grup Olarak Amino Metilen Fosfonik Asit İçeren Düşük Mol Ağırlıklı Poliakrilik Asit Elde Edilişi

Amino fosfonik asit grubunun polimer zincir ucunda olduğu durumda organofosfor miktarının akrilik asit grubuna mol oranı ~1/35 gibi düşük bir rakamdır. Dolayısıyla organofosfor grubundan ileri gelen etki, organofosfor bileşiği etkisinin önem kazandığı uygulamalarda az olur. Bu nedenle metilen fosfonik asit grubunun tekrarlanan ünite halinde bulunması; yani bir çeşit kopolimer halinde oluşması polimer molekülündeki organofosfor-akrilik asit grubu oranının yüksek değerlere çekilebilir. Bu amaçla önce düşük mol ağırlıklı akrilamid, akrilik asit-akrilamid kopolimerleri sentezlenmiş, sonra bu polimerlere Hofmann degradasyonu uygulanarak amin yan grupları oluşturulmuştur. Bu amin yan gruplarına Mannich reaksiyonu uygulanarak yan grupta amino metilen fosfonik asit grupları içeren poliakrilik asit elde edilir.

Poliakrilamid veya akrilik asit-akrilamid kopolimerleri molekül ağırlığının düşük olması için AIBN ile polimerleştirilirken zincir transfer bileşiği olarak tioglikolik asit alınmıştır. Zincir transfer sabiti olmadan, aynı şartlarda yapılan akrilamid polimerleşmesiyle elde edilen poliakrilamid'in DP_n değeri 2770 dir. Akrilik monomerleri için bilinen zincir transfer sabitleri değerlerinden yararlanarak molekül ağırlığı 10.000'den daha düşük poliakrilamid üretmek için, tioglikolik asit/monomer oranı (0.0133) kullanılmıştır [60] (Tablo 5.1).Elde edilen Poliakrilamidin tek nokta viskozite değeri ölçülmüş Sayfa 77'deki Mark -Hauwink denklemi kullanılarak M_n değeri yaklaşık 10.665 olarak hesaplanmıştır. DP_n (140) ve DP_n⁰ (2770) değerleri ve tioglikolik asit/monomer oranı 0.0133 alınarak , zincir tranfer sabiti hesaplanırsa Cs=0.48 bulunur. Bu değer akrilik monomerler için literatürde verilen Cs=0.5 değerine çok yakındır. Yani tahmin edilen zincir transfer sabiti, gerçek değerinde olduğu anlaşılmıştır.

Bu polimerlere Hofmann reaksiyonunun uygulanması ve Mannich reaksiyonu ile aminometilen fosfonik asit gruplarının oluşturulması reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Düşük molekül ağırlıklı poliakrilamide (A1) Hofmann reaksiyonu ; amid grubunun %50 oranında amin grubuna dönüştüğü reaksiyon koşullarında uygulanmıştır. Dolayısıyla A1-1 polimerinde $x=y$ olarak kabul edilebilir. Viskozite yöntemi ile ölçüldüğünde poliakrilamidin molekül ağırlığı 10.000 olduğu düşünülürse $2x=140$ olur (Tablo 5.2). Bu polimerin molekül ağırlığı hesaplanırsa; 8050 olarak bulunur. Akrlamidin ve akrilik asidin radikal polimerleşmesinde tioglikolik asidin zincir transfer sabiti her iki monomer için de aynı olarak alınır; akrilik asit, akrilamid kopolimerlerinde DPn değerlerini 140 olarak kabul edebiliriz ($2x+y=140$). Hofmann degradasyonu sonrası kopolimerlerin (A2-1, A3-1) molekül ağırlıkları 9543 ve 9790 olarak hesaplanır. (A1-1) polimerine, amin grubunun %10'u serbest kalacak şekilde Mannich reaksiyonu uygulanmıştır. Ayrıca model bileşiklerde Mannich reaksiyon veriminin %90 olarak kabul edilirse yaklaşık %20' lik kısmının amin olarak kalacağı aşıkardır. Bu durumda A1-2'nin yapısında metilen fosfonik asit grupları, karboksil grupları ve amin grupları bulunur. Diğer kopolimerlerde (A2-1, A3-1) Mannich reaksiyon veriminden dolayı amin grubunun yaklaşık %10 unun serbest kalacağı aşıkardır. Buhar kazanlarında ve kondensatörlerde korozyon engelleyici olarak suda çözünen amin bileşikleri kullanılmaktadır. Amin grupları içeren , A1-2, A2-2 ve A3-2 polimerleri buhar kazanlarında taş engelleyici etkisinin yanında korozyon önleyici özelliğine de sahip olabilir.

Tablo 5.1. Tioglikolik asit kullanılarak düşük molekül ağırlıklı poliakrilamid ve kopolimerlerinin sentezi $[S]/[M]=0.0133$

Kod	Monomerlerin yüzdesi		x	Kopolimer Değerleri	
	Akrilamid (%)	Akrilik Asit (%)		Teorik DPn ($2x+y$)	Deneyisel DPn
A1	100	0	70	140	140
A2	30*	70	21	140	--
A3	15	85	11	140	--

* Zincir transfer bileşiği olarak 2-aminoetantiol kullanılmış ve muhtemelen uç grupta da aminometilen fosfonik asit grubu oluşmuştur.

Tablo 5.2. Poliakrilamid ve kopolimerlerine Hofmann reaksiyonunun uygulanması ve bunu takiben Mannich reaksiyonu ile organofosfonik asit grubunun oluşturulması.

Ürün Kodu	Polimer		Ürün Kodu	Hofman reaksiyonu		Ürün Kodu	Mannich reaksiyonu	
	DPn sayısı	Mol ağırlığı		Teorik Amin*	Mol ağırlığı		Fosfonik Asit Sayısı	Mol** ağırlığı
A1	140	10.000	A1-1	70	8050	A1-2	140	21200
A2	140	10.000	A2-1	21	9543	A2-2	42	13490
A3	140	10.000	A3-1	11	9790	A3-2	22	11670

* Amid grubunun amine dönüşümü %50 civarında alınarak hesaplanmıştır [93].

** Amin gruplarının, aminofosfonik asit gruplarına dönüşümü %100 gerçekleştiği varsayılmıştır.

Yapı Analizi

Yan grupta organofosfonik asit grupları içeren poliakrilik asit; akrilamid ve akrilik asit polimerleri alınarak önce Hofmann degradasyonuna uğratılmış; bunu takiben Mannich reaksiyonu uygulanarak metilen fosfonik asit grupları oluşturularak sentezlenmiştir. Bu reaksiyonlar FTIR, ¹H NMR, ³¹P NMR ve mikroanaliz yardımıyla incelenmiştir. Tablo 5.3, 5.4 ve 5.5’de oluşan polimerlerdeki N, C, H oranları görülmektedir. %15 akrilamiddan yola çıkılarak elde edilen akrilamid-akrilik asit kopolimerinin (A3), Hofmann degradasyonundan sonra elde edilen Mannich reaksiyon ürününün (A3-2), çok kıvamlı sıvı olması nedeniyle mikroanalizi yapılamamıştır.

Tablo 5.3. Düşük molekül ağırlıklı poliakrilamiddan (A1) elde edilen Hofmann degradasyon ürünün (A1-1) ve Mannich reaksiyon ürününün (A1-2) mikroanaliz sonuçları.

Kod	C (%)		H (%)		N (%)	
	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
A1	50.7	46	7	7.2	19.7	16.7
A1-1	52.1	30.6	7.8	6.6	12.2	13.6
A1-2	30	31	4.9	5.5	5.4	7.4

Tablo 5.4. %30 akrilamidden yola çıkılarak elde edilen akrilamid-akrilik asit kopolimerinin (A2), Hofmann degradasyon ürünü (A2-1) ve Mannich reaksiyon ürünlerinin (A2-2) mikroanaliz sonuçları.

Kod	C (%)		H (%)		N (%)	
	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
A2	48.4	35.3	5.7	4.7	5.3	3.3
A2-1	46.9	35.3	5.6	5.3	2.7	3.1
A2-2	39.8	19.7	5.2	3.0	2.1	1.6

Tablo 5.5. %15 akrilamidden yola çıkılarak elde edilen akrilamid-akrilik asit kopolimerinin (A3), Hofmann degradasyon ürününün (A3-1) mikroanaliz sonuçları.

Kod	C (%)		H (%)		N (%)	
	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
A3	50	29.6	5.7	4.5	3	1.5
A3-1	48.3	24.5	5.7	3.8	1.5	1.1

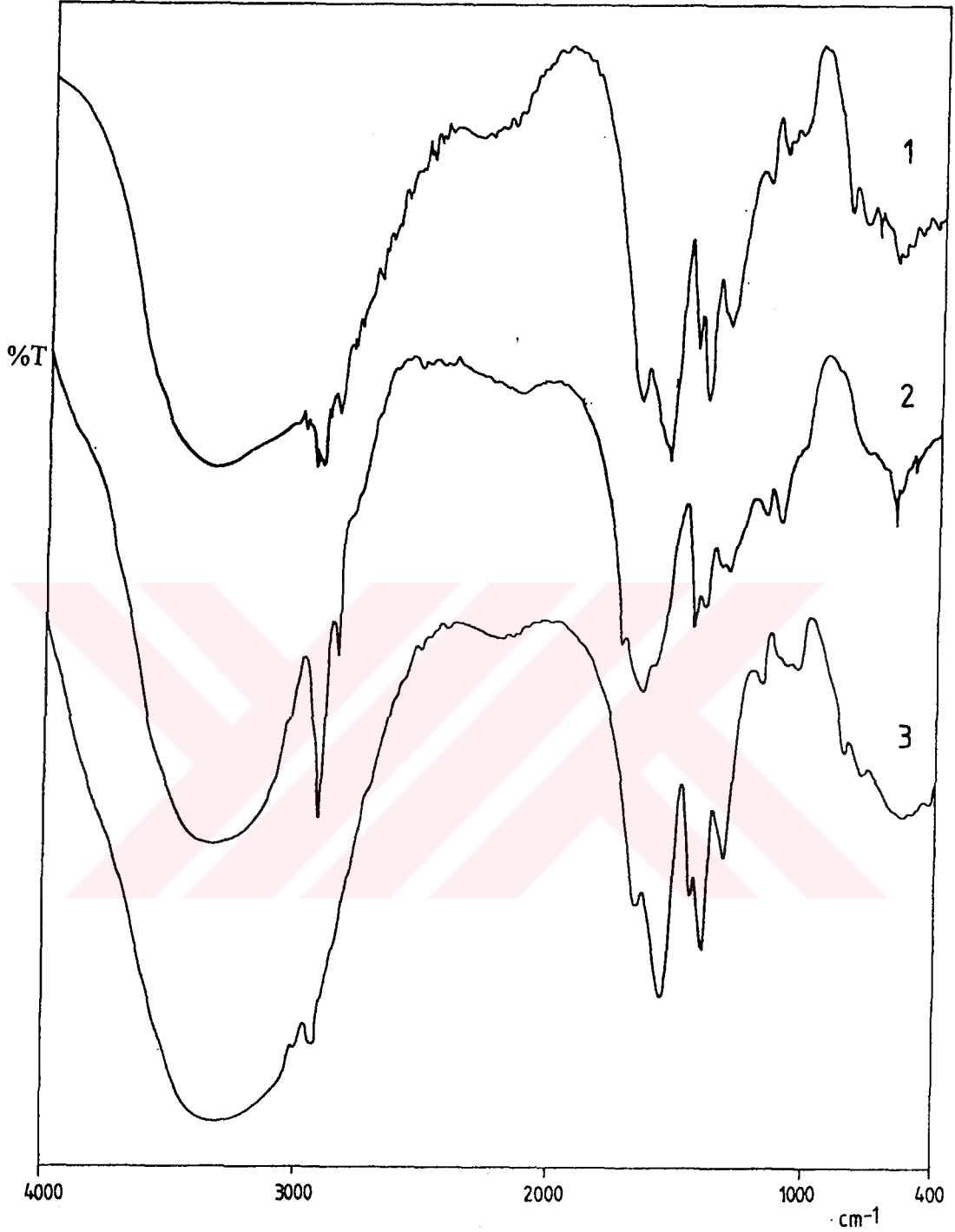
Kopolimerde akrilik asit oranı arttıkça, mikroanaliz sonuçlarındaki sapmalar artmaktadır. Bu da polimerin yanma özelliğinin azalmasından ileri gelebilir. Organofosfonik asit grupları oluşmuş polimerde, sapma daha da fazlalaşmaktadır.

Aminometilenfosfonik asit yan grupları içeren düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asitlerin (A1-2, A2-2) Fosfor miktarları tespit edilmiştir. A1-2 için bulunan değer %16.3 (teorik: %16) ve A2-2 için; % 9 (teorik: %9.6). Görüldüğü gibi fosfor miktarı beklenen miktarlara çok yakındır.

FTIR spektrumları incelendiğinde yapıdaki belirgin değişiklikler görülmektedir. Düşük molekül ağırlıklı poliamidin (A1), %30 akrilamid-akrilik asit kopolimeri (A2) ve %15 akrilamid-akrilik asit kopolimerine (A3) ait FTIR spektrumları Şekil 5.1'de görülmektedir. Akrilamid-akrilik asit kopolimerlerine ait

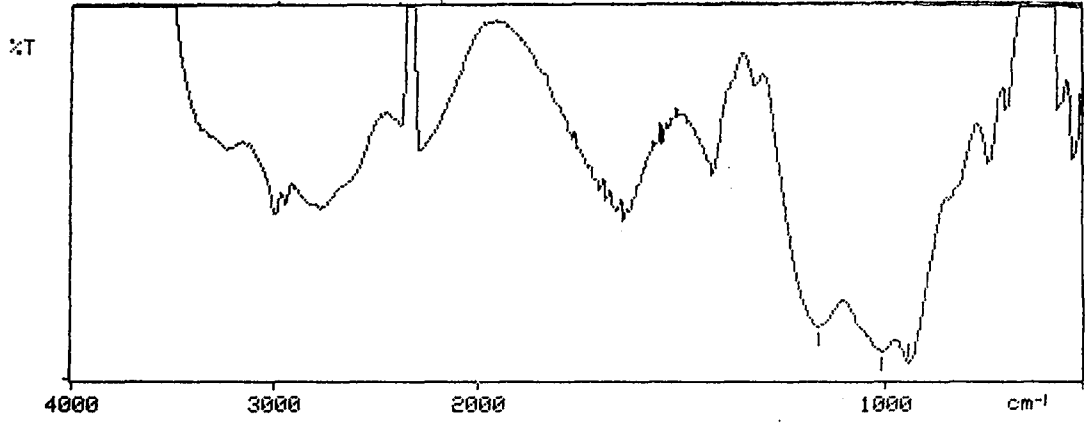
3450, 2950, 1660, 1567, 1400 , 1350, 1060 cm^{-1} ' deki karakteristik pikler görülürken, poliakrilamid de; 1660 cm^{-1} deki amid pikinin şiddetinin arttığı görülmektedir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi akrilamid/akrilik asit oranı azaldıkça oluşan polimerdeki amid grubuna ait 1660 cm^{-1} deki karakteristik pik şiddetinde azalma görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü kopolimer dönüşümü yaklaşık %100'e yakın olduğu için başlangıçta alınan monomer oranı oluşan polimerdeki monomer oranlarına çok yakın olmaktadır. Ticari poliakrilik asitin FTIR spektrumu ise (Şekil 5.2)' de görülmektedir. Düşük molekül ağırlıklı poliakrilamidin Hofmann degradasyon ürününün (A1-1) FTIR spektrumu Şekil 5.3'de ve polivinilaminin FTIR spektrumu Şekil 5.4'de görülmektedir. Hofmann degradasyonu sonunda akrilamidin yaklaşık %50'si amin, %50'si akrilik aside dönüşmektedir. Dolayısıyla ürünün akrilik asit-vinil amin kopolimeri olarak incelenmesi sözkonusudur. Görüldüğü gibi amid piklerinin yerine COOH pikleri gelmekte 3438 cm^{-1} civarındaki pikin belirginleşmesi de amin grubunun oluştuğunu göstermektedir. %100 polivinil aminin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığı zaman büyük bir benzerlik açıkça görülmektedir (Şekil 5.4). Yani 3422 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} civarındaki piklerin benzerliği amin yapısının oluştuğunun bir göstergesidir.

Monsanto'nun ürünü olan aminotrimetilen fosfonik asit (ATMP)'in FTIR spektrumunda 2600 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 950 cm^{-1} 'de karakteristik pikler görülmektedir (Şekil 5.5). Literatür verilerine göre 2600 cm^{-1} ve 2300 cm^{-1} 'deki pikler P-OH gerilme titreşimlerine aittir. 1190 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} ve 950 cm^{-1} 'deki karakteristik pikler P=O bağına da içine alan karakteristik titreşimlerdir. Metilen fosfonik asit grupları oluşturulmuş poliakrilik asit (A1-2)'e ait FTIR spektrumu incelendiğinde organofosfor gruplarıyla ilgili 1730 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} ve 950 cm^{-1} 'deki pikler ortaya çıkmıştır (Şekil 5.6). Şekil 5.3 ile karşılaştırıldığında bu farklılıklar açıkça görülmektedir. Aynı karakteristik piklerin olduğu Şekil 5.7 ve 5.8'de daha az miktarlarda metilen fosfonik asit içeren diğer iki poliakrilik asit (A2-2 ve A3-2) görülmektedir.

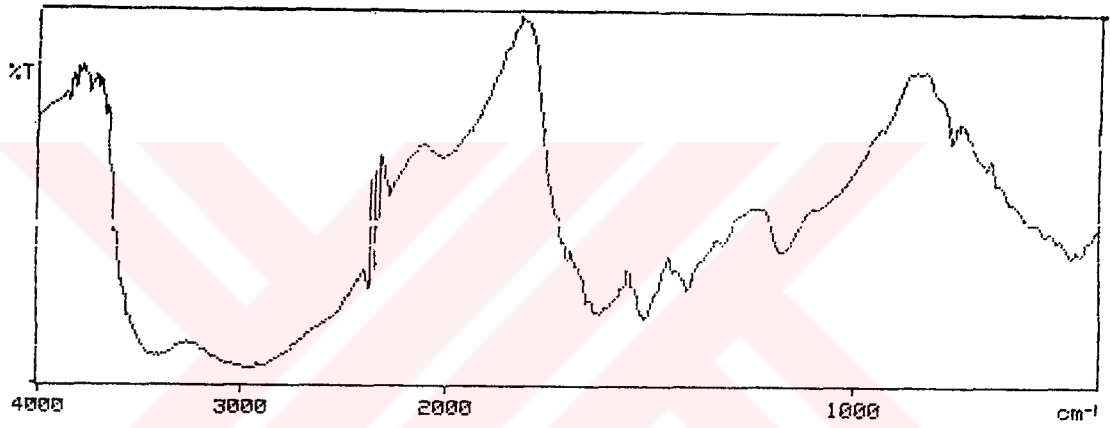


Şekil 5.1. Poliakrilamidin, akrilamid-akrilik asit kopolimerlerinin FTIR spektrumu.

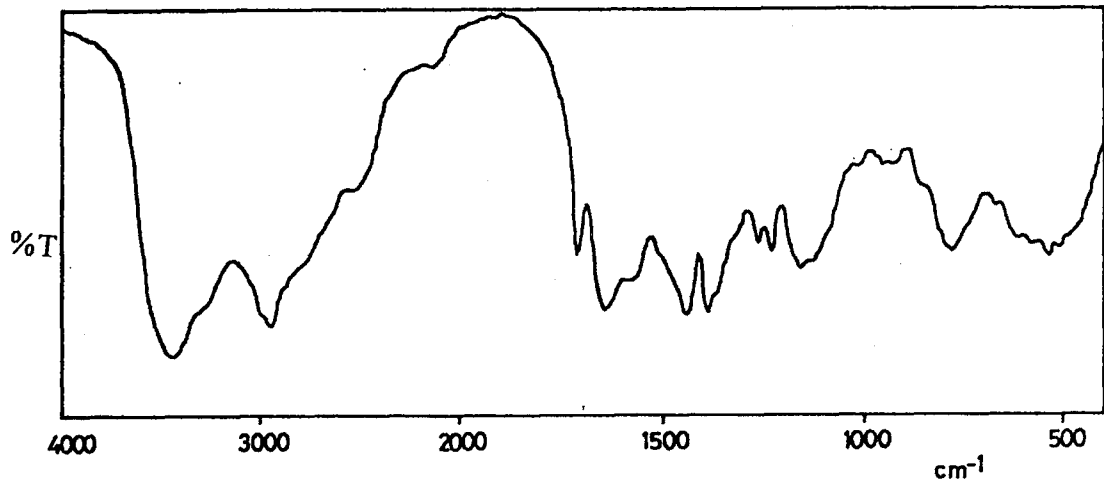
- 1: %30 amid içeren akrilamid-akrilik asit kopolimerleri (A2)
- 2: Düşük molekül ağırlıklı poliakrilamid (A1)
- 3: %15 amid içeren akrilamid-akrilik asit kopolimerleri (A3)



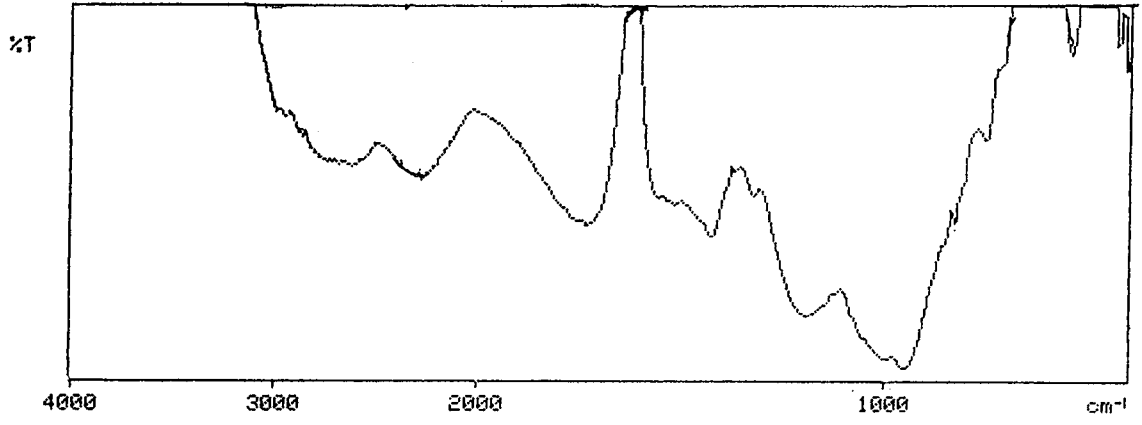
Şekil 5.2. Ticari poliakrilik asidin (NORAMER 2000) FTIR spekturumu.



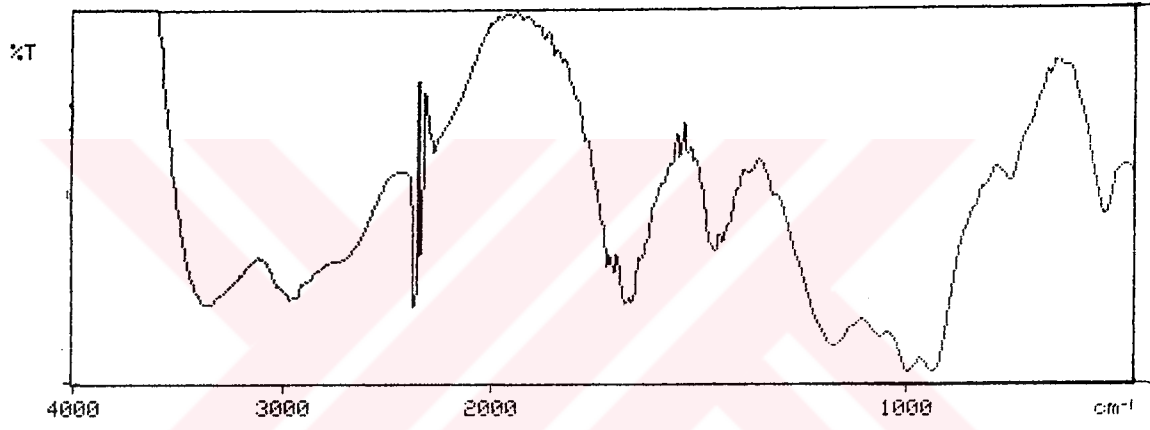
Şekil 5.3. Poliakrilamidin Hoffman degradasyonu sonunda oluşan vinilamin-akrilik asit (A1-1) kopolimerinin FTIR spekturumu.



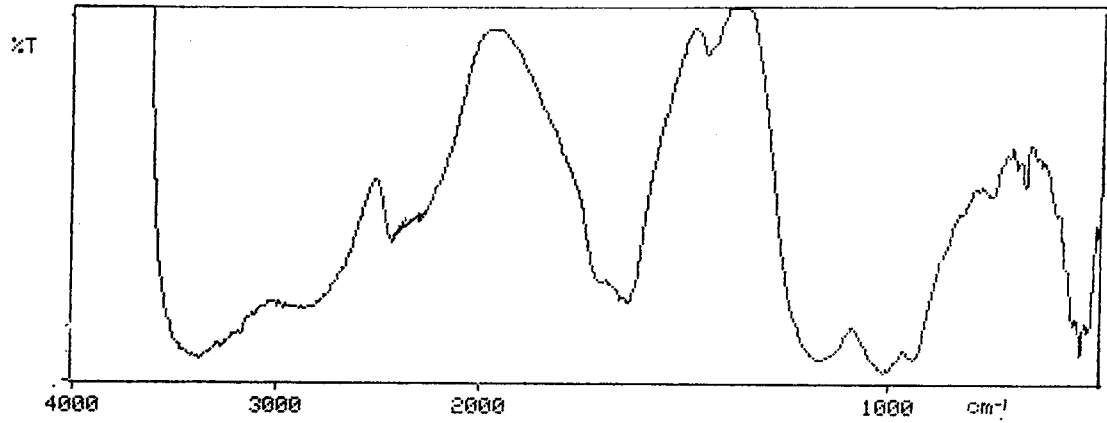
Şekil 5.4. Polivinilaminin FTIR spektrumu. [106]



Şekil 5.5. ATMP'nin FTIR spektrumu.



Şekil 5.6. A1-2'nin FTIR spektrumu.

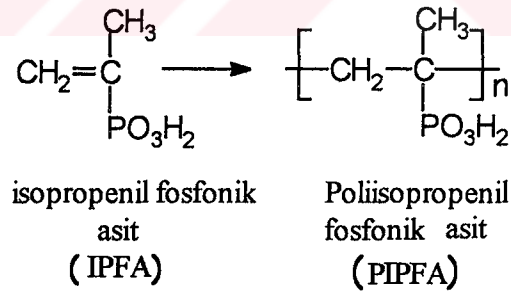


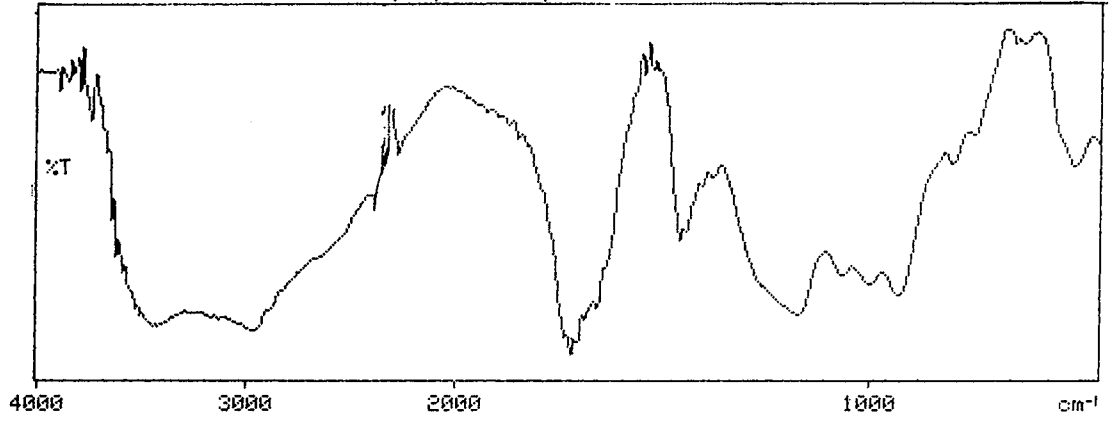
Şekil 5.7. %15 amidden yola çıkarak elde edilen Mannich reaksiyon ürününün (A3-2) FTIR spektrumu.

³¹P NMR İncelemeleri

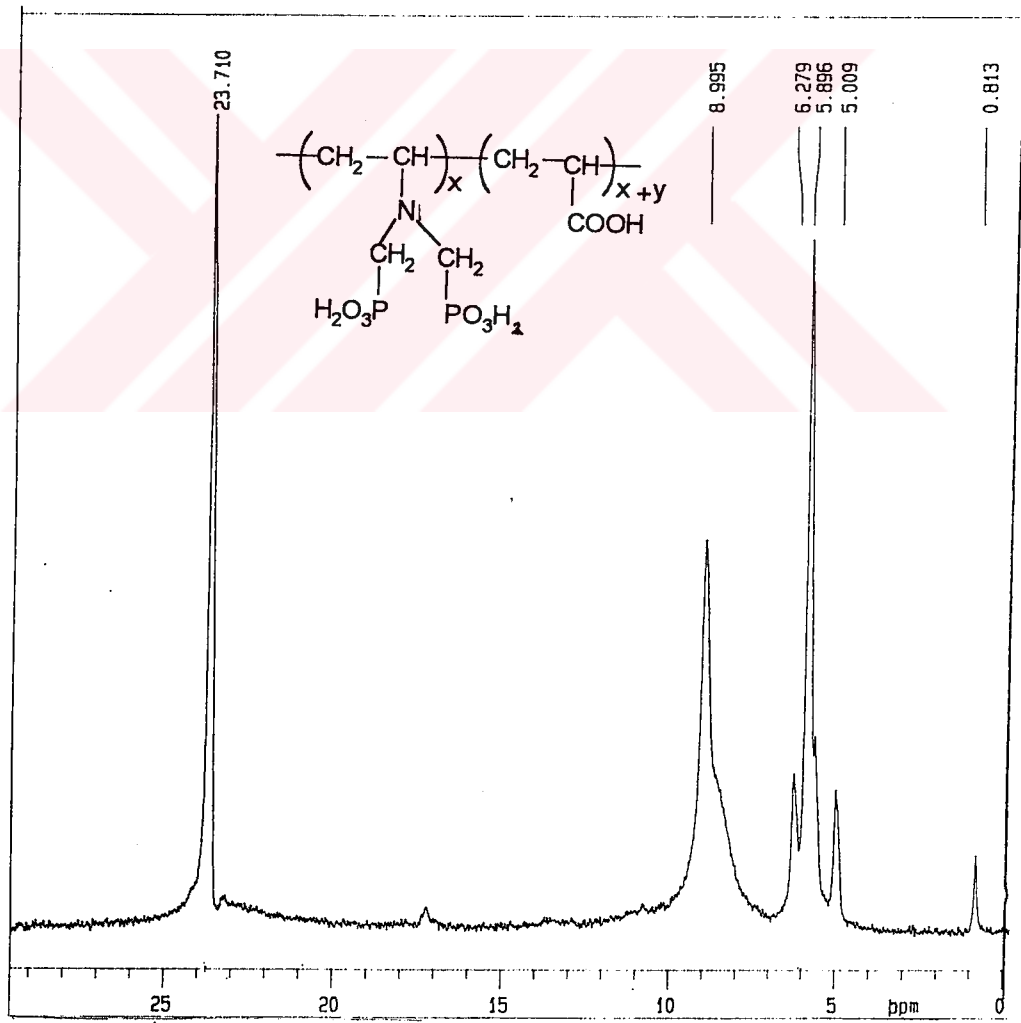
Değişik oranlarda akrilamid içeren poli(akrilamid-ko-akrilik asit)'den elde edilen metilen fosfonik asit içeren ürünlerin (A1-2, A2-2, A3-2) ³¹P NMR'ları Şekil 5.9, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de görülmektedir. Akrilamid oranı düşük olan polimerlerden elde edilen ürünlerin 23.5 ppm'deki tek pik, 5-6 ppm bölgesindeki ise çoklu pikler verdiği görülmektedir. Ayrıca 17 ppm, 9 ppm ve 0.7 ppm'de küçük pikler görülmektedir. Akrilamid oranı %30 (A2) ve %100 (A1) olan polimerden elde edilen ürünlerin ³¹P NMR'larında ise 23.5 ppm'deki tek pik ve 5-6.5 ppm'deki çoklu piklerinden başka 17-18 ppm civarında belirgin küçük bir pik ortaya çıkmakta; 9-9.5 ppm civarında yeni pikler görülmektedir. Ayrıca 0.8-1 ppm civarında da küçük bir pik görülmektedir.

Daha önce yapılan çalışmalarda fosfor içeren isopropenil fosfonik asit ve kopolimerlerinin ³¹P NMR'ları ile ilgili değerler Tablo 5.6'da görülmektedir [82].

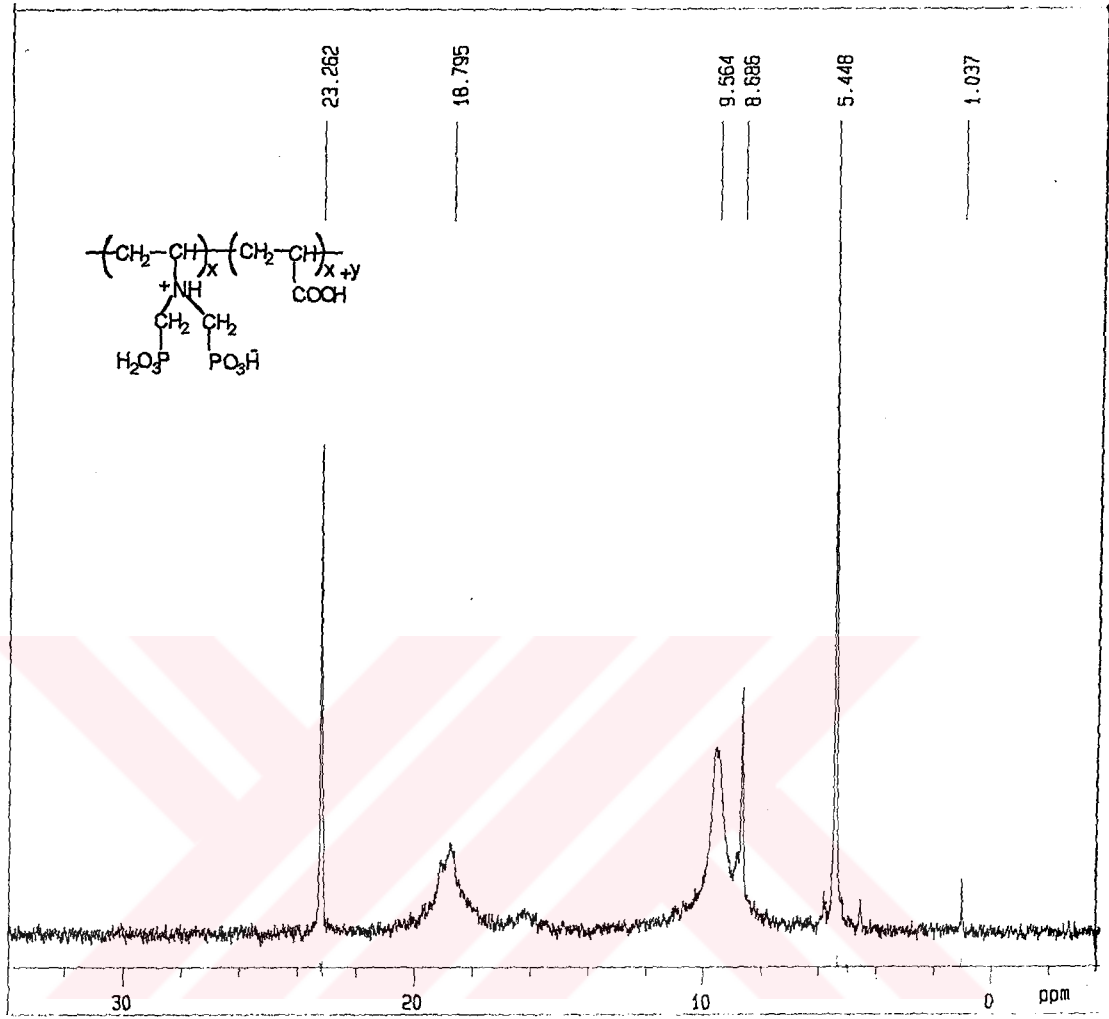




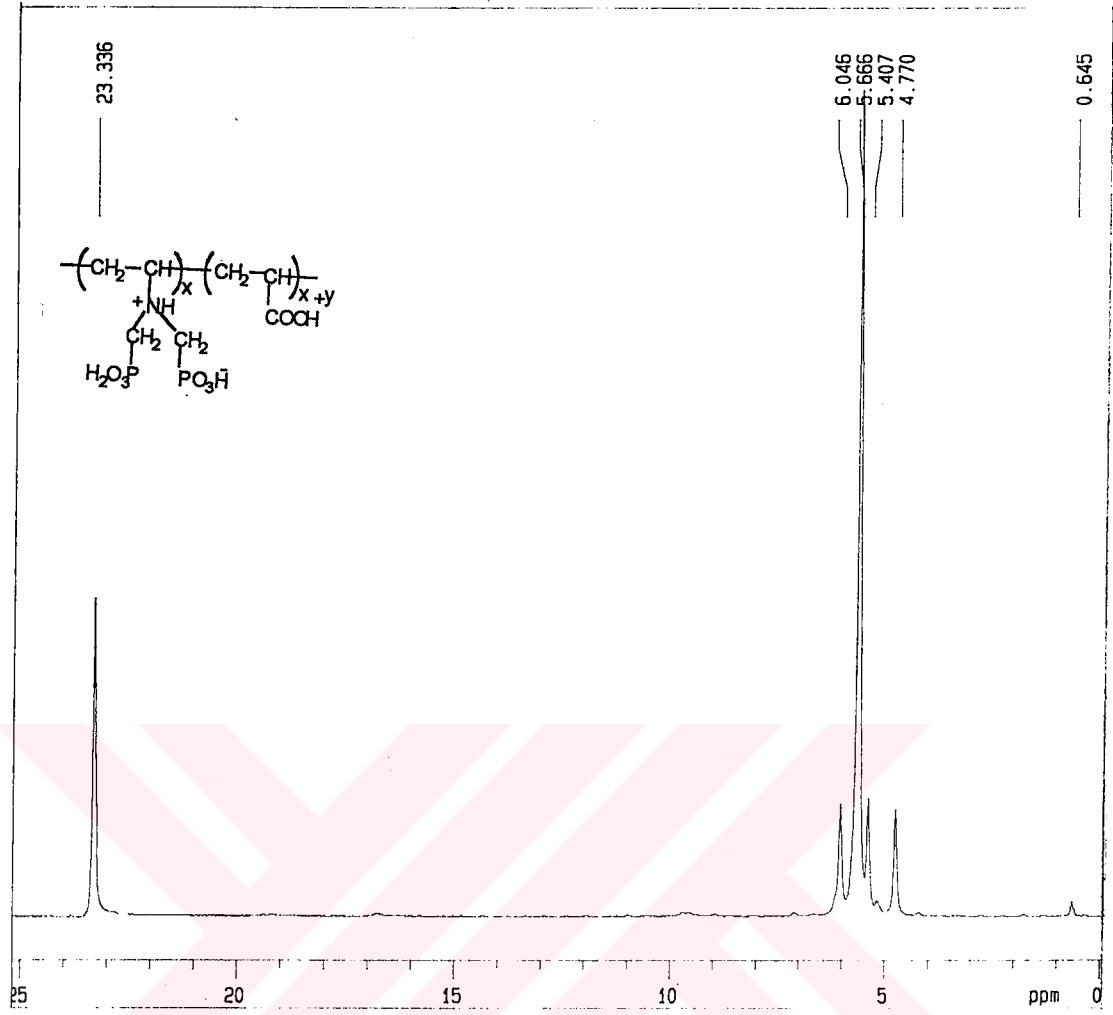
Şekil 5.8. %30 amidden yola çıkılarak elde edilen Mannich reaksiyon ürününün (A2-2) FTIR spektrumu.



Şekil 5.9. A1-2'nin ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 5.10. A2-2'nin ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 5.11. A3-2'nin ^{31}P NMR spektrumu.

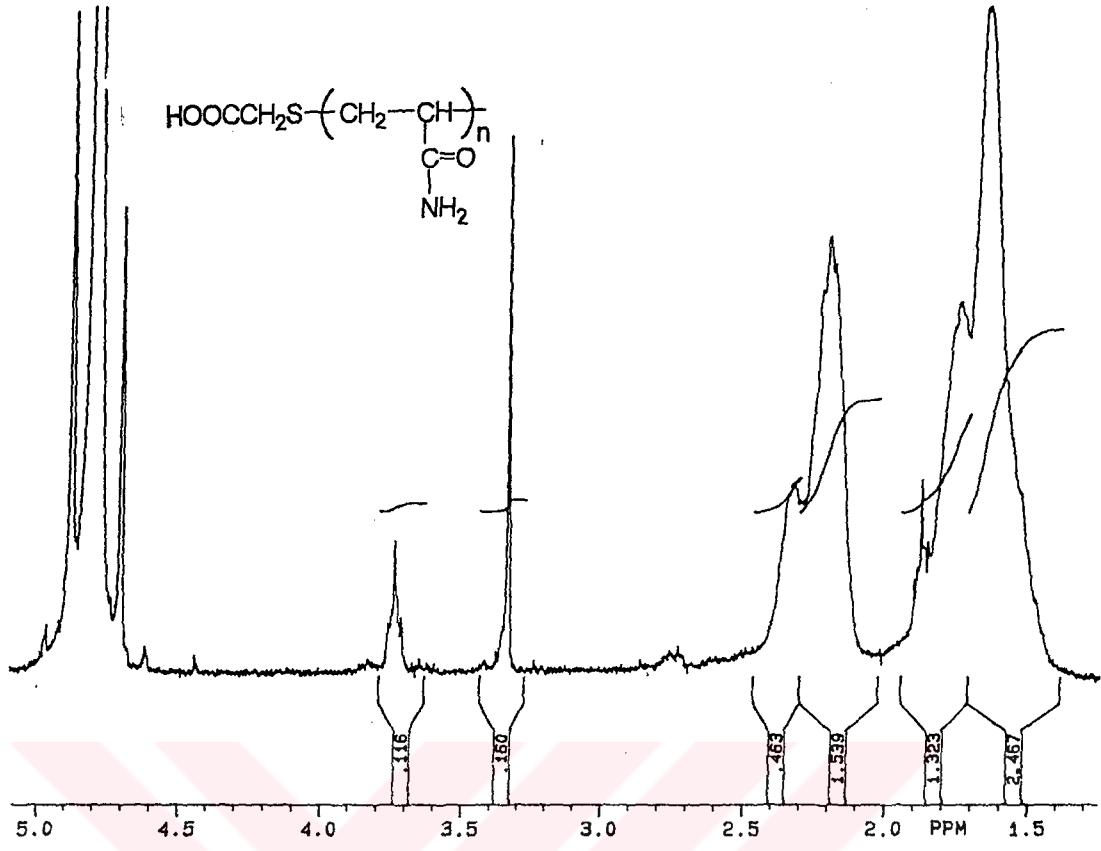
Tablo 5.6. Isopropenil fosfonik asit, monomeri, polimeri ve kopolimerlerinin ^{31}P NMR değerleri [82].

	^{31}P NMR değerleri (ppm)		
IPFA (monomer)	19		
Homopolimer	16	24 - 32	
IPFA : HPA (1:1) kopolimerleri	23	29	
IPFA : HPA (3:1) kopolimerleri	24	30	33
IPFA : A. Amid (1:1) kopolimerleri	25-29	30.2-33.7	
IPFA : HEMA (3:1) kopolimerleri	24.3	29.5	
n-vinil hekzil fosfonik asit	19		
Poli-n-vinil hekzil fosfonik asit	25	28	30

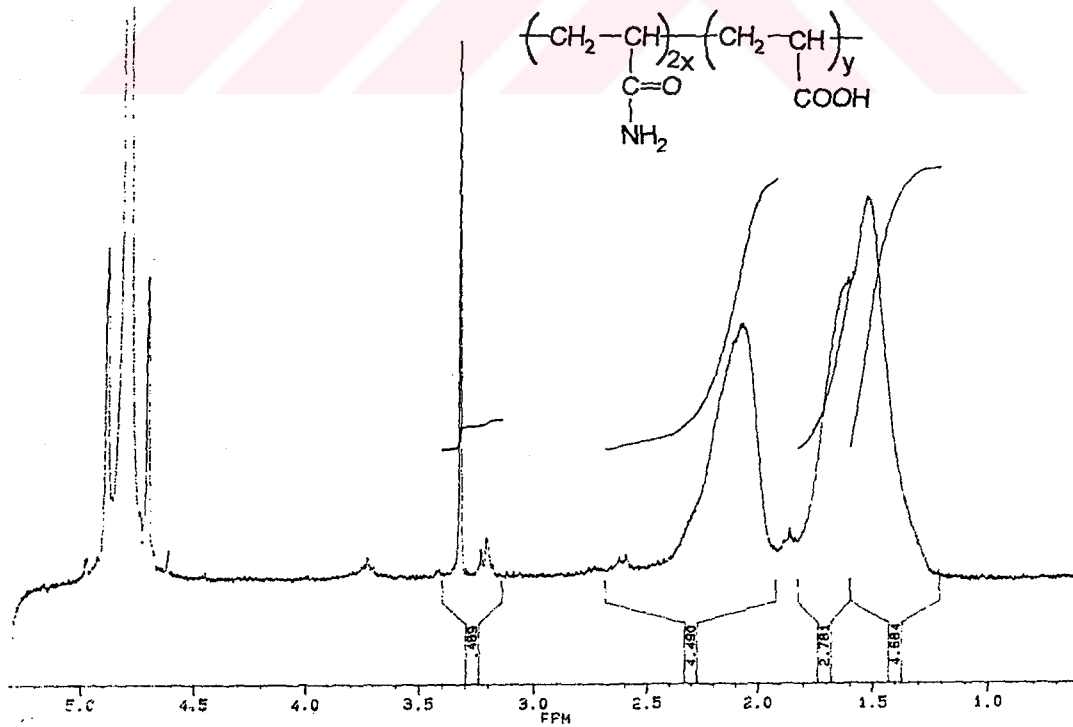
Tablodan görüldüğü gibi monomerde bir cins fosfonik asit grubu bulunmakta ve ^{31}P NMR'nda 19 ppm'de tek bir pik vermekte, polimerinde ise 16 ppm'deki pikten başka 24-32 ppm arasında çoklu pikler vermektedir. Bu monomer değişik oranlarda hidroksi propil akrilat (HPA), akrilamid ve HEMA (hidroksi etil metakrilat) ile kopolimerleştirildiğinde ise ^{31}P NMR değerlerinde belirgin farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Bir cins fosfor içermesine ve çevresinin aynı olmasına rağmen, ^{31}P NMR'ındaki farklılıklar molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin ortaya çıktığı açıkça görülmektedir. Benzeri durum; fosfor içeriği az olan polimerlerle, fosfor içeriği çok olan polimerlerdeki pik farklılıklarının ortaya çıkması; yukarıda açıklanan durumlardan meydana geldiği söylenebilir. Ayrıca polimerdeki reaksiyona girmemiş serbest amin gruplarının bulunması ve bu amin gruplarının fosfonik asit gruplarıyla tuz oluşturması farklı çevreye sahip P atomlarının ortaya çıkmasına neden olur.

^1H NMR ve ^{13}C NMR İncelemeleri :

Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve 5.14' de görülen akrilamid homopolimeri ve akrilik asit kopolimerleri incelendiğinde, 1.4-1.9 ppm ve 2.1-2.4 ppm arasında çiftli veya omuz şeklinde geniş iki pik görülmektedir. Bunlar sırasıyla poliakrilamid ve kopolimerdeki CH_2 protonlarına ve CH protonlarına ait piklerdir. İntegrasyon oranları yaklaşık 2:1'dir.



Şekil 5.12. Tioglikolik asit uç gruplu poliakrilamidin (A1) ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.13. %30 amid içeren akrilamid-akrilik asit kopolimerinin (A2) ^1H NMR spektrumu.

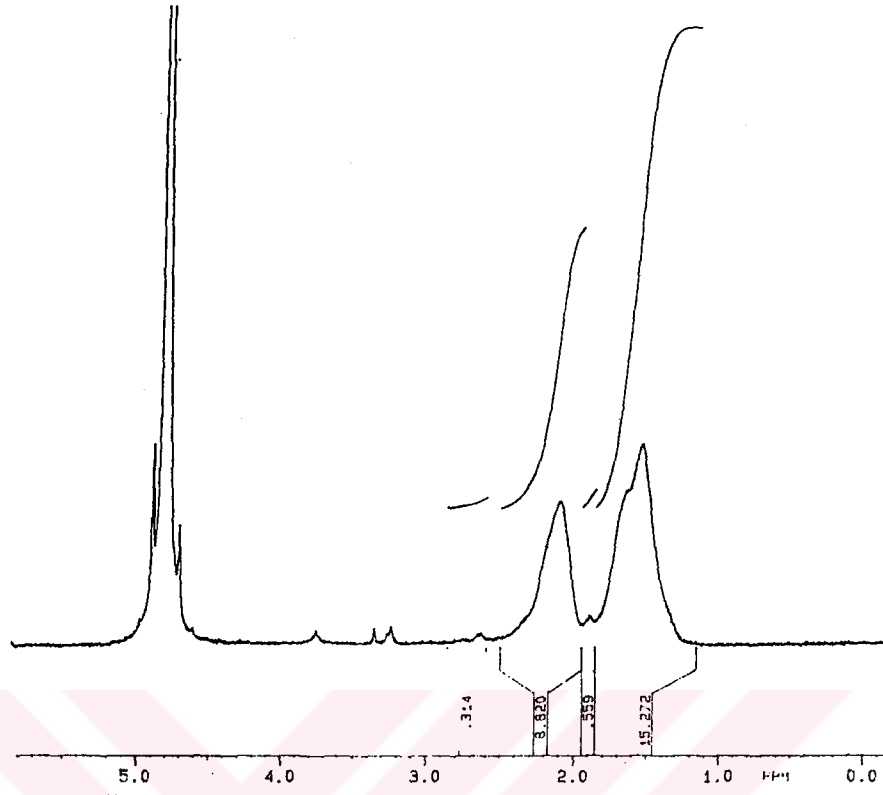
^1H NMR spektrumlarında poliakrilik asit ile poliakrilamid arasında farklılık görülmemektedir. Bunun nedeni; NMR'ların D_2O içersinde çekilmesi ve hem asit protonlarının hem de amide bağlı hidrojenlerin kolayca döteryum değişimi yapmalarındandır.

Bu akrilamid homopolimerleri ve kopolimerlerinin Hofmann degradasyonun ürünlerinin ^1H NMR'ları incelendiği zaman oluşan NH_2 grubuna bağlı $-\text{CH}$ protonlarına ait 3.8 ppm civarında bir pik belirlemektedir (Şekil 5.15, 5.16, 5.17). Bunun yanında $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ protonlarının piklerinde de bazı değişiklikler ortaya çıkmakta, özellikle %100'lük poliakrilamidin Hofmann degradasyon ürününde (A1-1) $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ pikleri birbirleriyle girişim yapmakta ve 1.9-2.5 ppm arasında pikler görülmektedir (Şekil 5.15).

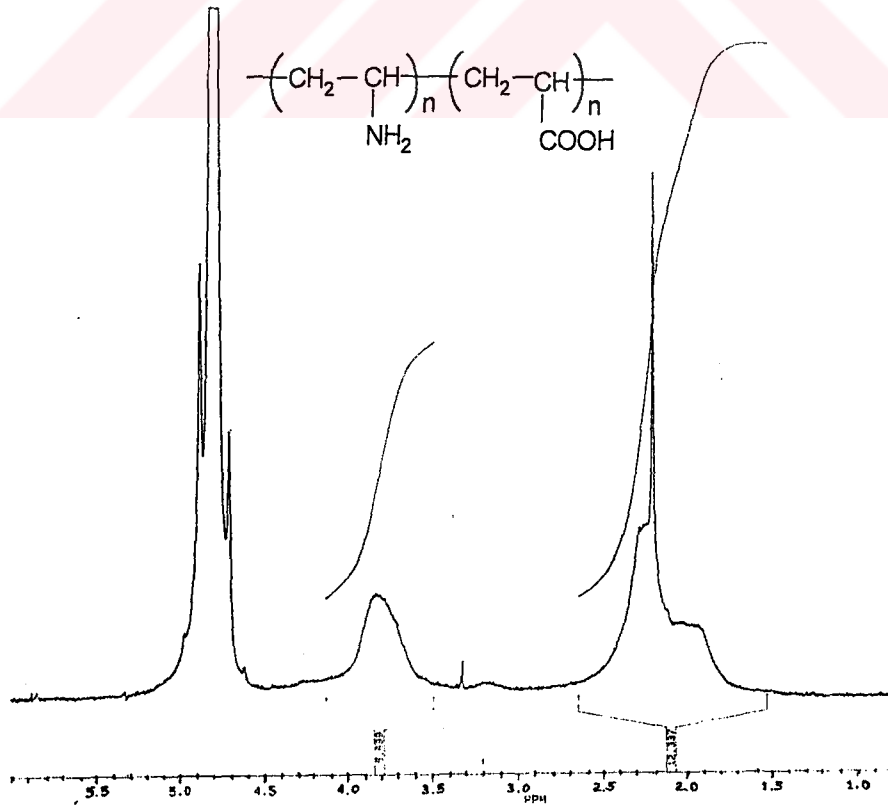
Bu polimerlerin Mannich reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerinin (A1-2, A2-2, A3-2) ^1H NMR'ları incelendiğinde, benzer sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Akrilik asitden gelen $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ protonları benzeri alanda; 1.0-2.8 ppm arasında karakteristik piklerini vermektedir. Başlangıç kopolimerindeki akrilamid oranı arttıkça bu pikler daha yüksek ppm değerinde ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.18, 5.19, 5.20).

	<u>CH_2, CH protonları</u>
%100 Akrilamid içeren kopolimer ürünü (A1-2)	1.4 - 3.2 ppm
%30 Akrilamid içeren kopolimer ürünü (A2-2)	1.4 - 2.8 ppm
%15 Akrilamid içeren kopolimer ürünü (A3-2)	1.0 - 2.2 ppm

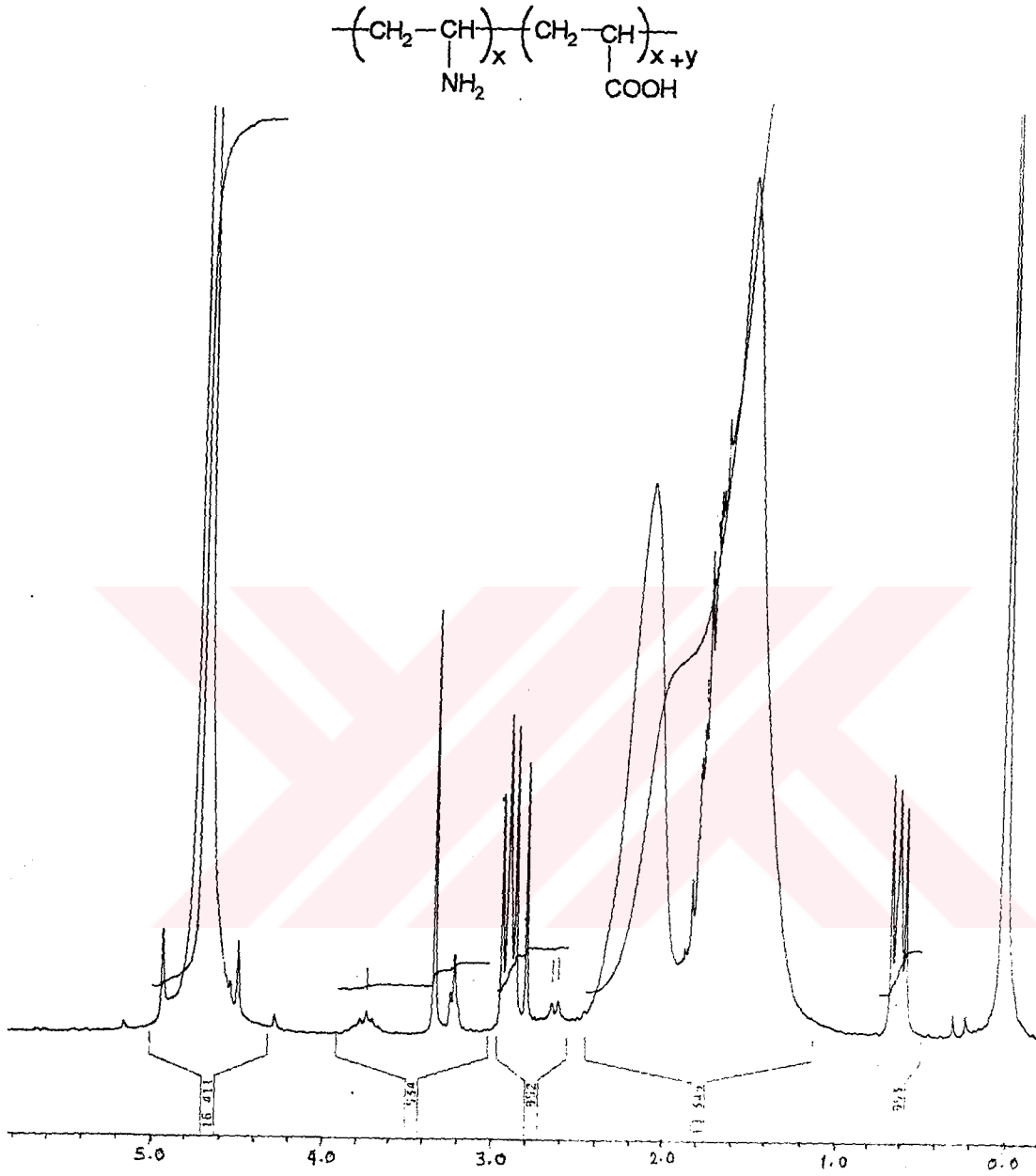
Bu piklerin yanında 3.0-4.5 ppm arasında karakteristik yeni pikler ortaya çıkmakta, 3.8 ppm'de dublet, 3.6 ppm'de bir quartet ve 3.4 ppm'de bir singlet şeklinde pik görülmektedir. Ayrıca 4.4-3.2 ppm arasında bu pikleri de içine alan geniş bir pik görülmektedir. Akrilamid oranı düşük olan kopolimerin ürününde (A3-2), bu pik belirginliğini kaybetmektedir. Model bileşiğin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; bileşikteki azot atomu tersiyer amin yapısındadır ve fosfonik asit gruplarıyla iç tuz oluşturmaktadır (Şekil 5.21).



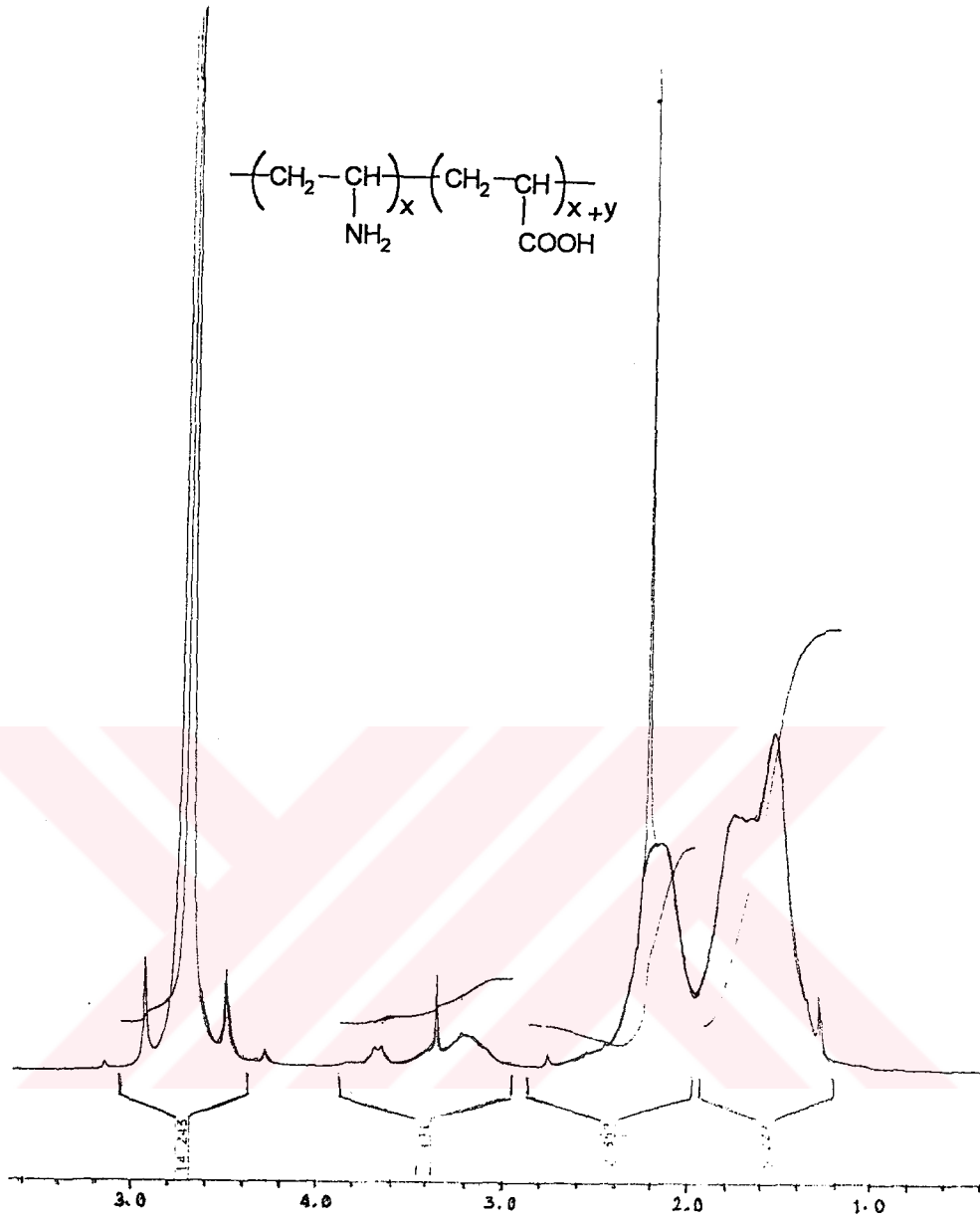
Şekil 5.14. %15 amid içeren akrilamid-akrilik asit kopolimerinin (A3) ^1H NMR spektrumu.



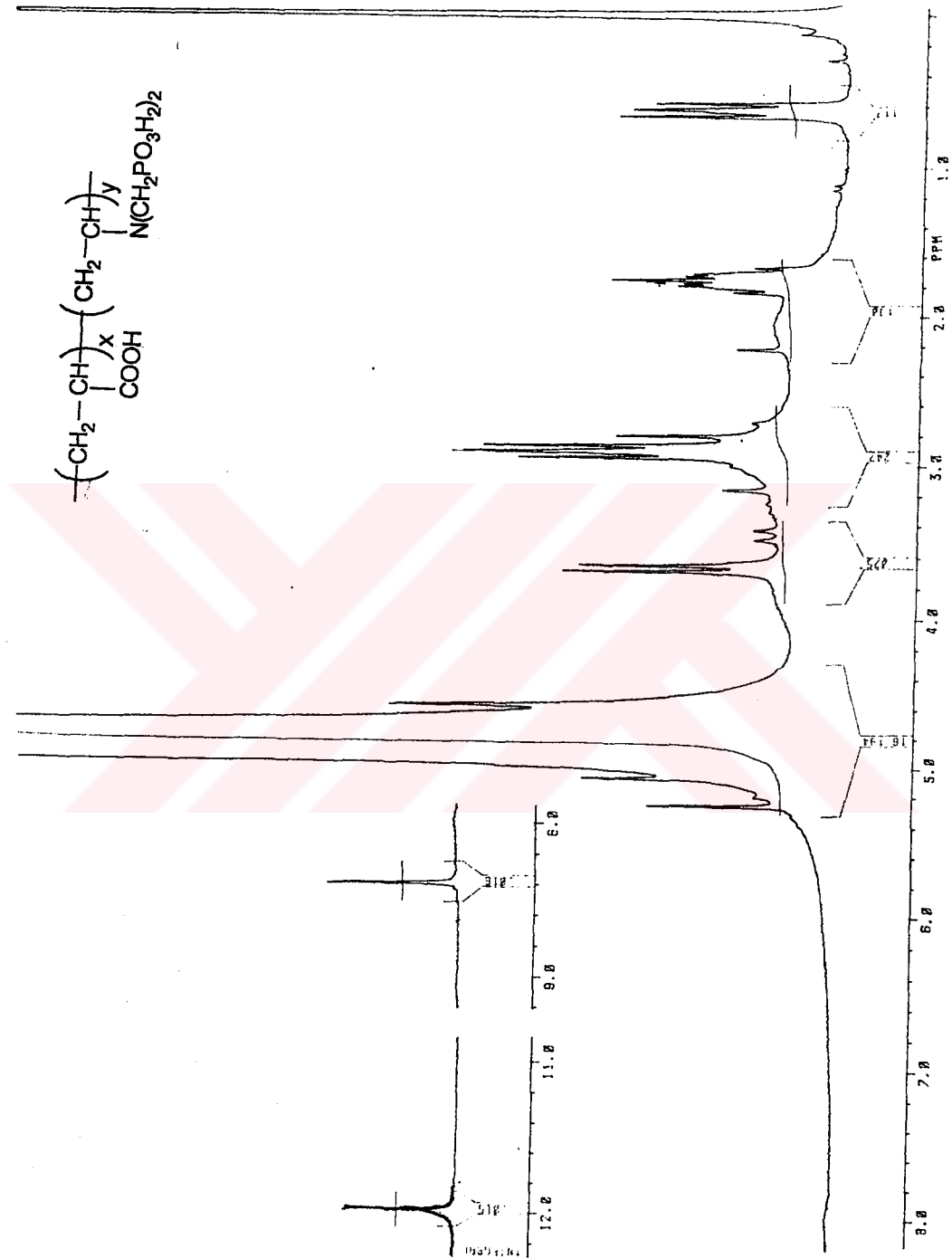
Şekil 5.15. A1-1'in ^1H NMR spektrumu.

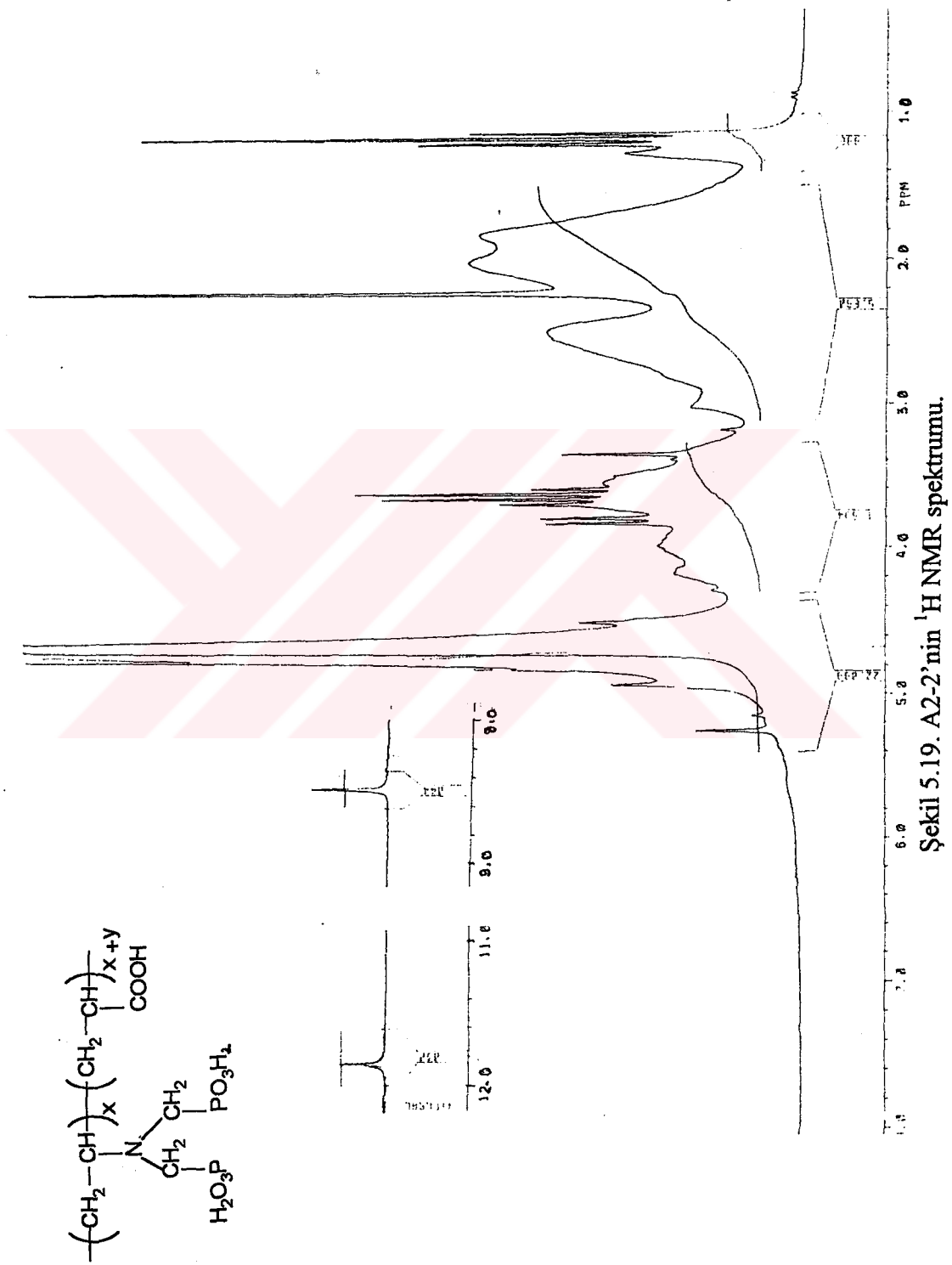


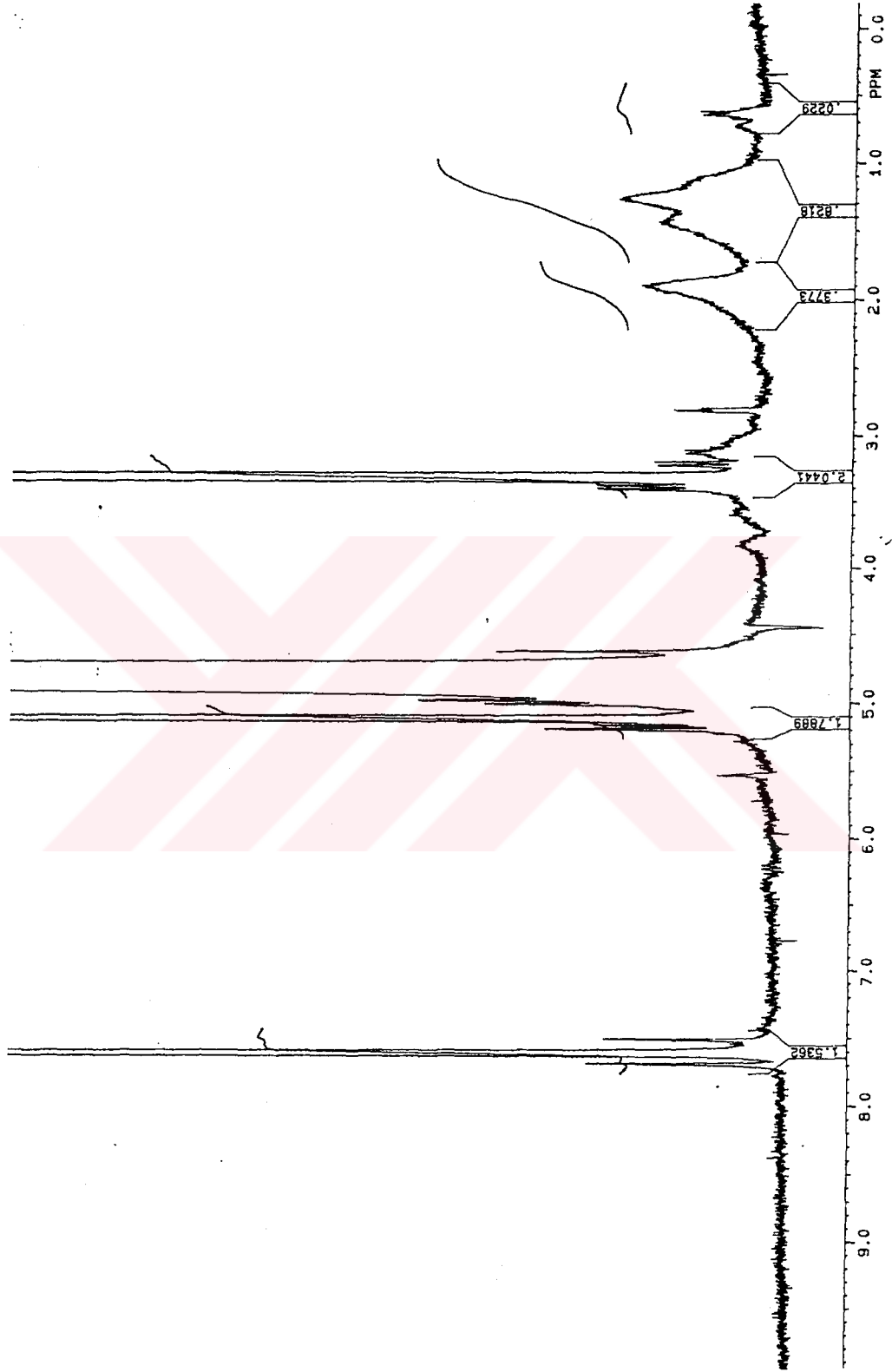
Şekil 5.16. A2-1'in ^1H NMR spektrumu.



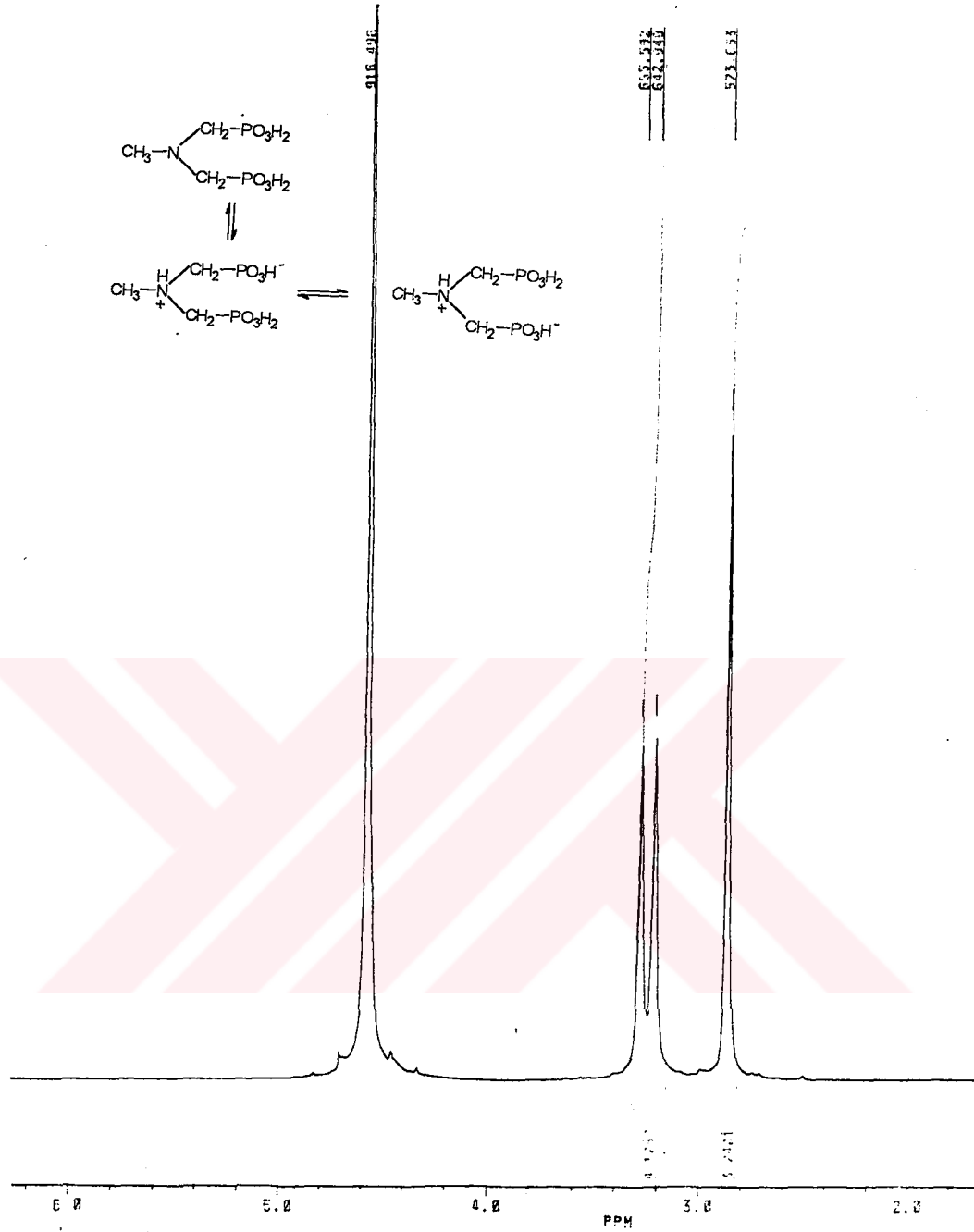
Şekil 5.17. A3-1'in ^1H NMR spektrumu.

Şekil 5.18. A1-2'nin ¹H NMR spektrumu.

Şekil 5.19. A2-2'nin ^1H NMR spektrumu.

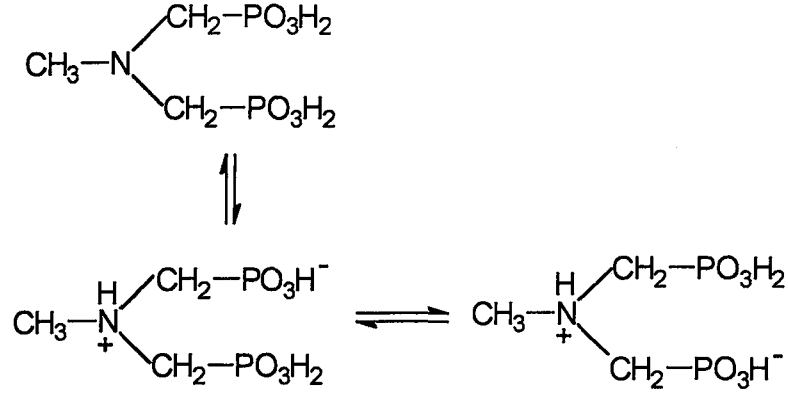


Şekil 5.20. A3-2'nin ^1H NMR spektrumu.



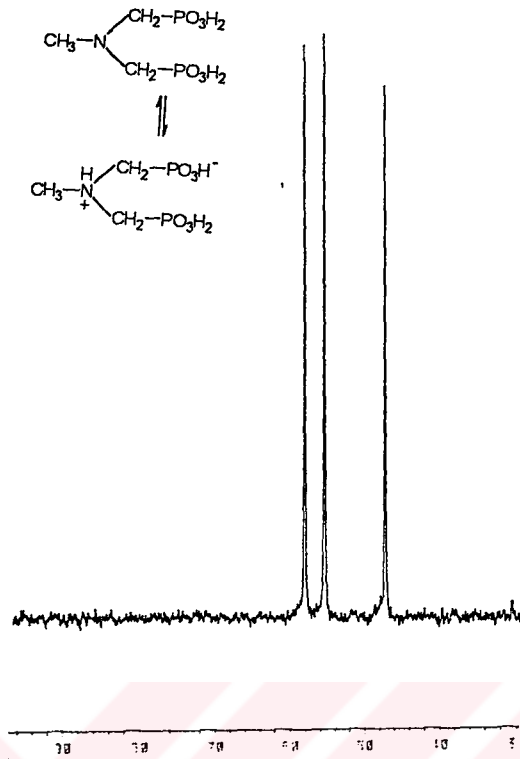
Şekil 5.21. Model bileşik olarak alınan, N-N dimetilen fosfonik asit metil aminin ^1H NMR spektrumu.

Benzeri tersiyer amin tuzlarında azot atomuna bağlı metilen grupları dublet şeklinde kendini göstermektedir [107] . Dolayısıyla model bileşiğimizde görülen 3.3 ppm civarındaki dublet tersiyer azot atomuna bağlı metilen protonlarına aittir.

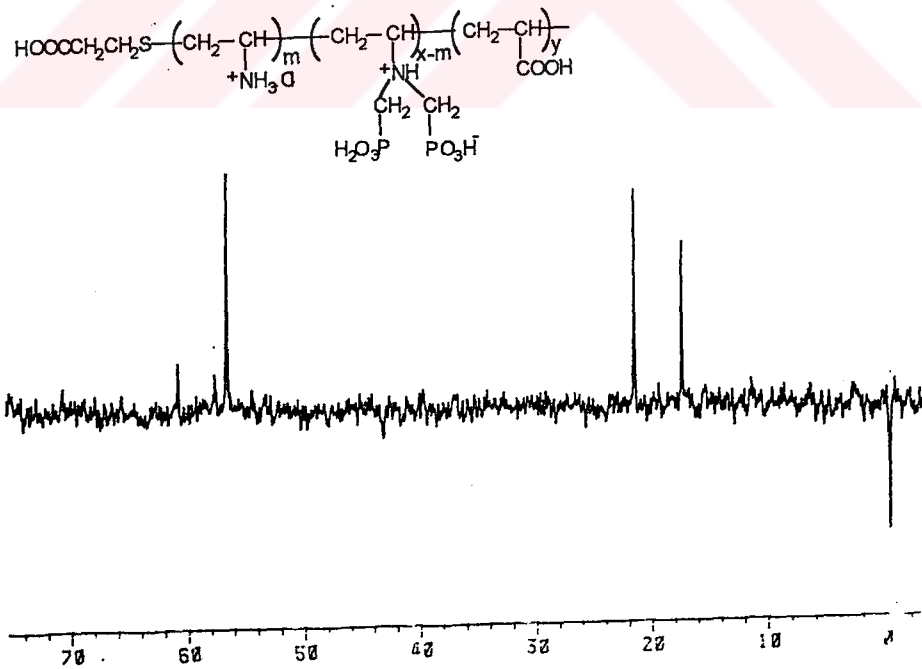


Bunların dışında 1.0 ppm, 5.5 ppm ve 8.0 ppm ve 12 ppm civarında pikler de görülmektedir. Çözücü olarak D₂O kullanıldığı için polimer yapısında dotöryum değişimi yapabilecek tüm protonların spektrada görülmemesi gerekir. Bu piklerin daha sonra yapılan detaylı incelemeyle D₂O ' nun içine katılan DSS referans bileşiğinden ileri geldiği ayrıca NMR tüplerinin temizlenmesi sırasında kullanılan alkol, aseton gibi çözücülerden ileri geldiği ortaya çıkmıştır. Polimerlerin seyreltik çözeltisi hazırlanması nedeniyle bu tür safsızlıklar belirginleşmektedir.

Monsanto'nun ürünü olan N,N-di (metilen fosfonik asit) metil amin model bileşiğin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde; daha önce bahsedildiği gibi iç tuz yapısında olan bu bileşik 55.3 ve 58 ppm'deki dublet metilen (-CH₂) karbonlarına aittir. 47 ppm'deki pik ise model bileşikte bulunan metil (-CH₃) karbonuna aittir . (Şekil 5.22).



Şekil 5.22. Model bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

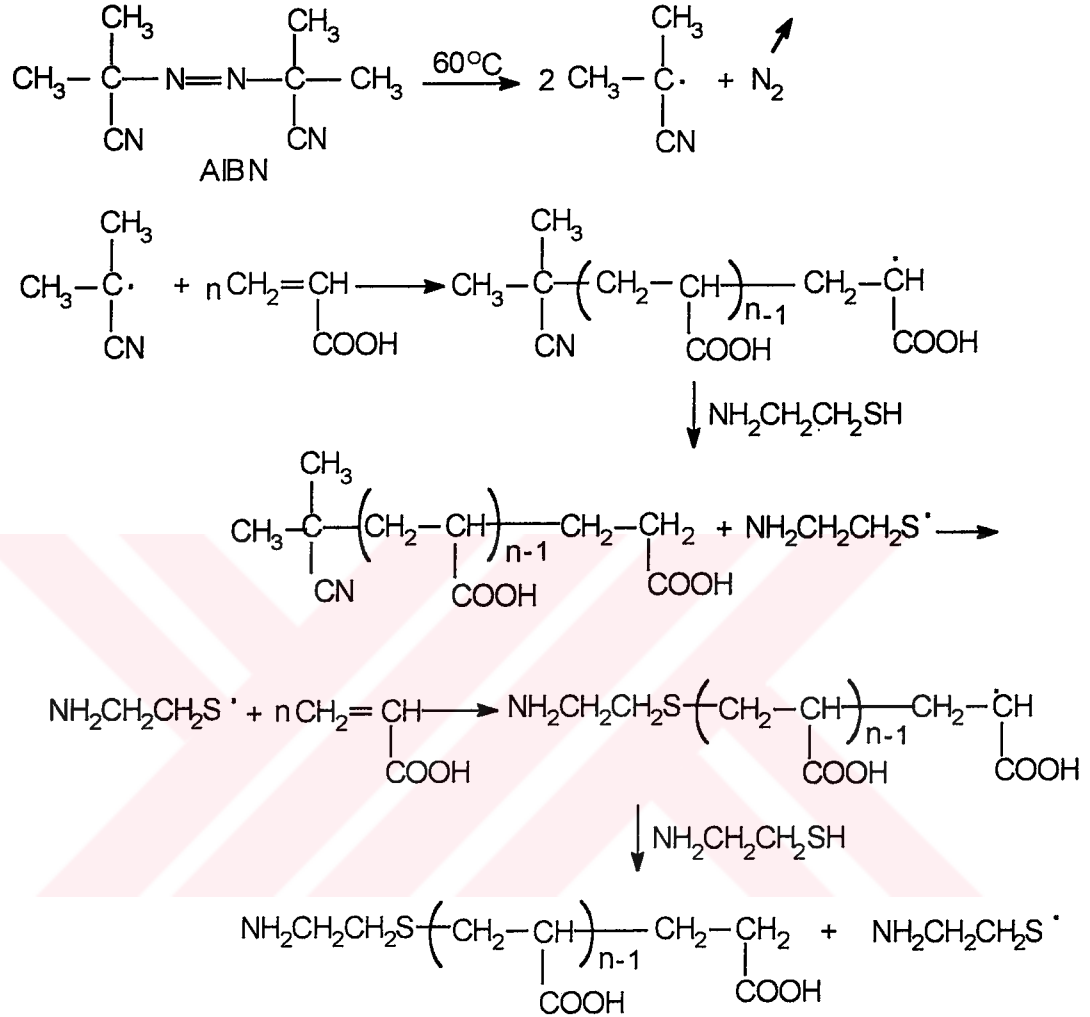


Şekil 5.23. A1-2'nin ^{13}C NMR spektrumu.

Akrilamid homopolimerinden elde edilen metilen fosfonik asit içeren Mannich reaksiyon ürününün (A1-2) ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; 57 ve 59 ppm'de görülen pikler, polimer zincirine bağlı metilen fosfonik asit grubundaki (-N-CH₂-P-) metilen karbonlarına aittir. 21.6 ppm'de, poliakrilik asit yapısındaki CH₂ karbonlarına 17.5 ppm'deki pik ise metilenfosfonik asit grubundaki (CH) karbonlarına komşu CH₂ karbonlarına aittir (Şekil 5.23). Burada karboksil karbonuna ait pik görülmemekte, ayrıca ana zincirdeki metin (CH) karbonlarına ait piklerde tespit edilememektedir. Polimerin seyreltik çözelti halinde hazırlanması zorunluluğu nedeniyle, ^{13}C NMR spektrumu alınabilmesi için uzun süre gerekmektedir. Bu nedenle yapı aydınlatılması için ^{13}C -NMR yöntemi ile daha detaylı çalışmaya gidilememiştir. Yalnız ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen en önemli bilgi; metilenfosfonik aside ait, metilen karbonlarının varolduklarının tespit edilmiş olması dolayısıyla Mannich reaksiyonun gerçekleştirildiğinin anlaşılmasıdır.

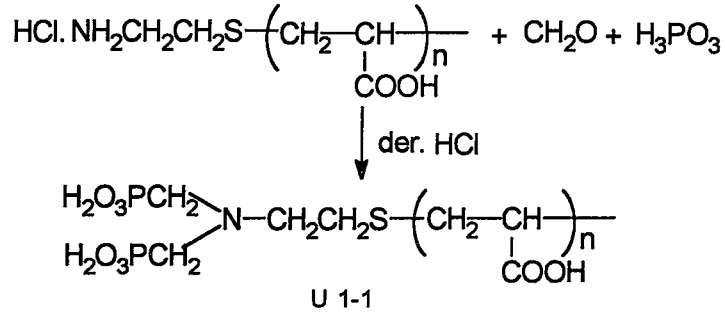
5.2. Organofosfonik Asit Uç gruplu Poliakrilik Asit Eldesi

Hem poliakrilik asitin mol ağırlığını düşürmek, hem de amino uç grubu elde etmek, yani düşük molekül ağırlıklı amino uç gruplu poliakrilik asit elde etmek amacıyla 2-amino etantiol hidroklorür, zincir transfer bileşiği olarak kullanılmıştır. Akrilik monomerler için literatürden bulunan 2-amino etantiol hidroklorürün transfer sabiti $C_s=0.5$ alınarak; molekül ağırlığını yaklaşık 5000'e düşürmek için uygun 2-amino etantiol/akrilik asit oranı $[S]/[M]$ hesaplanmış ve bu şartlarda polimerleşme yapılmıştır [60]. Elde edilen polimer sıvı olduğu için mikroanalizi gerçekleştirilememiştir. Fakat molekül ağırlığının 5.000 den küçük olacağı ileri sürülebilir. Reaksiyon aşağıdaki gibi yürür. Görüldüğü gibi, bu yöntemle zincir ucunda amino grubu içeren düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit elde edilir.



U 1

Daha önce bahsettiğimiz gibi polivinilamin kopolimerlerine uygulanan Mannich reaksiyonu, zincir ucunda amin grubu bulunan düşük molekül ağırlıklı bu poliakrilik asite uygulanır. Bunun için saflaştırılmış amino uç gruplu poliakrilik asit uygun reaktiflerle karıştırılarak Mannich reaksiyona sokulur.



Uç grupta metilen fosfonik asit gruplarının olduğu polimerin FTIR, NMR gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanarak tespit edilmiştir.

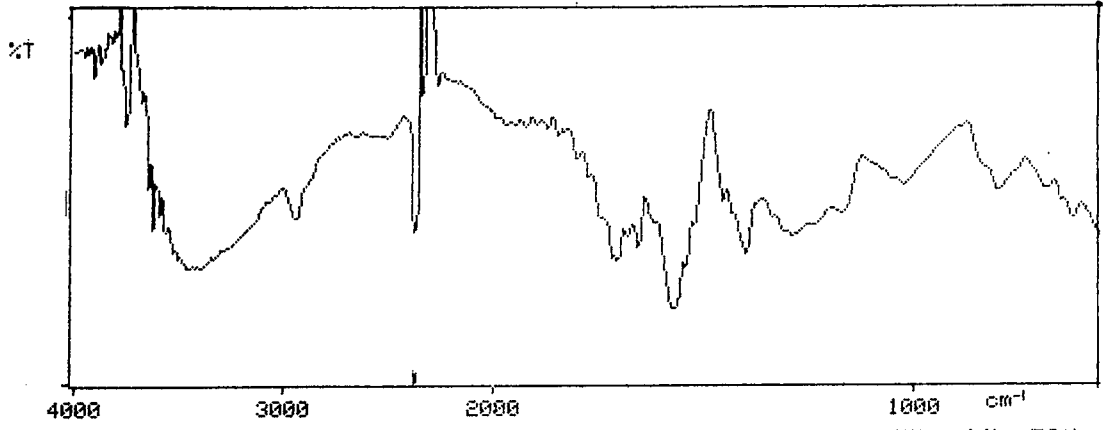
Zincir ucunda 2-aminoetantiol grubu bulunan düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asitle ilgili mikroanaliz sonuçları Tablo 5.7’de görülmektedir. Bu polimerin Mannich reaksiyon ürünü (U1-1) çok kıvamlı olduğu için mikroanaliz yapılamamıştır. Tablodan görüldüğü deneysel ve teorik, karbon, azot değerlerinde önemli sapmalar mevcuttur. Fakat bu değerlerden yararlanarak polimere azotun bağlandığını ileri sürmek mümkündür.

Tablo 5.7. Amin uç gruplu düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit ile ilgili mikroanaliz sonuçları.

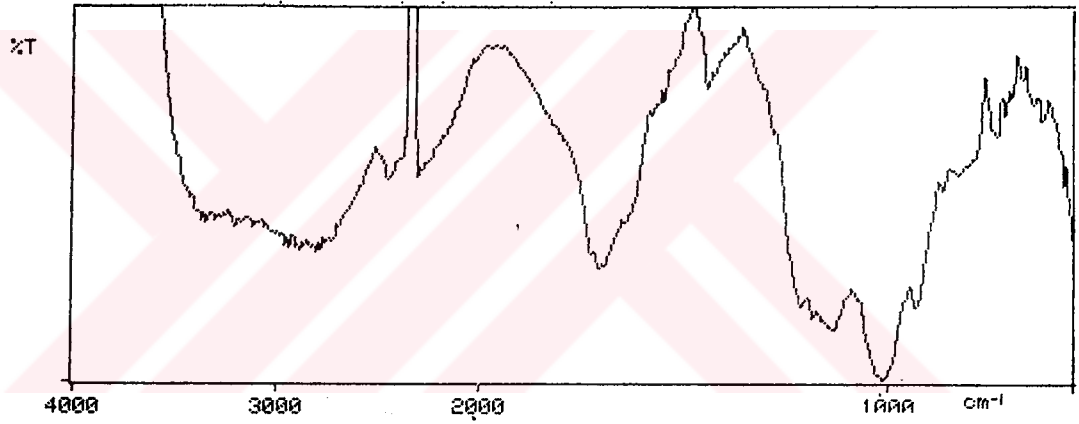
Kod	C (%)		H (%)		N (%)	
	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
U1	49.6	34.6	5.5	5.13	0.13	0.19

Spektroskopik Özellikler

Zincir ucunda 2-aminoetantiol grubu bulunan poliakrilik asitin (U-1) FTIR spektrumunu Şekil 5.24’de görülmektedir. Bu polimerin Mannich reaksiyonu sonunda elde edilen ürünün (U1-1) FTIR spektrumu ise Şekil 5.25’de görülmektedir. Mannich reaksiyonu sonunda 1708 cm^{-1} ’deki pik belirginleşmekte, ayrıca 1200 cm^{-1} ve 950 cm^{-1}



Şekil 5.24. 2-aminoetantiol uç gruplu düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asidin (U1) FTIR spektrumu.



Şekil 5.25. 2-aminoetantiol uç gruplu düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asidin (U1), Mannich reaksiyon ürününün FTIR spektrumu (U1-1).

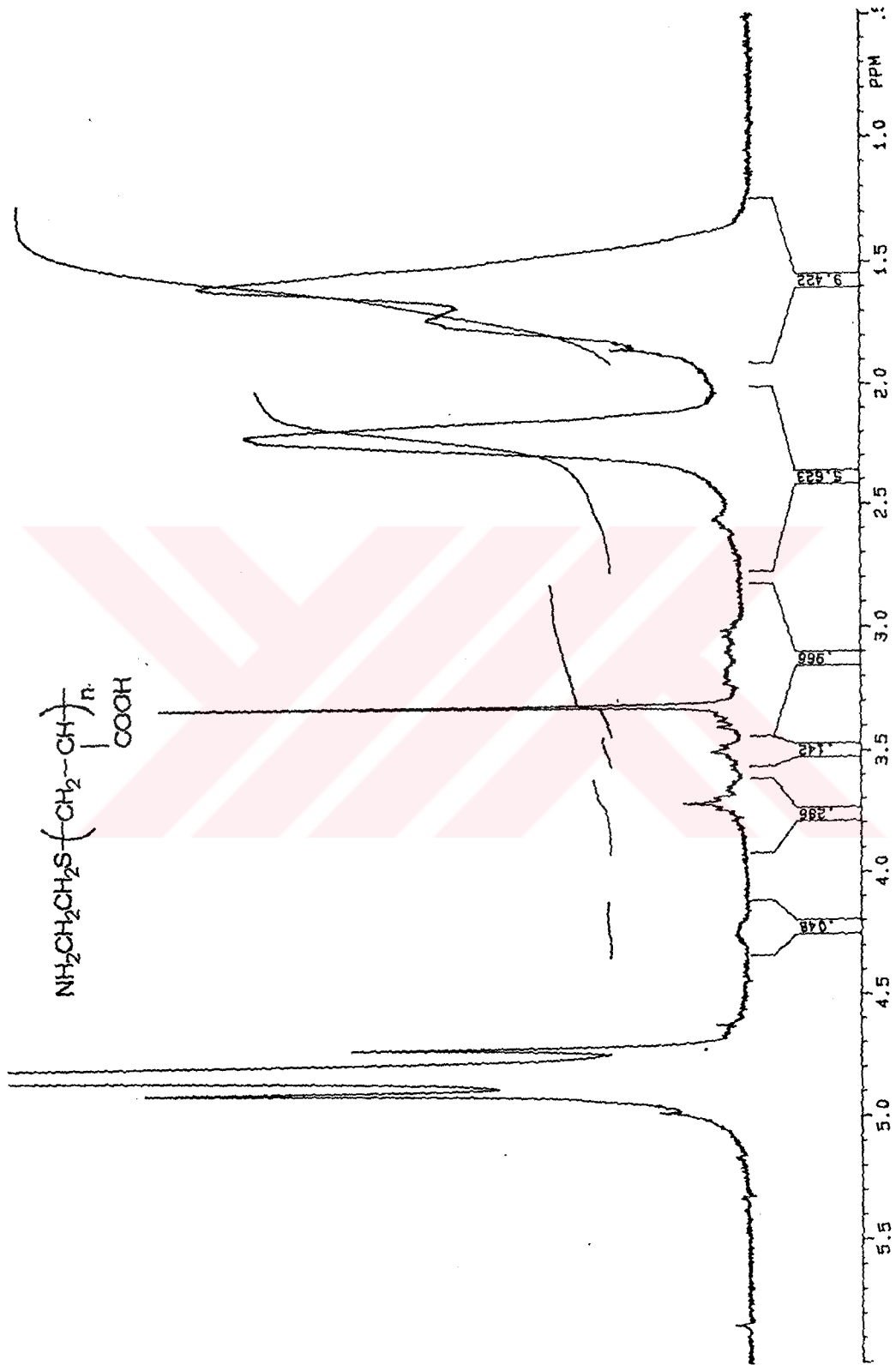
arasındaki piklerde de belirgin değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Özellikle 938 cm^{-1} deki pikin ortaya çıkması organofosfor yapısının oluştuğunu desteklemektedir.

Ticari poliakrilik asitin FTIR spektrumu ile, metilen fosfonik asit grubu içeren Mannich reaksiyon ürününün (U1-1) FTIR spektrumu (Şekil 5.25) ile karşılaştırıldığında da özellikle 1000 cm^{-1} civarında belirgin farklılıklar görülmektedir.

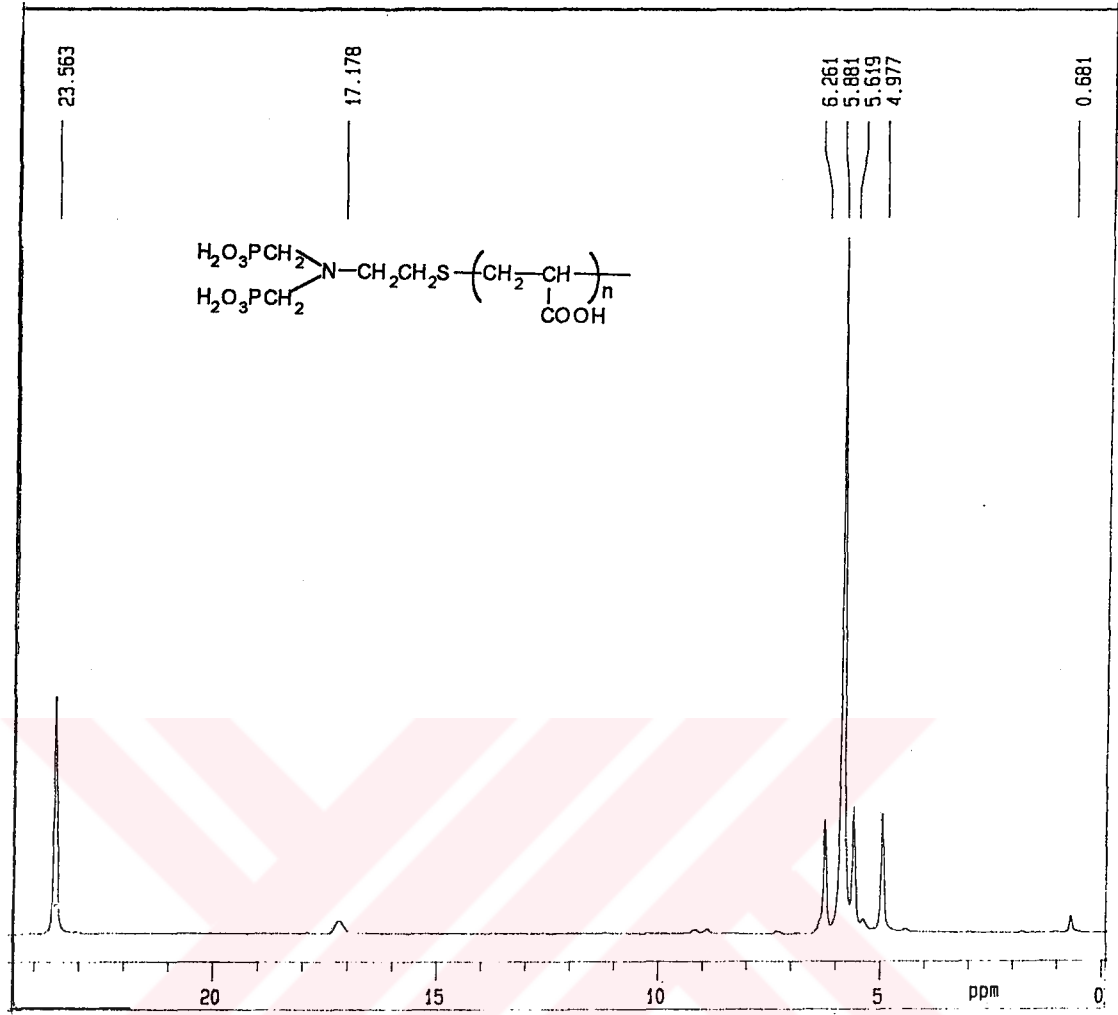
2-aminoetantiol uç gruplu poliakrilik asidin ^1H NMR'ı incelendiğinde $1.3\text{--}1.9\text{ ppm}$ arasında $-\text{CH}_2$ protonlarına ait geniş bir pik ve 2.1 ve 2.4 ppm arasında $-\text{CH}$ protonlarına ait 2. bir geniş pik görülmektedir (Şekil 5.26). Bunların integrasyon oranları da yaklaşık $2:1$ 'dir. Ayrıca $3.0\text{--}4.0\text{ ppm}$ arasında çeşitli küçük pikler mevcuttur. Bunlar sırasıyla 3.3 ppm 'de keskin bir pik, 3.5 ppm 'de küçük bir dublet ve 3.7 ppm civarında küçük bir triplet olarak görülmektedir. Bu pikler muhtemelen zincir ucundaki 2-aminoetantiolden gelmektedir. Azot atomuna bağlı protonlar asitli D_2O 'da döteryum exchange uğradıkları için görülmemektedir.

Bu polimere Mannich reaksiyonu uygulandığı zaman oluşan ürünün (U1-1) ^1H -NMR'ı incelendiğinde; $-\text{CH}_2$ pikleri $1.2\text{--}1.7\text{ ppm}$ arasında; $-\text{CH}$ pikleri $1.8\text{--}2.2\text{ ppm}$ arasında görülmektedir (Şekil 5.27). Bunun dışında $2.8\text{--}4.0\text{ ppm}$ arasında çeşitli pikler belirmektedir. $2.8\text{--}4.0\text{ ppm}$ arasındaki bu pikler incelendiğinde (Şekil 5.26) ve (Şekil 5.27) 3.9 ppm deki farklı aminometilen fosfonik asit grubundan ileri gelmektedir. Bu metilen grubunun integrasyon değerleri akrilik asit grubundan gelen $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ piklerine ait integrasyon oranlarıyla mukayese edildiğinde molekül ağırlığının 3.000 civarında olduğu ortaya çıkar. Diğer pikler D_2O 'dan gelen safsızlıklardır.

Ürünün ^{31}P NMR incelendiğinde; 23.5 ppm 'de tek pik, $5\text{--}6\text{ ppm}$ civarında ise çoklu pikler görülmektedir. Ayrıca 17 ppm , 9.0 ppm ve 0.7 ppm 'de küçük pikler görülmektedir (Şekil 5.28).



Şekil 5.26. 2-aminoetanol uç gruplu poliakrilik asidin (UI) ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.28. U1-1'in ³¹P NMR spektrumu.

5.3. Amino Metilen Fosfonik Asit Grupları İçeren Düşük Molekül Ağırlıklı Poliakrilik Asitlerin, Kazantaşı Oluşumunu Engellemesi

Yapısında organofosfonik asit uç grupları içeren yüksek molekül ağırlıklı poliakrilik asidin, kazantaşı engelleme özellikleri, poliakrilik aside göre bir üstünlüğünün olmaması nedeniyle (Tablo 4.6) düşük molekül ağırlıklı organofosfonik asit grupları içeren poliakrilik asit sentezlenmiştir. Bu polimerler ticari olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit ve organofosfonik asit karışımlarından oluşan ürünlerle, aktif madde üzerinden taş oluşumunu engelleme (inhibisyon) özellikleri mukayese edilmiştir (Tablo 5.8).

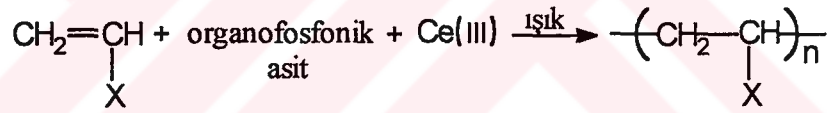
Aşağıdaki tablodan anlaşıldığı gibi ; aminometilen fosfonik asit uç gruplu poliakrilik asit, düşük konsantrasyonlarda ATMP gibi davranmakta; yüksek konsantrasyonlarda beklenildiği gibi, ticari poliakrilik asitden çok daha etkili sonuç vermektedir. Organofosfonik asit yan gruplu poliakrilik asit ise; ATMP gibi davranmakta veya daha iyi etki göstermekte; yüksek konsantrasyonlarda ticari poliakrilik asitden 3-4 kat daha etkin görülmektedir. Görüldüğü gibi kopolimerdeki aminometilen fosfonik asit yan grup artan miktarının ; bu polimerden 2 ppm kullanıldığı takdirde , taş engelleme özelliğine önemli bir etkisinin olduğu görülmektedir. Düşük miktarlarda (2ppm) polimer kullanılmasının zorunlu olduğu durumlarda, yüksek oranda aminometilen fosfonik asit içeren kopolimer bu amaç için ideal bir polimerdir. Çünkü, ticari poliakrilik asit 2ppm de hiç inhibisyon etkisi göstermemektedir. Diğer yandan bu polimerin organofosfonik asit bileşiği olan ATMP yerine de kullanılabileceği ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla kopolimer hazırlanışında akrilamid miktarının düşük alınması (~%16) ve buradan ilgili kopolimerin üretimi; taş oluşumunu engelleyen bir polimerin kullanım amacı için yeterli olacağı sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.8. Organofosfonik asit grupları içeren düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asitlerin kazantaşı oluşumunu engellemesi.

Kod	Ürün	Konsantrasyon (ppm)	Relatif İnhibisyon (%)
U1-1	Aminometilen fosfonik asit uç gruplu poliakrilik asit	2	23
		8	64
A1-2	Aminometilen fosfonik asit yan gruplu poliakrilik asit kopolimeri (50:50)	2	41
		5	80
		7	96
		8	100
A2-2	Aminometilen fosfonik asit yan gruplu poliakrilik asit kopolimeri (15:85)	2	23
		5	58
		7	93
		8	100
A3-2	Aminometilen fosfonik asit yan gruplu poliakrilik asit kopolimeri (8:92)	2	30
		5	56
		7	91
		8	100
	Ticari Poliakrilik asit (Mn= 2500)	2	0
		8	35
	ATMP	2	23
		8	100

BÖLÜM 6. ORGANOFOSFONİK ASİT CE(III) SİSTEMİYLE FOTOPOLİMERLEŞME

Ce(IV)-organofosfonik asit redoks polimerleşmesinde polimer oluştuktan sonra süzülen çözelti güneş ışığına bırakıldığı zaman polimerleşmenin devam ettiği gözlenmiştir. Daha sonra süzüntü iki parçaya ayrılarak paralel denemeler yapılmış, bir kısmı ışık altında, bir kısmı karanlıkta bırakılmıştır. Işık etkisi altında kalan karışımda polimer elde edilirken, karanlıktaki çözeltide hiçbir polimer elde edilememiştir. Daha sonra organofosfor bileşiği-Ce(III) tuzu karışımıyla bu deneyler tekrarlanmış ve ancak ışığın etkisiyle polimerleşmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir [108].



Yapılan incelemelerde; Ce(III)-organofosfor bileşiği ve ışık üçlüsünün aynı anda mevcut olması polimerleşmeyi gerçekleştirmekte, Ce(III), organofosfor bileşiği ve ışık üçlüsünden birisinin eksikliğinde polimerleşme gerçekleşmemektedir. Halbuki daha önce yapılan bir çalışmada Ce(III) ile ışık etkisi altında polimerleşmenin gerçekleştirildiği bildirilmiştir [109]. O çalışmada yüksek enerjili (1200 W) bir UV ışık kaynağı kullanılmıştır ve ileri sürülen mekanizmalarda H₂ gazının açığa çıktığı belirtilmiştir. Yaptığımız çalışmada ise Ce(III) ve ışık kaynağı olduğunda; fakat organofosfonik asit bileşiği bulunmadığında polimerleşme gerçekleşmemiştir. Bu farklılık muhtemelen, ışık kaynağı şiddetindeki ve diğer reaksiyon koşullarındaki farklılıklardan meydana gelmektedir. Bu sonuçlardan organofosfor bileşiği ile Ce(III) bileşiğinin oluşturduğu kompleksin uyarılmasıyla başlatıcı radikallerin ortaya çıktığı

söylenbilir. UV spektrofotometresi ile 200-800 nm dalga boylarında Ce(III) ve ATMP arasındaki kompleks incelenmiş, 10^{-5} mol/l konsantrasyonlarda dahi bulanıklık meydana gelmesi nedeniyle, oluşan yapı hakkında güvenilir bir bilgi elde edilememiştir. Bu nedenle bu sistemin etki mekanizması çalışılmamıştır. Aynı bir çalışma olarak ele alınmasının daha uygun olduğu düşünülmüştür. Bunun yerine bu sistemden yararlanarak hangi monomerleri polimerleştirebileceğimiz, elde ettiğimiz polimerin molekül ağırlıklarının neler olabileceği araştırılmıştır.

Işık kaynağı olarak güneş ışığının dışında belli ışık kaynakları denenmiştir. Bu amaçla UV ışık kaynağı (356 nm) kullanılmış ve yüksek verimle polimerleşme gerçekleşmiştir. Ayrıca güneş ışığının çözeltiye gelinceye kadar hem balondaki cam, hem de penceredeki camdan geçmesi zorunluluğu gözönüne alınırsa, UV bölgesi ve görünür bölgedeki dalga boylarında ışık kaynağı polimerleşmeyi gerçekleştirdiği anlaşılmaktadır.

Ce(III)-organofosfonik asit bileşiği - ışık üçlüsü ile polimerleşme yapmak için değişik organofosfonik asit bileşikleri ve değişik monomerler kullanılmıştır. Bunlar sırasıyla aminotrimetilen fosfonik asit (ATMP), 1-hidroksi etiliden (1,1-difosfonik asit) (HEDP), dietilen triamin penta(metilen fosfonik asit) (DTPMPA), 2086, N,N di(metilen fosfonik asit) etanol amindir (DMPEA). Hepsinde iyi verimle polimer elde edilmiştir. Tablo 6.1 ve Tablo 6.2’de kullanılan organofosfonik asit bileşikleriyle, Ce(III) tuzu varlığında yapılan polimerleşme şartları ve polimerin özellikleri görülmektedir.

Bu polimerleşme sisteminde polimerleşme parametrelerinin etkilerini araştırmak amacıyla organofosfonik asit bileşiği ve Ce(III) tuzunun konsantrasyonları değiştirilmiştir. Tablo 6.3’de, organofosfor bileşiğinin miktarının etkisi, Tablo 6.4 ise Ce(III) tuzunun konsantrasyonunun etkisi görülmektedir.

Tablo 6.1. Organofosfonik asit bileşikleri- Ce(III) varlığında fotokimyasal polimerleşme değerleri; $[Ce(III)]=5 \times 10^{-3}$ mol/l, T:25°C, t:4 saat.

Organofosfonik asit bileşiği		Monomer		Polimer	
Cinsi	Kons. (mol/l)	Cinsi	Kons. (mol/l)	Verim (%)	Mol ağırlığı
ATMP	0.06	Akrilonitril	0.70	65	--
DTPMPA	0.06	Akrilonitril	0.70	63	464.500
2086	--	Akrilonitril	0.70	30	397.190
DMPAMA	0.07	Akrilonitril	0.70	--	--
DMPEA	0.07	Akrilonitril	0.70	35	891.250
OTMPA	0.06	Akrilonitril	0.70	19	645.650
HEDP	0.1	Akrilonitril	0.70	66	498.884
ATMP	0.07	Akrilonitril/ Vinil asetat	0.70/0.082	26	--
DTPMPA	0.06	Akrilonitril/ Vinil asetat	1.1/0.14	61	--
ATMP	0.06	Stiren	0.18	92	28.185

Tablo 6.2 Organofosfonik asit bileşikleri- Ce(III) varlığında , fotokimyasal polimerleşme yöntemiyle elde edilen suda çözünen vinil polimerler .
[Ce(III)] =5 m mol/l, T:25°C, t: 4 saat.

Organofosfonik asit		Monomer		Polimer	
Cinsi	Kons. (mol/l)	Cinsi	Kons. (mol/l)	Verim (%)	Mn
ATMP	0.06	Akrilamid	0.40	100	--
ATMP	0.06	Akrilik Asit	0.66	95	467.000
HEDP	0.1	Akrilik Asit	0.66	0	--
H ₃ PO ₃	0.39	Akrilik Asit	0.66	0	--
HEDP/ATMP	0.1/0.06	Akrilik Asit/AMPS	0.66/0.02	100	--
ATMP	0.06	Akrilik Asit/AMPS	0.66/0.02	100	--
HEDP/ATMP	0.1/0.06	Akrilik Asit/AMPS	0.47/0.07	42	--
ATMP	0.06	Akrilik Asit/AMPS	0.47/0.07	100	--
ATMP	0.06	Vinil Asetat	0.68	0	--

Tablo 6.3'den görüleceği gibi organofosfonik asit bileşiği miktarı arttıkça molekül ağırlığında belirgin bir düşme meydana gelmektedir.

HEDP bileşiğinin miktarı artınca molekül ağırlığında düşme görülmektedir. Diğer yandan Ce(III) miktarı azaldığı zaman, molekül ağırlığında büyük artışlar görülmektedir (Tablo 6.4).

Tablo 6.3. Ce(III) tuzu ile fotokimyasal polimerleşme sisteminde organofosfor bileşiği miktarının polimerleşme verimine ve molekül ağırlığına etkisi. [Akrilik Asit] = 0.66 mol/l, [Ce(III)] = 20 mmol/l, T = 25°C, t = 4 saat

Kod	Organofosfonik asit bileşiği	Konsantrasyon (mol/l)	Verim (%)	Mn*
6.1	ATMP	0.062	90	1.600.000
6.2	ATMP	0.12	90	900.000
6.3	ATMP	0.49	70	410.000
6.4	ATMP/HEDP	0.031/0.05	47	416.000
6.5	ATMP/HEDP	0.062/0.1	30	110.000*
6.6	ATMP/HEDP	0.062/0.2	100	457.000
6.7	ATMP/HEDP	0.062/0.4	100	229.000

* T = 40 °C

* η değerlerinin hesaplandığı grafikler Ek-B'de verilmiştir.

Tablo 6.4. Ce(III) tuzu konsantrasyonunun polimerleşme verimine ve mol ağırlığına etkisi. [ATMP] = 0.06 mol/l, [Akrilik asit] = 0.66 mol/l, T = 25°C, t = saat

Kod	Ce(III) (m.mol/l)	Verim (%)	Mol Ağırlığı
6.8	5	94	5.500.000
6.9	20	90	2.500.000
6.10	200	88	800.000
6.11	500	82	380.000

* η değerlerinin hesaplandığı grafikler Ek-C'de verilmiştir.

Ce(III)-organofosfonik asit-ışık sisteminin düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit sentezi için uygun olmadığı; tersine yüksek verimli, oda sıcaklığında, yüksek molekül ağırlıklı (1000000 yüksek)flokülant veya dispersant amacıyla kullanılabilecek poliakrilamid ve poliakrilik asit üretimine uygun olduğu anlaşılmaktadır. Tablo 6.2 ve Tablo 6.3’ de görülen nispeten düşük molekül ağırlıklı ; akrilik asit (AA) ve akrilik asit /2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (AA/AMPS) homopolimerleri ve kopolimerlerinin kazan taşı engelleme özellikleri test edilmiştir. Hiç birisinin inhibisyon özelliğinin olmadığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni tahmin edileceği gibi, molekül ağırlığının yüksek olmasındandır.



BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmadaki sonuçlar üç ana kısımda değerlendirilebilir. Birinci kısım, organofosfonik asit - Ce(IV) redoks sistemiyle polimerleşme çalışması, ikinci kısım, organofosfonik asit grupları içeren düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit eldesi, üçüncü kısım, organofosfonik asit - Ce(III) sistemiyle fotopolimerleşmedir.

1) Yapısında amino fosfonik asit grupları bulunan çeşitli organofosfonik asit bileşikleri-Ce(IV) redoks başlatıcı sistemiyle akrilonitril, akrilik asit, akrilamid gibi vinil monomerleri polimerleştirilmiştir. Yapısında fosfonik asit grupları bulunan ve -OH grubu içeren HEDP bileşiği ise -OH grubu üzerinden redoks reaksiyonuna girerek polimerleşmeyi gerçekleştirmektedir. Amino fosfonik asit gruplarında azot atomu oksitlenmiş olan N-oxo-N,N,N tri(metilen fosfonik asit) bileşiği kullanıldığı takdirde polimerleşme gerçekleşmemiştir. Bu sistemde elde edilen polimerin uç grubunun organofosfor olduğu ve polimerleşme parametreleri değiştirilerek organofosfor uç gruplu düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asitin elde edilmesi mümkündür. Fakat, molekül ağırlığını çok düşük değerlere (5000-10.000 gibi) çekmek olanağı olmamıştır.

2) Organofosfonik asit uç gruplu düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit zincir transfer reaksiyonlarından yararlanılarak sentezlenmiştir. Bu amaçla amin son gruplu düşük molekül ağırlıklı poliakrilik asit sentezlenmiş ve Mannich reaksiyonu uygulanarak organofosfonik asit uç grubu oluşturulmuştur.

3) Düşük molekül ağırlıklı, organofosfonik asit yan grupları içeren poliakrilik asit; yani akrilik asit- organofosfonik asit bileşik kopolimeri, poliakrilamidden

hareketle sentezlenmiştir. Poliakrilamid Hofmann degradasyonu ile akrilik asit-vinil amin kopolimerine dönüştürülmüş ve sonra amin grubu üzerine Mannich reaksiyonu uygulanarak organofosfonik asit grupları oluşturulmuştur.

4) Kazantışı oluşumu engellemesinde en etken polimer; düşük molekül ağırlıklı, yan grubunda aminometilen fosfonik asit yapısı bulunan poliakrilik asit olmuştur. Çevre etkileri açısından incelendiğinde ise fosfor içeriği az olan organofosfonik asit uç gruplu poliakrilik asitte yeterli düzeyde taş oluşumunu engellediği görülmüştür.

5) Organofosfonik asit-Ce(III) sisteminin ışık varlığında stiren, akrilonitril, akrilik asit gibi vinil monomerlerini polimerleştirdiği ortaya çıkarılmıştır. Vinil asetatın homopolimerleşmesi gerçekleşmemiştir. Bu polimerleşme sisteminde fotopolimerleşmede organofosfonik asit bileşiği ve Ce(III) konsantrasyonunun verime ve molekül ağırlığına önemli etkilerinin olduğu ortaya çıkarılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] ODIAN, G., Principles of Polymerization, 2nd Ed. John Wiley and Sons, p.201-202 (1981).
- [2] MISRA, G. S, and BAJPAI, U. D. N., Prog. Polym. Sci. Vol. 8, 79-82 (1982)
- [3] YTSUDA, W., J. Appl. Polym. Sci. 5, 104 (1961).
- [4] NAKAJIMA, A., TAKAYA, N. and HOTEN, M., Chem. Abstr. 68, 105640 (1968).
- [5] NARKIS, M. and KOHN, D.H., J. Polym. Sci. 5, 1033 (1967).
- [6] MISRA, G. S, and BAJPAI, U. D. N., Prog. Polym. Sci. Vol. 8, 83 (1982).
- [7] PEEBLES, L.H., J. Appl. Polym. Sci. 17, 113 (1973).
- [8] RIGGS, J.P. and RODRIFUEZ, F., J. Polym. Sci. A-1, 5(12), 3167 (1967).
- [9] MISRA, G. S, and BAJPAI, U. D. N., Prog. Polym. Sci. Vol. 8, 84 (1982).
- [10] CHADDHA, S.C., GHOSH, P., MUKHERJEE, A.R. and PALIT, S.R., J. Polym. Sci. A-2, 4441 (1964).
- [11] ROY, A.K., PATNAIK, S., SAMAL, R.K. and NAYAK, P.L., J. Macromol Sci. Chem. A-12(8), 1241 (1978).
- [12] HARIHARAN, S.S. and MEENAKSHI, A., Makromol Chem. 180(10), 2513 (1979).
- [13] HARIHARAN, S.S. and MEENAKSHI, A., J. Polym. Sci. Polym. Lett. 15(1), 1 (1977).
- [14] NAYAK, P.L., LENKA, S. and MISHRA, M.K., J. Appl. Polym. Sci. 25(1), 63 (1980).
- [15] NAYAK, P.L., LENKA, S. and MISHRA, M.K., J. Polym.Sci. 18(7), 2247 (1980).

- [16] SUBRAMANIAM, S.V. and SANTAPPA, M., Makromol Chem. 112, 1 (1968).
- [17] SUBRAMANIAM, S.V. and SANTAPPA, M., J. Polym. Sci. A-1 6(3), 493 (1968).
- [18] WALLACE, R.A. and YOUNG, D.G., J. Polym. Sci. A-1, 4(5), 1179 (1966).
- [19] KIMURA, S. and IMOTO, M., Chem. Abstr. 55, 14972 (1961).
- [20] MINO, G., KAIZERMAN, S. and RASMUSSEN, E., J. Am. Chem. Soc. 81, 1494 (1959).
- [21] NARITA, H., OKAMOTO, S. and MACHIDA, S., J. Polym. Sci. A-1, 8, 2725 (1970).
- [22] SAHA, S.K. and CHOUDHARY, A.K., J. Polym. Sci. A-1, 10(3), 797 (1972).
- [23] LEE, E.S., SHIN, S.H. and MAH, S., Han'guk Samyu Konghakhoechi, 24, 1 (1987) (Chem. Abstr., 107, 134722y).
- [24] RAO, K.N., SONDU, S., SETHURAN, B. and ROO, T.N., Polymer Bull. 2(1), 43 (1980).
- [25] SAJJAD, K., ANWARUDDIN, Q. and NATARAJAN, L.V., Letters to the Editor 48(4), 156-157 (1979).
- [26] MOHANTY, N., PRADHAN, B. and MOHANTAY, M.C., Eur. Polymer J. 15(8), 743 (1979).
- [27] MINO, G., KAIZERMANN, S. and RASMUSSEN, E., J. Polym. Sci. 38, 393 (1959).
- [28] FERNÁNDEZ, M.D., FERNÁNDEZ, T., FERNÁNDEZ, J.M. and GUZMAN, G.M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. Vol.22, 2733 (1984).
- [29] ROUT, A., ROUT, S.P., SING, B.C. and SANTAPPA, M., Makromol Chem. 178 (3), 639-648 (1977).
- [30] FERNÁNDEZ, M.D. and GUMAN, G.M., Brit. Polym. J. 21, 413-419 (1989).
- [31] FERNÁNDEZ, M.D. and GUZMAN, G.M., Brit. Polym. J. 22, 1-9 (1990).
- [32] PRAMANICK, D. and CHATTERTEE, A.K., J. Polym. Sci. A-1, 18, 311 (1980).

- [33] ROUT, A., ROUT, S.P., SINGH, B.C. and SANTAPPA, M., Eur. Polym. J: 13, 497-499 (1977).
- [34] SUBRAMANIAM, S.V. and SANTAPPA, M., Ibid, 112, 1 (1968).
- [35] SWAYAM, A.R., ROUT, P., MULLICK, N. and SINGH, B.C., J. Polym. Sci. A-116, 391 (1978).
- [36] MISRA, G.S. and ARYA, B.D., J. Macromol. Sci. Chem. A19(2), 253-264 (1983).
- [37] MISRA, G.S., BASSI, P.S. and ABROL, L.S., J. Macromol. Sci. Chem. A22(8), 1167-1175 (1985).
- [38] HUSSAIN, M.M. and GUPTA, A., J. Macromol. Sci. Chem. A11(72), 2177 (1977).
- [39] KATAL, A.A., KULSTHRETHA, V.K. and MAACHESSANTT, R.H., J. Polymer Sci. C-1, 403 (1963).
- [40] CONNICK, R.e, J. Chem. Soc. (Suppl2), 5235, (1949).
- [41] WIBERG, K.B. , Oxidation in Organic Chemistry, Part A, Akademic Press, New York (1965).
- [42] SMITH, G.F., Cerate Oxidimetry, G. Frederic Smith, Chemical Co., Columbus, Ohio, 1942.
- [43] SHERILL, M.S. KING, C.B. and SPOONER, R.C., J. Am. Chem. Soc. 65, 170 (1943). J. JMO and R.M. NOYES, J. Am. Chem. Soc. 97, 5422 (1975). A.M.C. AVLEY, Coord. Chem. Rev. 5, 245 (1970). HO. T.L., Synthesis 347 (1973).
- [44] HEIDT, L.J. and SMITH, M.E., J. Am. Chem. Soc. 70, 2476 (1948), ARDON, M. and STEIN, G., J. Chem. Soc. 104 (1056).
- [45] NAGORI, R.R. MAHENDRA, M. and MEHROTIA, R.N., Indian, J. Chem. 2899, 11 (1981).
- [46] HOARO, J.L., and SILVERTON, J.V., Inorg. Chem. 2, 235 (1963).
- [47] LUNDGEN, G., Rec. Trav. Chim. 75, 585 (1956).
- [48] PAULING, L., Nature of the Chemical Bond, Cernell Univ. Press. Ilhaca, New York, 1960.
- [49] PENNY, W.G. and ANDERSON, J.S., Trans-Faraday Soc. 33, 1363 (1937).

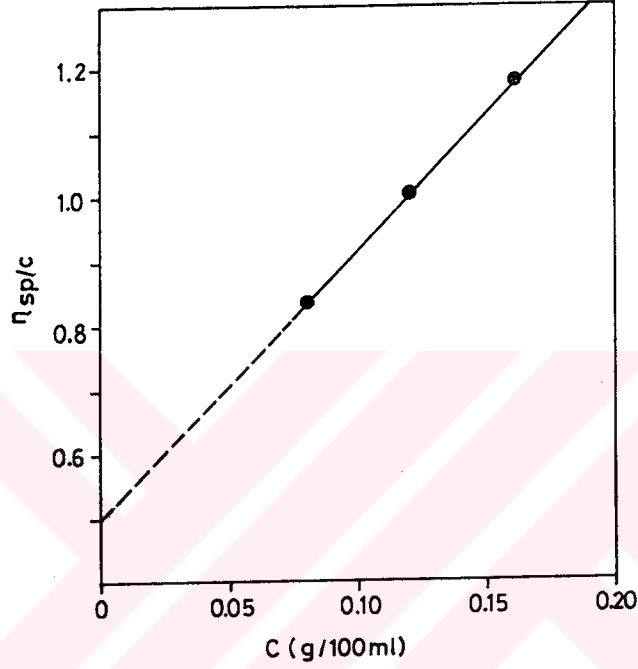
- [50] PRAMANICK, D. and SARKAR, S.K., Colloid and Polymer Sci. 254(11), 989 (1976).
- [51] MINO, G. and KAIZERMAN, S., J. Polym. Sci. 31, 242 (1958).
- [52] KIMURA, S. and IMOTO, M., Makromol Chem. 42, 140 (1960).
- [53] MISRA, G.S., DUBEY, G.P., Polymer Bull. 1(10), 671 (1979).
- [54] FANTA, C.F. and BAGLEY, E.B., in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, H.F. Mark, Ed., Wiley, New York, Supp. Vol.2, 665 (1977).
- [55] SRINIVASAN, K. S.V. and NAGARAJAN, S., J. Polym. Sci. Polym. Chem. 33, 2925-2933 (1995).
- [56] GABRIELIAN, G.A. and ROGOVIN, Z.A., Adv. Polym. Sci. 25, 100 (1977).
- [57] AKAR, A., GALIOĞLU, O., GÖÇMEN, A. and SARAÇ, A.S., J. Appl. Polym. Sci. 39, 1657-1663 (1990).
- [58] GALIOĞLU, O., AKAR, A., SARAÇ, A.S., SOYDAN, B., Angewandte Makromolekulare Chemie. 19-28, 214 (1994).
- [59] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.16, 494-498 (1992).
- [60] CHUJO, Y., KOBAYASHI, H., HAMASHITA, Y., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 27, 2007 (1989).
- [61] CHUJO, Y., SHISHINO, T., TSUKAHARA, Y., YAMASHITA, Y., Polym. J. 17, 333 (1985).
- [62] YAMASHITA, Y., CHUJO, Y., KOBAYASHI, H., KAWAKAMI, Y., Polym. Bull. 5, 361 (1981).
- [63] CHUJO, Y., TOTSUDA, T., YAMASHITA, Y., Polym. Bull. 8, 239 (1987).
- [64] ODIAN, G., Principles of Polymerization, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 235-237, (1981).
- [65] SARAÇ, A.S., BAŞAK, H., SOYDAN, A.B., AKAR, A., Die Ang. Makromol. Chem. 198, 191 (1992).
- [66] ERBİL, C., USTAMEHMETOĞLU, B., UZELLİ, G. and SARAÇ, A.S., Eur. Polym. J. 30, 149 (1994).
- [67] NOVITSKAYA, M.A. and KONKIN, A.A., Vysokomol. Soedin. 7, 1719 (1965) (Chem. Abstr. 64, 3710 g.).

- [68] SARAÇ, A.S., USTAMEHMETOĞLU, B., ERBİL, C., Polym. Bull. 32, 91 (1994).
- [69] BAYÜLKEN, S., "Oxidation of Amino acid by Cerium(IV)", Ph.D. Thesis, Istanbul Technicla University (1994).
- [70] ERBİL, C., SOYDAN, A.B., AROĞUZ, A.Z., SARAÇ, A.S., Die Ang. Makromol. Chem. 213, 55 (1993).
- [71] HSU, W., KUO, J. and CHEN, C., J. Polym. Sci. 30, 2549 (1992).
- [72] HSU, W., KUO, J. and CHEN, C., J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. 31, 3213 (1993).
- [73] HSU, W., KUO, J. and CHEN, C., J. Polym. Sci. 31, 267 (1993).
- [74] SARAÇ, A.S., ERBİL, C. and SOYDAN, A.B., J. Appl. Polym. Sci., Vol.44, 877-881 (1992).
- [75] ÖZ, N., YILMAZ, N., AKAR, A. Türkçe Konuşulan Ülkeler 4. Polymer S empozyumu (18-20 Eylül 1996).
- [76] SANDLER, S.R. and KARO, W., Polymer Syntheses, Vol.1, 370-373, Academic Press, New York and London (1974).
- [77] DOERING W. and BARTON D. H. R. International series of Monographs on Organic Chemistry Vol 6, Chapter 1 (1962) Pergamon Press.
- [78] Encylopedia of Polymer Science and Technology Vol.11, 113 (1992).
- [79] SCHICHIJO, Y., SATO, H., ISAWA, T. and UCHIDA, Y., U.S. Pat. 3, 931, 120 (Jan. 6, 1976), (to Asahi Kasei Kogyu KK).
- [80] ROCHHTZ, F. and VILESEK, H., Angew. Chem. 74(24), 970 (1962).
- [81] BERGHAUSER, G. and UHUG, F., U.S. Pat. 4, 153, 461 (May 8, 1979), (to Hoechst AG.).
- [82] BECKER, L.W., U.S. Pat. 4, 446, 028 and 4, 446, 046 (May 1984), (to Betz Laboratories Inc.).
- [83] WEIL, E.D., U.S. Pat. 3, 762, 865 (Oct. 2, 1973) and 3, 849, 409 (Nov. 19, 1974) (to Stauffar Chemical Co.).
- [84] MARK, F.H., GAYLORD, G.N. and BIKALES, M.N., Encylopedia of Polymer Science and Technology. Interscience Publishers, Vol.1, p.204-215 (1964).
- [85] PETERSON, D.H. (to Raymond Labs.), U.S. Pat. 2, 464, 281 (March 15, 1949); Chem. Abstr. 43, 3574f (1949).

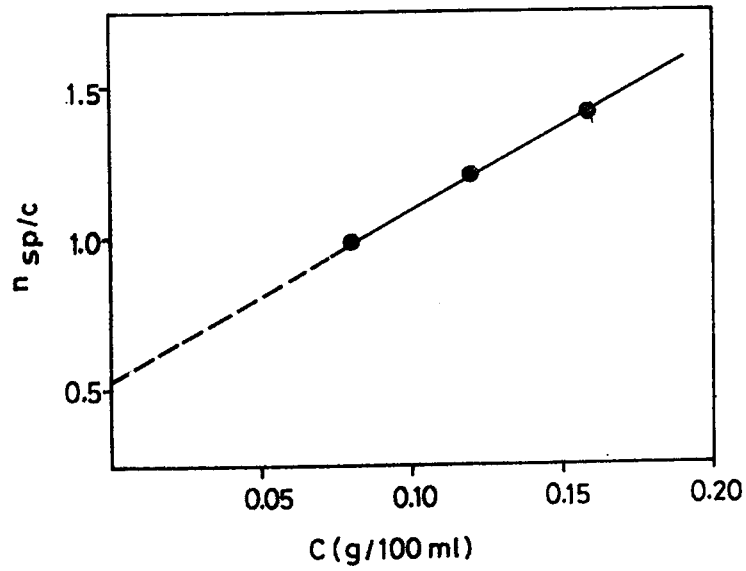
- [86] WOODBERRY, N.T. Jr. et al., *Tappi* 40, 839 (1957).
- [87] TAKAHASHI, A. and NAGASAWA, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 543 (1964).
- [88] NODA, I., TSUGE, T. and NAGASAWA, M., *J. Phys. Chem.*, 74(4), 710-719 (1970),
- [89] NAGABHUSHANAM, T. and SANTAPPA, M., *J. Polym. Sci. Part A-1*, 10, 1511-1528 (1972).
- [90] ODIAN, G., *Principles of Polymerization*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, p.208-209 (1981).
- [91] HART, R., *J. Poly. Sci.* 29, 629 (1958).
- [92] HANFORD, W.E. and STEVENSON, H.B., *U.S. Pat.* 2, 365, 340 (Dec. 19, 1944), (to E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
- [93] ACHARI, E.A., COQUERET, X., LAVIACHE-COMBIER, A., LOUCHEUX, C., *Makromol. Chem.* 194, 1879-1891 (1993).
- [94] TANAKA, H., *J. Polym. Sci. Part B* 16, 87 (1978).
- [95] BIÇAK, N., SARAÇ, A.S., KOZA, G., ATAY, T. and ŞENKAL, F., *Reactive Polymers*, 21, 135-139 (1993).
- [96] DANSON, D.J., GLESS, R.D. and WINGARD, R.E., Jr., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 17, 779 (1976).
- [97] GLESS, R.D., DAWSON, D.J. and WINGARY, R.E., *U.S. Pat.* 4, 018, 826 (Apr. 19, 1977), (to Dynapol Corp.).
- [98] HART, R., *Makromol. Chem.* 32, 51 (1959).
- [99] REYNOLDS, D.D. and KENYON, W.O., *J. Am. Chem. Soc.* 69, 911 (1947).
- [100] HERMAN, F., M. and NORMAN, G. G., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 1, 255(1964).
- [101] MOEDRITZER, K. and IRANI, R.R., *J. Org. Chem.* 31, 1603-1607 (1966).
- [102] CLELAND, R.L., STOCKMAYER, W.H., *J. Polym. Sci.* 17, 473 (1955).
- [103] VOLK, H., FRIEDRICH, R.E., "Handbook of Water-Soluble Gums and Resins", DAVIDSON (Ed.), Chap. 16, Mac Graw Hill, Inc., 1980.
- [104] BRAUN, D., CHERDON, H., KERN, W., "Techniques of Polymer Synthesis and Characterization Wiley Interscience", New York, p.56, 1972.

- [105] ÖZ, N. “Seryumla organik fonksiyonel uç gruplu polimerlerin sentezi” Yüksek lisans tezi (Şubat 1992) Ayrıca bu çalışma İtalya’ da sunulmuştur.
- ÖZ, N., AKAR, A., 2nd IUPAC-Sponsored International Symposium on Free Radical Polymerization : Kinetics and Mechanism, p.321, Italy (26-31 May, 1996).
- [106] HUMMEL, D. O., Atlas of Polymer and Plastics Analysis. Vol.1,346 (1978).
- [107] SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, C.G., MORRILL, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds 5nd Edt. John Wiley and Sons, Inc., p.123-125 (1991).
- [108] ÖZ, N., AKAR, A., International Conference on Recent Advances in Polymer Synthesis, p.54 (29 July-2 August 1996, York/UK).
- [109] MORRISH, R.G. and EDGECOMBE, F. H. C., Nature 197, 282 (1963).

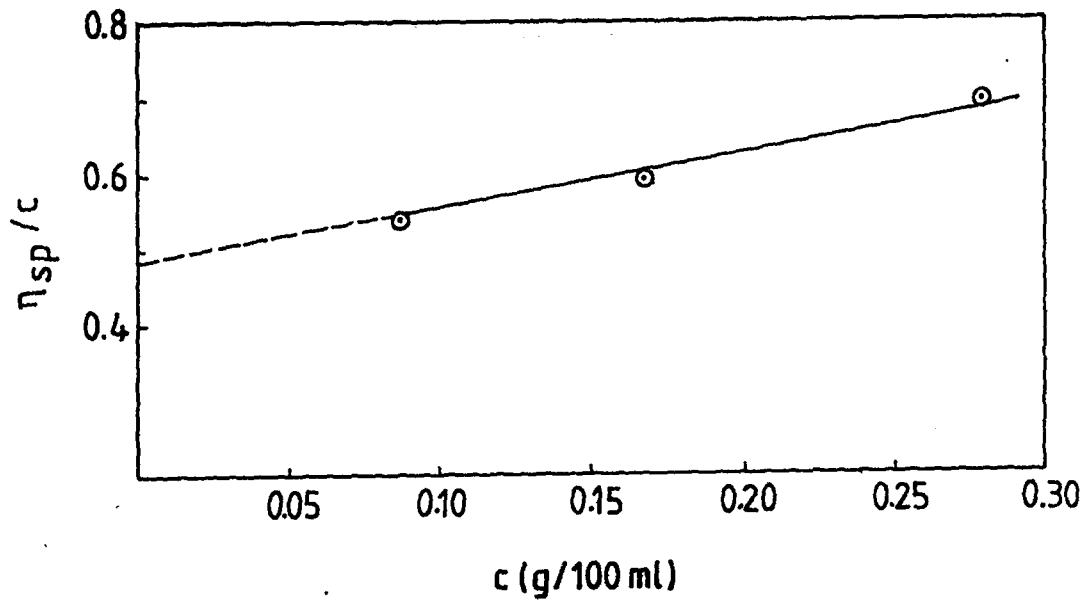
**EK-A : TABLO 4.5'DEKİ POLİMERLERİN η DEĞERLERİNİN
HESAPLANMASINA AİT GRAFİKLER**



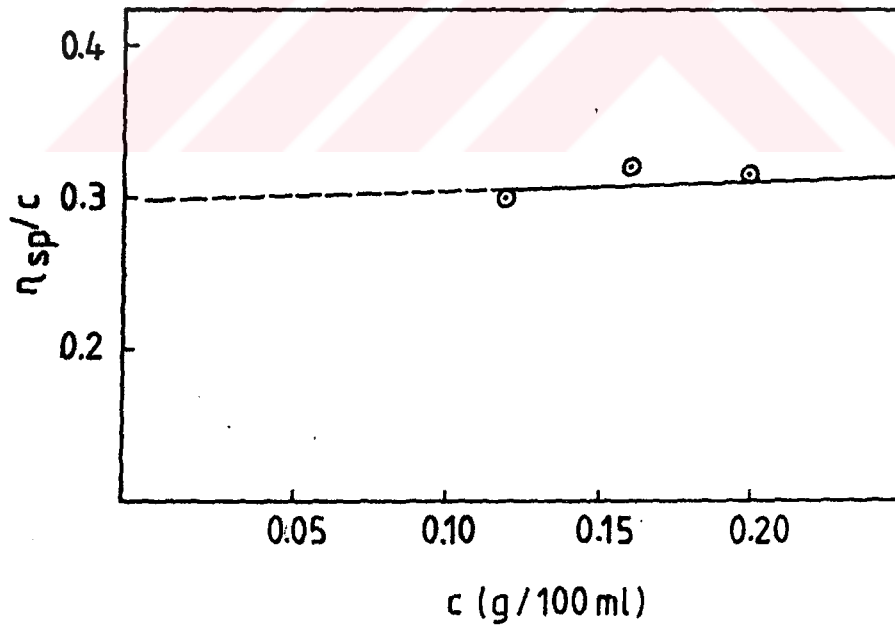
Şekil A.1 : Tablo 4.5'deki 11.1 kodlu polimerin η değerinin hesaplanmasına ait grafik.



Şekil A.2 : Tablo 4.5'deki 11.2 kodlu polimerin η değerinin hesaplanmasına ait grafik.

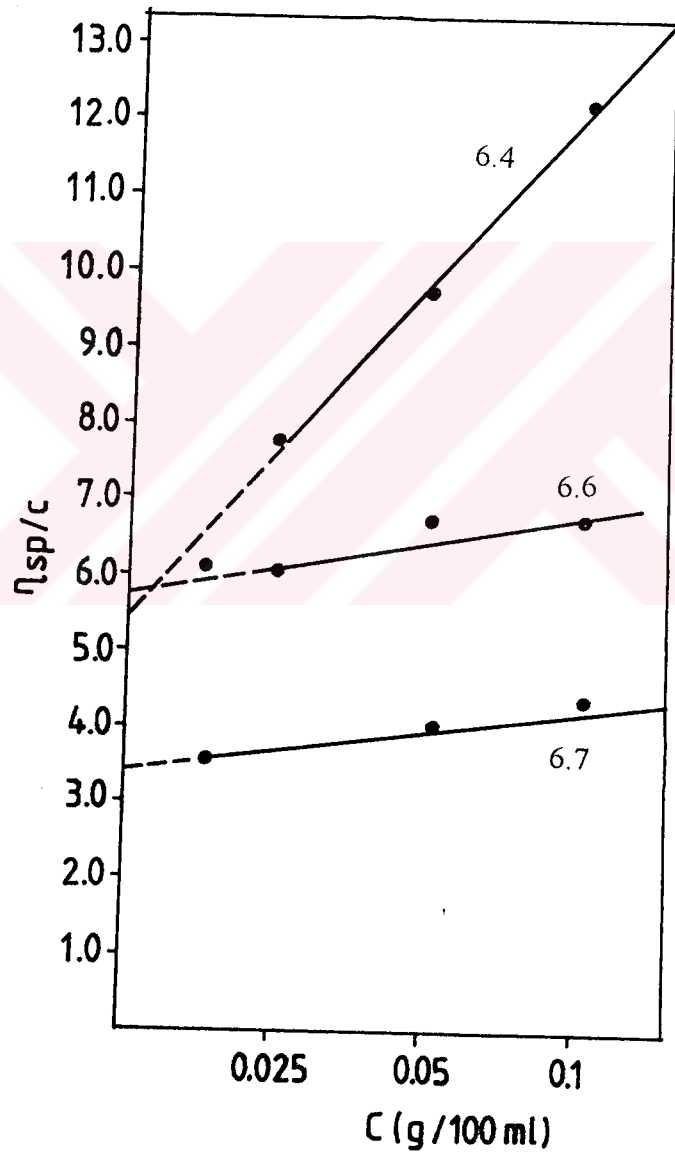


Şekil A.3 : Tablo 4.5'deki 11.3 kodlu polimerin η değerinin hesaplanmasına ait grafik

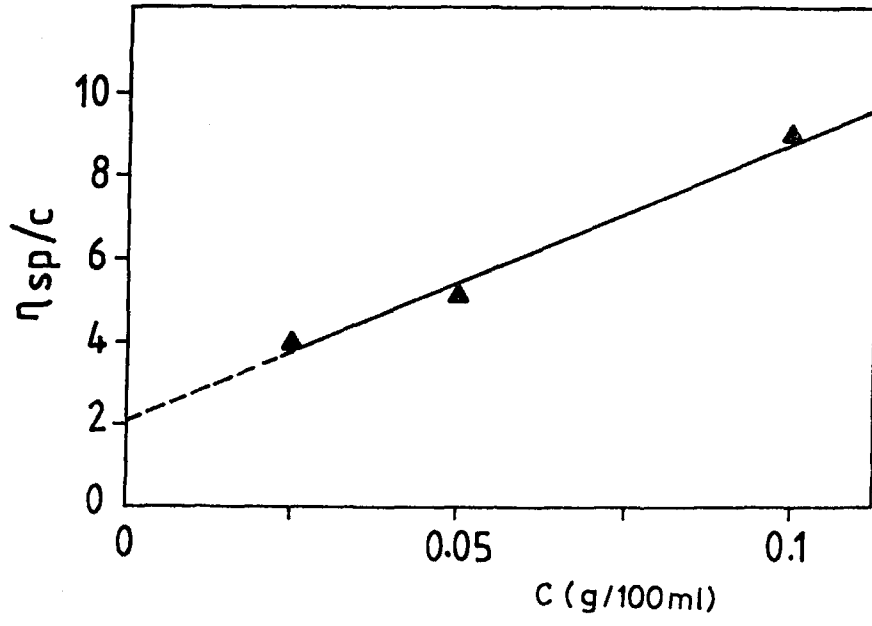


Şekil A.4 : Tablo 4.5'deki 11.4 kodlu polimerin η değerinin hesaplanmasına ait grafik

**EK-B : TABLO 6.3'DEKİ POLİMERLERİN η DEĞERLERİNİN
HESAPLANMASINA AIT GRAFİKLER**

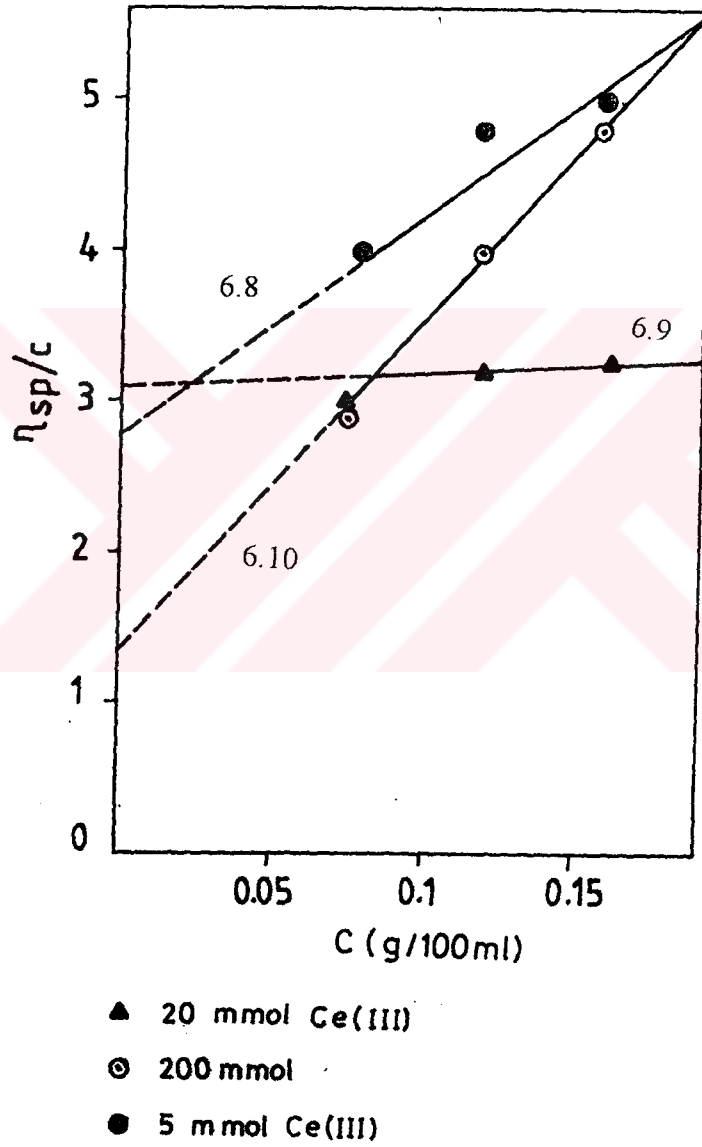


Şekil B.1 : Tablo 6.3'deki 6.4, 6.6, 6.7 kodlu polimerlerin η değerlerinin hesaplanmasına ait grafikler.

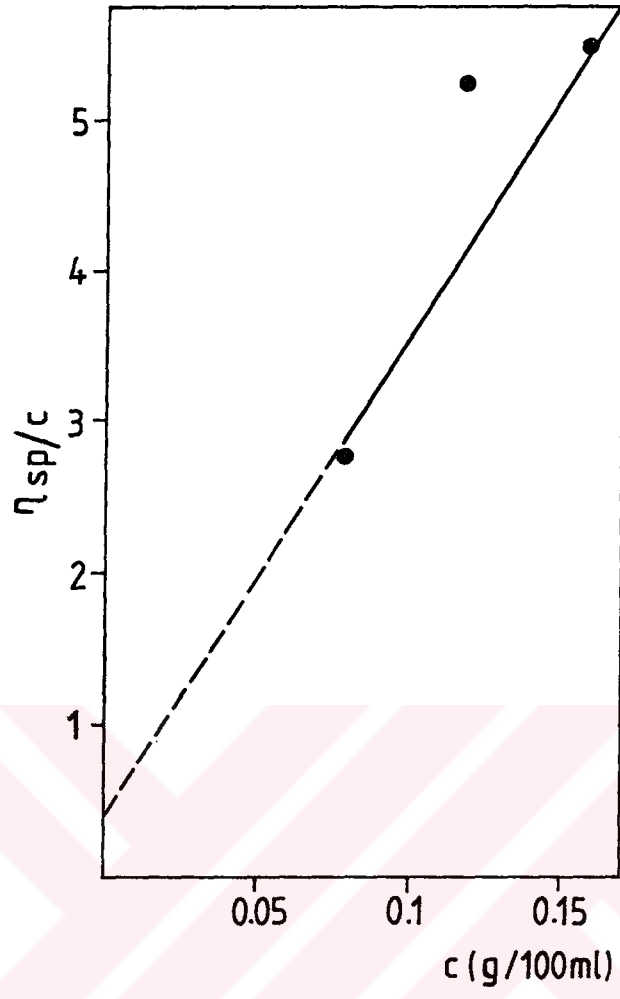


Şekil B.2 : Tablo 6.3'deki 6.5 kodlu polimerin η değerlerinin hesaplanmasına ait grafik

**EK-C : TABLO 6.4'DEKİ POLİMERLERİN η DEĞERLERİNİN
HESAPLANMASINA AIT GRAFİKLER**



Şekil C.1 : Tablo 6.4'deki 6.8, 6.9, 6.10 kodlu polimerlerin η değerlerinin hesaplanmasına ait grafikler.



Şekil C.2 : Tablo 6.4'deki 6.11 kodlu polimerin η değerlerinin hesaplanmasına ait grafik.

ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1984 yılında Üsküdar Kız Lisesi'nden mezun olduktan sonra girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimyagerlik Bölümünden 1989 yılında Bölüm ikincisi olarak mezun oldu.

1990 yılında Ekim ayında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Organik Kimya Anabilim Dalına Araştırma Görevlisi olarak girdi. İstanbul Teknik Üniversitesi'nden Bölüm birincisi olarak Şubat 1992 yılında Yüksek Kimyager ünvanını aldı. Halen aynı anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmalarını sürdürmektedir.

ÖĞRETİM ÜYESİ
1992 MART 1