

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VİNİL MONOMERLERİ İLE POLİ(DİMETİLSİLOKSAN)
KOPOLİMERLERİ SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Serap KARAGÖZ**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

**Tez Danışmanları: Doç. Dr. Nilgün KIZILCAN
Doç. Dr. Nesrin KÖKEN ÖZ**

ŞUBAT 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VİNİL MONOMERLERİ İLE POLİ(DİMETİLSİLOKSAN)
KOPOLİMERLERİ SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Serap KARAGÖZ
(509041218)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Eylül 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Kasım 2007**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nilgün KIZILCAN (İTÜ)
Eş Danışman : Doç. Dr. Nesrin KÖKEN ÖZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Seniha GÜNER (İTÜ)
Doç. Dr. Gülay ŞEREN (TÜ)**

ŞUBAT 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan çok değerli hocalarım Doç.Dr. Nilgün KIZILCAN ve Doç.Dr.Nesrin Köken ÖZ'e, deneysel çalışmalarım sırasında bilgileri ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof.Dr.Ahmet AKAR'a ve Prof.Dr.Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na, her zaman desteğini hissettiğim sevgili hocam Doç.Dr. Gülay ŞEREN'e teşekkür borç bilirim. Ayrıca FTIR ve DSC analizlerimde benden yardımlarını esirgemeyen Uzm. Barboros AKKURT'a, Araş.Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ'ye ve Uzm. Işık YAVUZ'a çok teşekkür ederim

Destekleriyle bana güç veren arkadaşlarım Nurdan CEYLAN, Elif Banu GENÇSOY ve Engin AÇIKALIN'a, her zaman, her koşulda maddi ve manevi olarak yanımda olan, bana inanan ve güvenen sevgili annem Mürvet KARAGÖZ'e, babam Adem KARAGÖZ'e bu tezin hazırlanması sırasında gösterdikleri sabır, destek ve anlayış için sonsuz teşekkür ederim.

Şubat 2010

Serap KARAGÖZ
(Kimyager & Kimya Öğretmeni)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Polimerlerin Genel Tanımı.....	3
2.2 Blok Kopolimerler	4
2.3 Polimerizasyon Sistemleri.....	4
2.4 Kondenzasyon Polimerizasyonu	6
2.5 Katılma Polimerizasyonu	7
2.6 Vinil Polimerizasyonu.....	8
2.6.1 Vinil polimerizasyonunda kullanılan metal redox başlatıcılar.....	11
2.6.2 Serik iyon sistemleri.....	13
2.7 Laboratuvarı Blok Polimerizasyon.....	13
2.8 Akrilonitril	14
2.8.1 Akrilonitrilin polimerizasyonu.....	14
2.9 Poliakrilonitrilin Yapısı ve Özellikleri.....	16
2.9.1 Poliakrilonitrilin sulu faz polimerizasyonu	17
2.9.2 Akrilonitril kopolimerleri.....	19
2.10 Polisiloksanlar	20
2.10.1 PDMS kopolimerleri	21
3. DENEYSEL KISIM.....	23
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.2. Kullanılan Teknikler ve Aletler	24
3.2.1 FTIR spektrofotometresi	24
3.2.2 DSC termogramları	24
3.2.3 SEM	24
3.2.4 NMR spektrofotometresi.....	24
3.2.5 Yüzey temas açısı ölçümü.....	24
3.2.6 Viskozite ölçümleri	25
3.2.7 Elektroliz düzeneği.....	26
3.3 PAN-PDMS Kopolimerleri Sentezi	26
3.3.1 Akrilonitril/PDMS kopolimerlerinin kimyasal redox yöntemiyle sentezi	27
3.3.2 Akrilonitril/PDMS kopolimerlerinin elektroinduced yöntemiyle sentezi.	30
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
4.1 Monohidroksil Sonlu PDMS (H-Si M 2111)–Poliakrilonitril Kopolimerleri..	34
4.2 Dihidroksil Sonlu PDMS (H-Si 2111 ve H-Si 2311) – Poliakrilonitril	
Kopolimerleri	42
4.2.1 Kimyasal Polimerizasyon.....	42

4.2.2. Elektroinduced polimerizasyon.....	47
4.3 Diamin Sonlu PDMS (A-Si 2120) – Poliakrilonitril Kopolimerleri	50
5. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	59
EKLER.....	61

KISALTMALAR

I	: Başlatıcı
M	: Monomer
R •	: Radikal
AIBN	: Azobisisobütironitril
CAN	: Seryum Amonyum Nitrat
DMF	: Dimetil Formamid
PDMS	: Polidimetilsiloksan
DH. PDMS	: Dihidroksi Sonlu Polidimetilsiloksan
DA. PDMS	: Diamin Sonlu Polidimetilsiloksan
MH. PDMS	: Monohidroksi Sonlu Polidimetilsiloksan
AN	: Akrilonitril
PAN	: Poliakrilonitril
FTIR	: Fourier Transform Infrared
¹H NMR	: Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : MH. PDMS-PAN kopolimerleri sentez verileri.....	28
Çizelge 3.2 : DH. PDMS-PAN kopolimerleri sentez verileri.....	28
Çizelge 3.3 : Elektroinduced yöntemle DH. 2111 kopolimerleri sentez verileri.....	29
Çizelge 3.4 : DA. PDMS – PAN kopolimerleri sentez verileri.....	30
Çizelge 4.1 : Ce^{+4} /monohidroksi PDMS redoks sisteminde PDMS-b-PAN sentez şartları ve sonuçlar.....	35
Çizelge 4.2 : Ce^{+4} / dihidroksi PDMS redoks sisteminde PAN-b-PDMS-b-PAN sentez şartları ve sonuçlar.....	44
Çizelge 4.3 : Elektroinduced yöntemle H-Si 2111 ile yapılan sentezlerin şartları ve sonuçlar.....	47
Çizelge 4.4 : Ce^{+4} /diamin PDMS redoks sisteminde PAN-b-PDMS-b-PAN sentez şartları ve sonuçlar.....	51

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 : Vinil polimerizasyonunda süstitüe grupların etkinlik sırası.....	8
Şekil 2.2 : Akrilonitrilin rezonans sınır yapısı.....	15
Şekil 2.3 : Akrilonitrilin seryum ile reaksiyonu	15
Şekil 3.1 : Kimyasal yöntem deney düzeneği.....	27
Şekil 3.2 : Elektroinduced yönteminin deney düzeneği.....	31
Şekil 4.1 : H-Si 2111 ve 2311, A-Si 2120 tegomerlerinin yapısı.....	33
Şekil 4.2 : H-Si M 2111 tegomerinin yapısı.....	33
Şekil 4.3 : Monohidroksi PDMS –b – PAN reaksiyon mekanizması.....	35
Şekil 4.4 : [MH.PDMS] - %verim grafiği.....	36
Şekil 4.5 : [MH.PDMS] – tg grafiği.....	37
Şekil 4.6 : [MH.PDMS] – yüzey temas açısı grafiği.....	37
Şekil 4.7 : [MH.PDMS] – molekül ağırlığı grafiği.....	38
Şekil 4.8 : [MH.PDMS] - % verim grafiği.....	38
Şekil 4.9 : [MH.PDMS] – molekül ağırlığı grafiği.....	39
Şekil 4.10 : [MH.PDMS] % verim – [CAN] grafiği.....	39
Şekil 4.11 : MH. PDMS tg – [CAN] grafiği.....	40
Şekil 4.12 : MH. PDMS molekül ağırlığı – [CAN] grafiği.....	40
Şekil 4.13 : 4 no’lu kopolimerin ¹ H NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.14 : 4 no’lu kopolimerin 1000 kat büyütülerek alınmış SEM görüntüsü.....	41
Şekil 4.15 : Kopolimer no 13’ün DSC grafiği.....	42
Şekil 4.16 : Dihidroksi PDMS –b – PAN reaksiyon mekanizması.....	43
Şekil 4.17 : Reaksiyon süresi – DH. 2311 % verim grafiği.....	45
Şekil 4.18 : Reaksiyon süresi – DH. 2311 molekül ağırlığı grafiği.....	45
Şekil 4.19 : Kopolimer no: 18.11 ‘in ¹ H NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.20 : 18.11 no’lu kopolimerin 1000 kat büyütülerek alınmış SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.21 : DH. 2111 [CAN]*10 ⁻³ - % verim grafiği.....	48
Şekil 4.22 : [DH.2111] - % verim grafiği.....	48
Şekil 4.23 : PDMS-b-AN kopolimerinin elektroinduced polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi.....	49
Şekil 4.24 : DA. PDMS-b-PAN reaksiyon mekanizması.....	50
Şekil 4.25 : [DA. PDMS] - % verim grafiği.....	51
Şekil 4.26 : [DA. PDMS] – yüzey temas açısı grafiği.....	52
Şekil 4.27 : [DA. PDMS] – molekül ağırlığı grafiği.....	52
Şekil 4.28 : [CAN] – DA. PDMS % verim grafiği.....	53
Şekil 4.29 : [CAN] – DA. PDMS yüzey temas açısı grafiği.....	53
Şekil 4.30 : 25 no’lu kopolimerin 350 kat büyütülerek alınmış SEM görüntüsü.....	54
Şekil 4.31 : Kopolimer no 25’in ¹ H NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.32 : 18 no’lu kopolimerin DSC grafiği.....	55
Şekil A.1 : 1 no’lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	62
Şekil A.2 : 2 no’lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	62

Şekil A.3	: 3 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	63
Şekil A.4	: 4 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	63
Şekil A.5	: 5 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	64
Şekil A.6	: 6 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	64
Şekil A.7	: 7 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	65
Şekil A.8	: 8 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	65
Şekil A.9	: 9 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	66
Şekil A.10	: 10 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	66
Şekil A.11	: 11 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	67
Şekil A.12	: 12 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	67
Şekil A.13	: 13 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	68
Şekil A.14	: 14 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	68
Şekil B.1	: 15 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	69
Şekil B.2	: 16 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	69
Şekil B.3	: 17* no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	70
Şekil B.4	: 17 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	70
Şekil B.5	: 18.1 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	71
Şekil B.6	: 18.2 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	71
Şekil B.7	: 18.3 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	72
Şekil B.8	: 18.4 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	72
Şekil B.9	: 18.5 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	73
Şekil B.10	: 18.6 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	73
Şekil B.11	: 18.7 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	74
Şekil B.12	: 18.8 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	74
Şekil B.13	: 18.9 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	75
Şekil B.14	: 18.10 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	75
Şekil B.15	: 18.11 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	76
Şekil B.16	: 19 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	76
Şekil B.17	: 20 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	77
Şekil C.1	: Kopolimer EI1'in FTIR spektrumu.....	78
Şekil C.2	: Kopolimer EI2'nin FTIR spektrumu.....	78
Şekil C.3	: Kopolimer EI3'ün FTIR spektrumu.....	79
Şekil C.4	: Kopolimer EI4'ün FTIR spektrumu.....	79
Şekil C.5	: Kopolimer EI5'in FTIR spektrumu.....	80
Şekil C.6	: Kopolimer EI6'nın FTIR spektrumu.....	80
Şekil D.1	: 21 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	81
Şekil D.2	: 23 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	81
Şekil D.3	: 24 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	82
Şekil D.4	: 25 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	82
Şekil D.5	: 26 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	83
Şekil D.6	: 27 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	83
Şekil D.7	: 28 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	84
Şekil D.8	: 29 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.....	84

VİNİL MONOMERLERİ İLE POLİ(DİMETİLSİLOKSAN) KOPOLİMERLERİ SENTEZİ

ÖZET

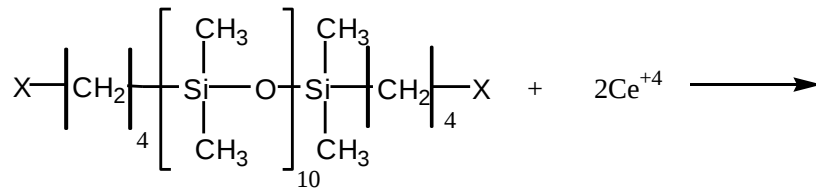
Poli(dimetil siloksan)-b-Poliakrilonitril (PDMS-b-AN) kopolimerleri, fiziksel özelliklerinden ve termoplastik elastomer özellikli olduklarından dolayı potansiyel teknolojik öneme sahiptirler ve son yıllarda çalışılmaktadır. Di-, tri-, ve multi blok siloksan içeren kopolimerler değişik sentetik metotlarla hazırlanmaktadır. Polimerizasyon sonucunda şartlara bağlı olarak multiblok veya grafit kopolimerler elde edilebilir. Bu çalışmada, Poli(dimetil siloksan)-b-Akrilonitril (PDMS-b-PAN) blok kopolimerleri seryum amonyum nitrat varlığında sulu ortamda redoks polimerizasyon yöntemi ile yöntemiyle sentezlenmiştir. Kullanılan silikon tegomerin türüne göre AB veya ABA tipi kopolimer elde edilmiştir.

Sulu, asidik çözeltide Ce(IV) tuzları indirgeyici maddelerle beraber vinil polimerizasyonu için iyi bir başlatıcıdır. Polimerizasyon mekanizması, Ce(IV) tuzu ve bir indirgeyici madde arasında kompleks oluşumunu takip eden, vinil monomerlerinin polimerizasyonunu başlatan serbest radikallerin oluşumunu içerir. Oluşan polimerler, kullanılan indirgeyici maddelerden oluşan zincir uçlarına sahip olurlar. Diğer blok kopolimerizasyon metodlarıyla karşılaştırıldığında, bu tip bir redoks polimerizasyonu oda sıcaklığında uygulanabilirlik, çözücü olarak suyun kullanılması, vinil ve kondenzasyon monomerlerinin her iki bloğunu da içeren polimerlerin elde edilmesi gibi çok sayıda avantaja sahiptir.

Sentezlenen kopolimerlerin verimleri, moleköl ağırlıkları ve karakterleri, monomer, oksidant ve silikon tegomer çeşit ve konsantrasyonlarına göre karşılaştırılmıştır.

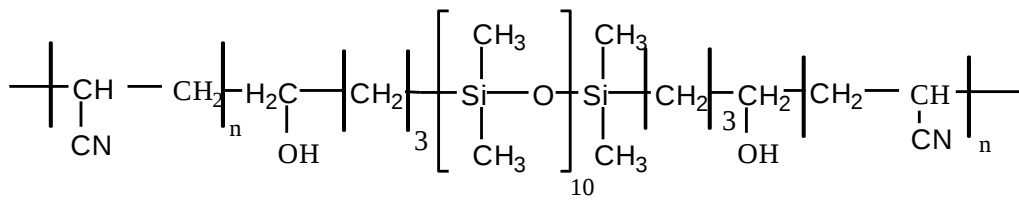
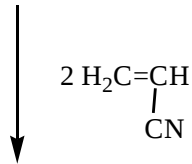
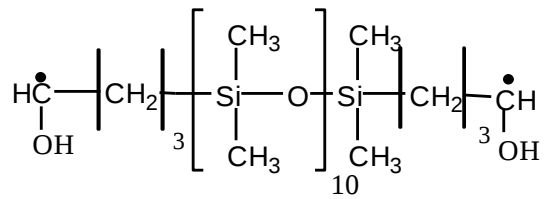
Elde edilen kopolimerlerin DSC, yüzey temas açısı, ¹H-NMR, viskozite, FTIR, SEM metodları ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Dihidroksi veya diamin sonlu PDMS-PAN kopolimeri için reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir. Ce konsantrasyonun yüksek olduğu durumlarda ABA tipi blok kopolimer sentezlenmiştir. Monohidroksi sonlu PDMS-PAN kopolimerlerinin AB tipi blok kopolimer olduğu DSC çalışmalarıyla da ortaya konmuştur.



PDMS

X: -OH Tegomer H-Si 2111



Şekil PAN-b-PDMS-b-PAN kopolimeri

THE SYNTHESIS OF POLY(DIMETHYL SILOXANE)S COPOLYMER WITH VINYL MONOMERS

SUMMARY

Poly(dimethyl siloxane)-b-Polyacrylonitrile (PDMS-b-AN) copolymers, have been recently studied for their potential technological importance as thermoplastic elastomers and for their unusual properties. Di-,tri- and multi block siloxane containing copolymers have been prepared by different synthetic methods. At the end of the polymerization we can obtain multi block or graft copolymers according to circumstances. In this study, Poly(dimethyl siloxane)-b-Acrylonitrile (PDMS-b-PAN) block copolymers synthesized with redox polymerization, in the presence of cerium ammonium nitrate, in aqueous media. Resulting copolymers are AB or ABA type, according to the kind of silicone tegomer. Ce(IV) salts in aqueous acidic solution in combination with reducing agents are well known initiators for vinyl polymerization. The polymerization mechanism involves complex formation between Ce(IV) salt and a reducing agent followed by the formation of free radicals that initiate the polymerization of vinyl monomers. The resulting polymers were suggested to have chain ends of a corresponding reducing agent moiety. Compared to other methods of block copolymerization, this type of redox polymerization possesses a number of advantages such as applicability of ambient temperature, using water as the media, and preparation of block containing both blocks of vinyl and condensation monomers.

Synthesized copolymers' yield, molecular weights and characteristics are compared according to monomer, oxidant and silicon tegomer species and concentrations.

Synthesized copolymers characterized with DSC, contact angle, $^1\text{H-NMR}$, viscosity, FTIR, SEM methods.

The reaction mechanism for dihydroxy or diamine terminated PDMS-PAN copolymers is as follows. ABA type block copolymers were synthesized when high Ce concentrations were used. We found from DSC thermograms that monohydroxy terminated PDMS-PAN copolymers are AB type block copolymers.

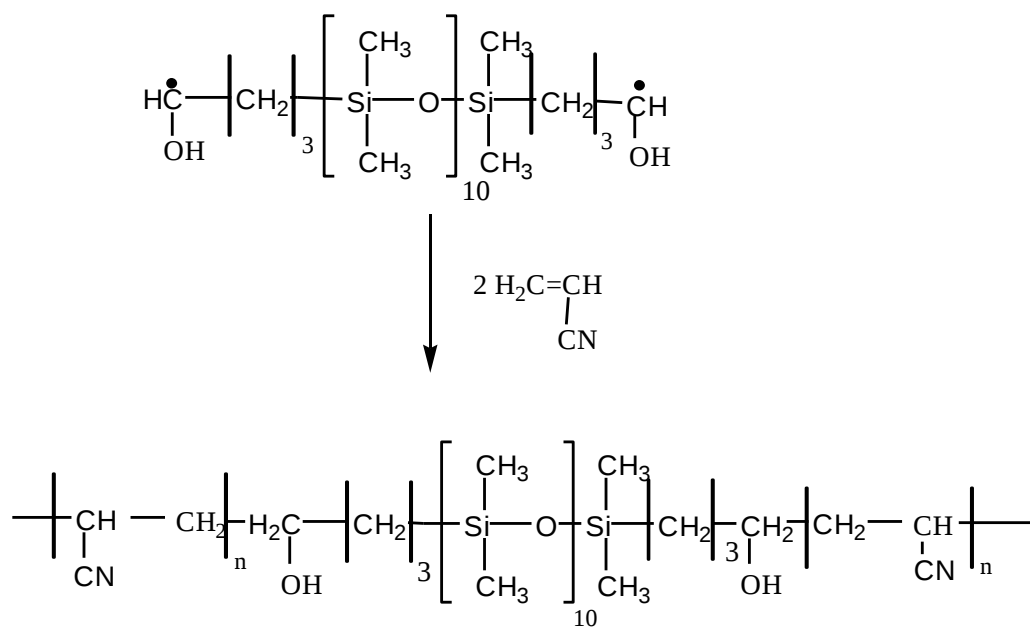
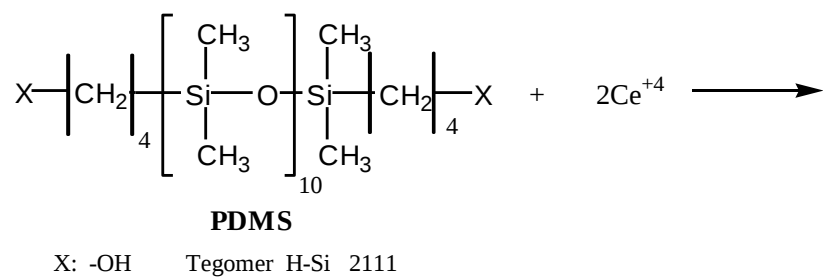


Figure PAN-b-PDMS-b-PAN copolymers

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Siloksan içeren kopolimerler, multifaz kopolimer sistemlerinin önemli türlerinden biridir. Bu kopolimerler morfolojilerine bağlı olarak, kombine edildikleri organik polimerlerin arzu edilen fiziksel özelliklerini ve siloksanların ilginç özelliklerini gösterirler. Polisiloksanlar, özellikle Polidimetilsiloksan (PDMS) oldukça düşük camsı geçiş sıcaklığına (-127°C), çok yüksek zincir esnekliğine, iyi oksidatif özelliğe, termal ve UV kararlılığına, hidrofobik özelliğe, biyolojik uyumluluğa, yüksek gaz geçirgenliğine ve düşük yüzey enerjisine sahiptir. Birçok önemli özelliklerine rağmen, bu polimerlerin birçok potansiyel uygulamaları zayıf mekanik özellikler yüzünden engellenmiştir. Bu mekanik özelliklerini geliştirmek için AB ve ABA tipi blok kopolimerlerinin kontrollü sentez yöntemleriyle elde edilmesi önemlidir. PDMS, kopolimer yapısında kauçuksu ve yumuşak grubu temsil eder.

Vinil kökü ihtiva eden monomerler (metal metakrilat, vinil klorür, akrilik asit, akrilonitril, akrilamid, akrilik esterleri) kolaylıkla katılma polimerizasyonu verebilirler. Katılma polimerizasyonu şartlara göre iyonik veya serbest radikal mekanizması üzerinden gerçekleşir.

Bu çalışmada, tek kademede, (CAN) varlığında, uygun reaksiyon şartları belirlendikten sonra, AN vinil monomeri ile (PDMS-b-PAN) kopolimerleri sulu ortamda, tek basamaklı kimyasal redoks polimerizasyon yöntemiyle ve katalitik miktarda Ce kullanılarak elektroinduced yöntemiyle sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Kimyasal yöntemle elde edilen polimerlerin fiziksel özellikleri ve blok yapılarının, farklı tip PDMS kullanılarak kopolimerlerin özellikleri araştırılmak istenmiştir. Farklı fonksiyonlu gruplara sahip PDMS lerin kullanılmasının amacı AB ve ABA tipi kopolimer elde edebilmektir. Bu polimerlerin FTIR, NMR, DSC, SEM, yüzey temas açısı ve viskozite yöntemleriyle karakterizasyonu yapılmıştır.

PDMS/AN/CAN konsantrasyonlarının oranlarına bağlı olarak farklı molekül ağırlıklarına sahip ve değişik fiziksel özelliklere sahip kopolimerler elde etmek amaçlanmıştır. Ayrıca elektroinduced sistemle hiç çalışılmamış olan PDMS/PAN

kopolimeri sentezlemek ve kimyasal yöntemle elde edilen kopolimerlerin özelliklerini de karşılaştırıp incelemek amaçlanmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1 Polimerlerin Genel Tanımı

Polimerler, büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir [1].

Polimer, bir tek çeşit monomerden oluşuyorsa homopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı birden fazla monomer birimi bulunuyorsa kopolimer olarak adlandırılır. Çeşitli kopolimerler yapılabilir. Kopolimer iki, üç yada dört çeşit monomer içeriyorsa sırasıyla biopolimer, terpolimer veya kuarter polimer de denilebilir.

Kopolimerler şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1) Ardarda (alternatif) Kopolimer $..-A-B-A-B-A-B-A-B-..$ poly (A-alt-B)
 - 2) Blok Kopolimer $..-B-A-A-A-A-A-B-B-B-B-A-..$ poly(A)-blok-poly(B)
 - 3) Rastgele Kopolimer $..-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-A-B-..$ poly(A-ran-B)
 - 4) Periyodik Kopolimer $..-A-B-B-A-B-B-A-B-B-A-B-B-A-..$ poly(A-per-B-per-B)
 - 5) Segmented Kopolimer $..-(A)_n-(B)_m-(A)_p-(B)_q-..$
 - 6) Gradient Kopolimer $..-(A)_n-B-A-A-A-A-B-A-B-B-A-A-B-B-A-(B)_m$
 - 7) Graft Kopolimer $..A-A-A-B-A-A-A-A-A-B-A-..$ poly (A)-graft-poly(B)
- $\begin{array}{c} | \\ C \\ | \\ C \\ | \end{array}$

$\begin{array}{c} | \\ C \\ | \\ C \\ | \end{array}$

Polimerleri yapısal ve fonksiyonel farklılıklarına göre de sınıflandırmak mümkündür.

- Doğal Polimerler
- Sentetik Polimerler
- Elastomerler

Doğal polimerler, moleküllerinin büyük ve yapılarının kompleks oluşu nedeniyle endüstride sentetik polimerler kadar önemli değildirler. Elastomerler kauçuk gibi hem doğal hem de sentetik materyallerdir [2].

Sentetik polimerler, 1929 yılında Carothers'ın polimerlerin oluşum mekanizmasına göre yaptığı bir bölümlenmeye göre kondenzasyon ve katılma polimerleri olarak iki bölüme ayrılırlar [1].

2.2 Blok Kopolimerler

Bir polimer segmentini farklı bir polimer zincirine eklemek yeni materyaller elde etmek açısından önemlidir. Bu tip polimerler blok veya graft kopolimerler olarak adlandırılır. Blok kopolimerler kimyasal olarak birbirinden farklı, birbirlerine uçlarından bağlı segmentlerden oluşan makromoleküllerdir. Sıra düzenleri, iki segment içeren A-B yapılarından, üç segmentli A-B-A blok kopolimerlerine, birçok segment içeren multiblok $-(AB)_n$ sistemlerine kadar değişebilir [3].

Blok kopolimerler son yıllarda artan bir öneme sahiptir. Verilen bu önem özel kimyasal yapılarının alışılmadık fiziksel özelliklere yol açmalarından dolayıdır [4]. İki veya daha fazla homopolimerin istenen özelliklerini birleştiren ürünler elde edilebildiğinden ticari potansiyele sahiptirler [5]. Blok kopolimerler yüzey aktif madde, yapıştırıcı, elyaf, termoplastik, ve termoplastik elastomer gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. Blok kopolimer sentezlenmesi amacıyla birçok yöntem geliştirilmiştir. Örneğin ‘ Yaşayan Polimerizasyon’ blok kopolimerlerin kontrollü sentezi için şık bir metottur fakat bu metot yüksek safsızlığa ihtiyaç duyar ve iyonik polimerizasyon yapabilen monomerlerle sınırlıdır. Radikal bir reaksiyonla sentezlenen blok kopolimerler reaksiyon ortamındaki safsızlıklara karşı daha az hassastır ve birçok monomere uygulanabilirliği mevcuttur [4].

2.3 Polimerizasyon Sistemleri

Blok (kütle) Polimerizasyonu: Monomerlerin doğrudan doğruya veya pek az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı az olup polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır. Radikal polimerizasyonlarda denetlenmesi oldukça güçtür. Çünkü bu tür polimerizasyonlar bir hayli ekzotermik olduğu gibi aktifleşme enerjileri de büyüktür.

Çözelti Polimerizasyonu: Polimerizasyona uğrayan monomer, reaksiyonlara katılmayan (inert) bir çözücü içinde polimerleştirilirse blok polimerizasyonun birçok sakıncaları önlenmiş olur. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. Çözücüyü zincir transferi en önemli sorundur. Ayrıca saf polimerin elde edilmesinde çözücünün arıtılması güçlükle sağlanır [5].

Süspansiyon Polimerizasyonu: Polar olmayan birçok monomerin polimerizasyonunda, sulu bir dispersiyonda yapılan polimerizasyon, blok ve çözelti polimerizasyonlarının önemli sakıncalarını önler. Monomer, sulu fazda 0.01-0.5 cm çapında damlacıklar halinde dağıtılır. Stabilizatör katılır ve mekanik karıştırma ile damlaların birleşmesi önlenir. Stabilizatör olarak jelatin, metil selüloz, PVA gibi suda çözünür organik polimerler, elektrolitler yada kaolin, magnezyum silikatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Polimerizasyon başlatıcısı monomer damlalarında çözünür. Isı denetimi oldukça kolaydır. Ancak elde edilen ürünün yıkanıp kurutulması ve katkı maddelerinden arıtılması gerekir.

Emülsiyon Polimerizasyonu: Radikal zincir polimerizasyonları için önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde suda çözünmeyen bir monomerin önce emülsiyon halinde dağılması gerekir[1]. Doymamış organik karbon bileşiklerinin polimerleştirilebildiği yöntemlerden biridir. Katılma türü polimerleşme gerçekleşir. Emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak genellikle su kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonundan farklı olarak dağılan monomer tanecikleri daha küçüktür. Ayrıca süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon organik veya monomer fazda, emülsiyon polimerizasyonunda ise sulu fazda veya su ortamında yürür. Emülsiyon polimerizasyonu için 4 temel gereklilik vardır. a) Monomer: Vinil asetat, akrilik ve metakrilik asit ve özellikle bütül ve etil akrilatları gibi organik monomerlerdir. Akrilonitril, bütadien ve stiren çok önemli monomerlerdir. Birden fazla monomerik madde kullanılarak kopolimer üretimi oldukça yaygındır. b) Dağılma ortamı: Emülsiyon polimerizasyonunu sudan başka bir ortamda gerçekleştirmek mümkündür fakat uygulanması mantıksızdır. Ucuz fiyatı ve çevresel avantajları yanında, su, polimerizasyon reaksiyonunda açığa çıkan ekzotermik ısının dağıtılması için mükemmel bir ısı banyosu oluşturur. c) Emülsiyonlaştırıcı: Yüzey aktif maddelerden sabunlara kadar geniş bir yelpazeye sahiptirler. Molekül yapılarında hidrofil ve

hidrofob gruplar içerirler. Bu maddeler monomeri çözerler, organik monomer fazı ve su fazı emülsiyonunu oluştururlar ve polimer-su emülsiyon ürününde stabilize edici rol oynarlar. d) Başlatıcı: Suda çözünen bir maddedir. Görevi, polimer moleküllerinin çoğalmasını sağlayan radikalleri oluşturmaktır. Emülsiyon polimerizasyonu radikal mekanizma üzerinden yürür. Bileşenler doğru miktarlarda, uygun bir kapta, belli bir sıcaklık aralığında iyice karıştırıldığında, dağılma ortamında monomer damlacıkları emülsiyonu oluşturur. Başlatıcı, monomer moleküllerinin polimerleşmesini sağlar. Polimerleşme tamamlandığında polimerlerin kararlı bir emülsiyonu oluşur [6].

Çökelti Polimerizasyonu: Bir polimer kendi monomerinde veya herhangi bir monomer-çözücü karışımında çözünmediğinde polimer oluşmakta iken çöker. Polimer, küçük küreler halinde ayrılırken zincirin ucunda polimere gömülü aktif bir radikal bulunursa, iki zincir ucunun sonlanma reaksiyonu verme olasılığı çok azalacağı için polimerizasyon hızı büyür. Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarına çökelti polimerizasyonu (heterojen polimerizasyon) denir [1]. Akrilonitril, redoks başlatıcı sistemleri ile sulu çözeltelerde polimerleştirilir [7]. Poliakrilonitril sulu çözeltiden ince bir toz halinde çöker (heterojen polimerizasyon). Akrilonitrilin monomere radikal transferi çok yavaştır. Bu yüzden, büyümekte olan poliakrilonitril radikalleri polimer yumağı içinde tutsak kalır. Serbest radikal içeren bu polimerler, vinil monomerleri ile ısıtılırsa, çok hızlı bir polimerleşme ile graft yada blok kopolimerler oluştururlar. Bu tür blok polimerizasyonlarla çok saf polimerler elde edilir. Çünkü, ortamda çözücü, emülsiyon veya süspansiyon yapıcı olarak katılan yabancı bir madde bulunmaz. Ancak şiddetli reaksiyonu denetleme olanağı bulunmadığı için bu yöntem endüstride pek az kullanılır [1].

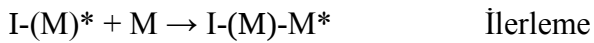
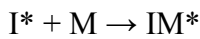
2.4 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Kondenzasyon polimerleri iki molekülün rastgele reaksiyonu sonucu oluşur. Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir. Reaksiyon sırasında çok kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Polimerizasyon sırasında molekül ağırlığı yavaşça ve sürekli artar ve yüksek molekül

ağırlıklı polimerler elde edilmesi için uzun zamana ihtiyaç duyulur. Reaksiyonun herhangi bir aşamasında, hesaplanabilir dağılımda tüm moleküler türler ortamda bulunur ve monomer reaksiyonun başında tükenir [1].

2.5 Katılma Polimerizasyonu

Doymamış monomerlerin katılma polimerleşmesi ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler, zincir büyüme mekanizması ile oluşur. Katılma polimerleri, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Zincir büyüme polimerizasyonu sırasında, makromoleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer, polimerizasyonun ilk zamanlarında oluşur ve polimerizasyon verimi yada polimere dönüşen monomer yüzdesi zamanla yavaş yavaş artar. Zincir büyüme reaksiyonlarında, zincir büyümesinin başlaması için serbest radikal başlatıcılara ihtiyaç vardır. Serbest radikaller, genel olarak, katalizör yada başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal (R^*), bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal yani monomerik radikal verir. Bu yeni aktif monomer başka bir moleküle bağlanır ve birkaç saniye gibi çok kısa süre içerisinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. Monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır. Bu büyüme, sonlanma meydana gelene kadar devam eder. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülü oluşur. Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişim göstermez. Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin 10^{-8} i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

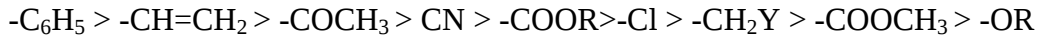


Zincir büyüme polimerleşmesinde başlatıcı her zaman zincirin sonunda yer alırken, kondenzasyon polimerizasyonunda katalize ihtiyaç vardır ve katalizör polimer zincirinin bir parçası olmaz.

2.6 Vinil Polimerizasyonu

Vinil polimerizasyonunun bir zincir mekanizması üzerinden yürüdüğü 1920 yıllarında Staudinger tarafından ortaya atılmış olmakla beraber, bu konuda yoğun çalışmalar 1935 yıllarında yapılmıştır.

Vinil monomerleri arasında bir karşılaştırma yapılırsa, etilendeki karbon atomlarından birine yapılan tam süstitüsyonun viniliden klorür ($\text{CH}_2=\text{Cl}_2$) örneğinde olduğu gibi polimerizasyonu engellemediği görülür. Ancak, 1,2-dikloroetilendeki gibi etilenin her iki karbon atomunda yapılan süstitüsyon genel olarak polimerleşmeyen bir monomer verir. Monosüstitüe etilenlerde $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$ gibi grupların polimerleşme eğilimini arttırdıkları, alkil gruplarının ise bu eğilimi düşürdüğü bilinmektedir. Süstitüe grupların etkinlik sırası Şekil 2.1’de verilmiştir.



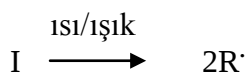
Şekil 2.1 : Vinil polimerizasyonunda süstitüe grupların etkinlik sırası

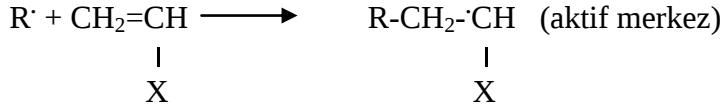
Vinil monomerleri termal yada fotokimyasal yollarla radikal üreten katalizörler, yada sodyum ile polimerleştirilebilirler. Pratikte çok kez, vinil polimerizasyonu, termal yada fotokimyasal yollarla değil radikal veya iyonik katalizörlerle başlatılır[1].

Flory (1937), vinil polimerizasyonu kinetiği üzerindeki incelemeleri ile radikal polimerizasyonunun başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarını gerektiren tipik bir zincir reaksiyonu olduğunu göstermiştir [8].

Başlama

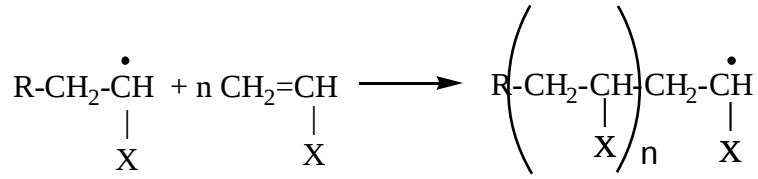
Vinil monomerlerinin bulunduğu bir ortamda bir başlatıcı (I) ısı ve ışık gibi çeşitli etkiler yardımıyla radikal kaynağını ortaya çıkarırsa; radikal, vinil monomerinin çifte bağıyla reaksiyona girer ve aktif merkez (zincir taşıyıcı) denilen yeni bir radikal oluşur.





Çoğalma

Başlama basamağında meydana gelen aktif merkezlere ortamdaki monomer moleküllerinin hızla katılması ile polimer zinciri oluşur. Böyle bir reaksiyonda polimer zincirinin oluşum süresi 10^{-2} mertebesinde dir.

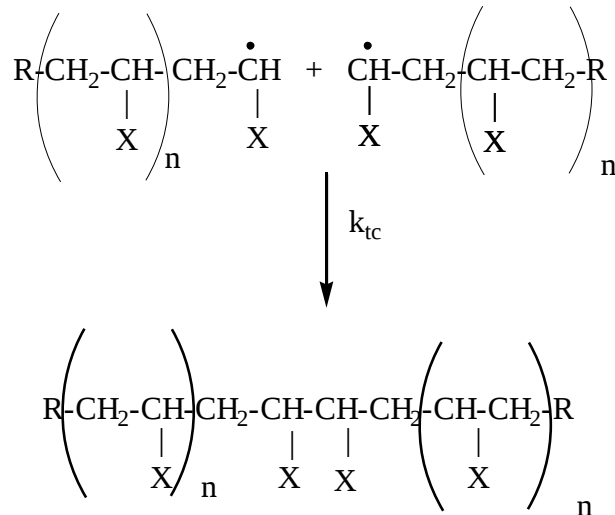


Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron-çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Ucunda radikal merkezi bulunan bu polimer zincirinin sonlanma reaksiyonları bölüşme ve birleşme olmak üzere iki türlü gerçekleşir.

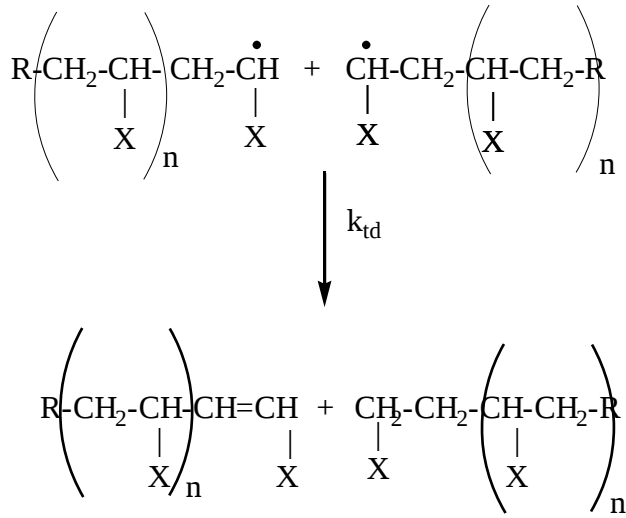
a) Birleşme ile sonlanma

İki polimer radikalın birbirine katılması şeklinde gerçekleşir.

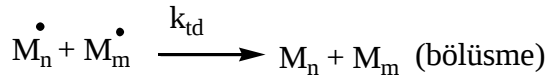
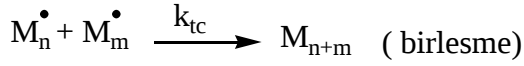


b) Bölüşme ile sonlanma (Orantısız sonlanma)

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

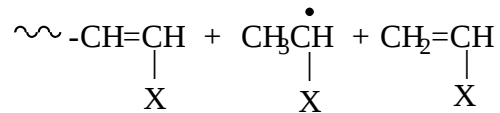
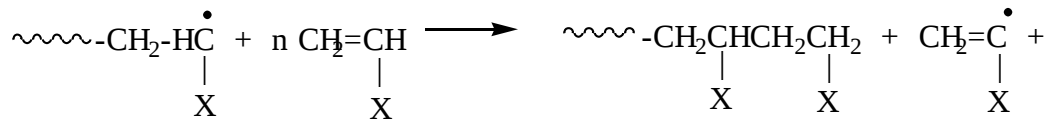


Sonlanma reaksiyonları genel olarak aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile gösterilir.



Şartlara bağlı olarak büyümekte olan polimer zincir radikali, aktifliğini sistemde bulunan bir başka moleküle aktarabilir. Ortamdaki radikallerle veya transfer bileşikleriyle reaksiyona girerek sonlanma reaksiyonu gerçekleştirebilir. Zincir transferi monomere, başlatıcıya, çözücüye ve polimere olabilir.

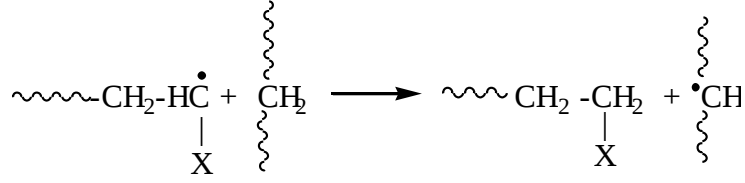
a) Monomere transfer:



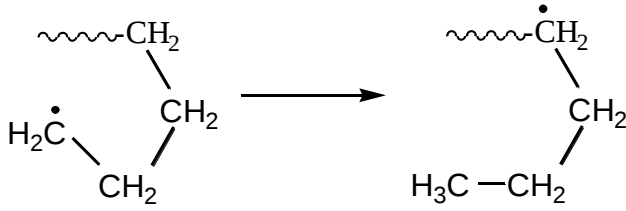
Eğer oluşan bu yeni monomer radikalleri rezonans ile kararlı hale geçerse, yeni zincir başlatamaz.

b) Polimer zincirine transfer:

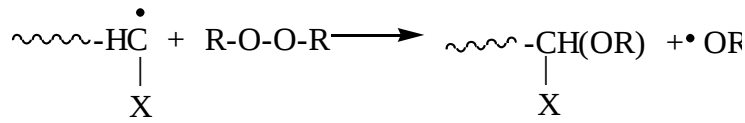
Bir zincir radikalindeki aktif merkezin bir başka polimer zincirine transferi ile bu polimer zinciri üzerinde yeni bir aktif merkezin oluşması mümkündür. Bu tür transferler zincir uzunluğunu etkilemez fakat dallanmalara neden olur.



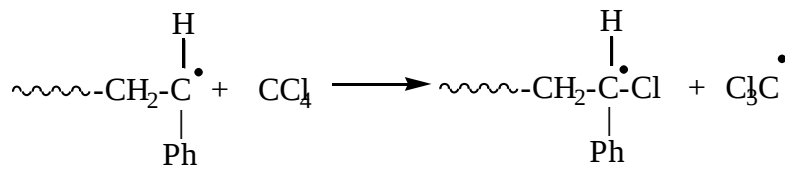
Büyümekte olan zincirin aktif ucu geriye doğru dönerek kendi zincirindeki bir atomu kapabilir ve yeni bir aktif merkez meydana getirebilir.



c) Başlatıcıya transfer:



d) Çözücüye transfer:

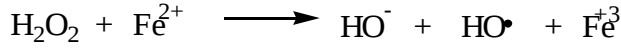


Karbontetraklorür zincir transferine yakın bir çözücüdür. Flor dışındaki halojenler de zincir transferine yatkındırlar. Hidrojen atomu da transfer olabilir [1,9].

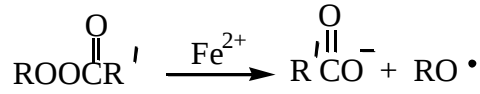
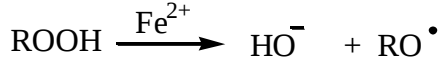
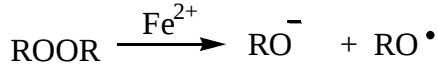
2.6.1 Vinil polimerizasyonunda kullanılan metal redox başlatıcılar

Redoks başlatıcı sistemleri genellikle reaksiyonların, oda sıcaklığında yada oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda başlatılmasında ve genellikle emülsiyon polimerizasyonunda kullanılırlar [10]

a) Bir indirgeyici ile kombinasyon halindeki peroksitler, radikallerin genel kaynağıdır. Örneğin, hidrojen peroksitin demir iyonu ile reaksiyonu:

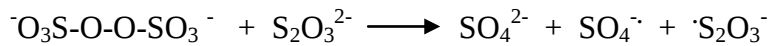
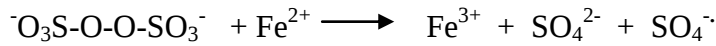


Demir iyonu ayrıca, çeşitli tiplerde organik peroksitleri de içeren bir sıra bileşiğin ayrışmasını da yönetir.



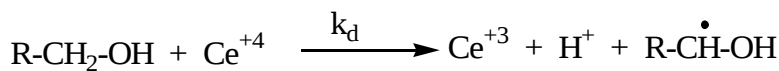
Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} ve Cu^+ birçok durumda demir iyonunun yerine kullanılabilir. Bu redoks sistemlerinin çoğu sulu sistemler veya emülsiyon sistemleridir. Redoks başlatıcısı olarak açıl peroksitlerin kullanıldığı redoks reaksiyonu indirgen olarak aminlerin kullanılmasıyla organik bir ortamda yürütülebilir. Benzoil peroksit ve bir N,N-dialkilanilin kombinasyonundan oluşan sistemin ve peroksidin basit termal hemolizinin ayrışma hızları arasındaki fark dikkat çekicidir. Peroksit ayrışması, Bakır (II) Asetilasetonat gibi geçiş metali iyon kompleksleri tarafından da hızlandırılır. Çinkoklorür, AIBN'nin metil metakrilattaki ayrışma hızını artırır. ZnCl_2 'nin ve diğer metal iyonlarının da polimerizasyon hızını arttırdığı kanıtlanmıştır.

b) Bazı inorganik indirgenin ve inorganik yükseltgenin kombinasyonu radikal polimerizasyonu başlatır. Örneğin,



Diğer redoks sistemleri, Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , ClO_3^- ve H_2O_2 gibi oksitleyicilerle kombinasyon halindeki HSO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ve $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ gibi indirgenleri içerir.

c) Organik-inorganik redoks çiftleri, polimerizasyonu genellikle organik bileşenin oksidasyonu ile başlatır. Ce^{+4} 'ün alkolü yükseltgemesi bu sistem için iyi bir örnektir. V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{3+} tarafından da bu reaksiyon gerçekleştirilebilir.



Seryum (III) tuzları renksiz ve dayanıklı, seryum (IV) tuzları ise turuncu-kırmızı renkte ve kararsızdırlar, kolaylıkla seryum (III) tuzlarına indirgenebilirler.

d) Monomer, redoks çiftinin bir bileşeni gibi davranır. Bu sistemlere, tiyosülfat+akrilamid veya metakrilik asit ve N,N-dimetilanilin+metil metakrilat'ı örnek verebiliriz [5].

2.6.2 Serik iyon sistemleri

1950'lerden beri, serik tuz, tek başına Ce^{+4} iyonu veya Ce^{+4} iyonu ve alkol, aldehit, keton, amin ve karboksilik asit içeren Ce^{+4} iyonu redoks sistemleri, vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak incelenmektedir [11-15]. Mino ve Kaizerman, sülfat ve nitrat gibi bazı serik tuzlarının alkoller, tiyoller, aldehit ve aminler gibi organik indirgeyici bileşikler varlığında çok etkili redoks sistemleri oluşturduğunu kanıtlamıştır [16]. Duke ve arkadaşları, substrat ve serik iyon arasında, bölünerek serbest radikal türlerini oluşturan bir ara kompleks oluşumunu önermişlerdir [17,18]. Serik iyonlar çeşitli organik substratları oksitler. Mekanizma radikal arahaller içerir. Bu radikaller bir monomer ile etkileştiklerinde polimerizasyon başlatabilirler. Serik iyonun alkoller, amid ve üretanlar ile reaksiyonunun, serik iyonla bir elektron transferi ve oksijen- veya azot-merkezli radikal oluşturmak için bir proton kaybı içerdiği düşünülmektedir.



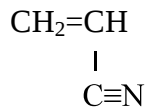
Alkollerin, polimerizasyon başlatıcısı olarak α -hidroksialkil radikalleri veren serik iyon oksidasyonları için mekanizmalar da önerilmiştir. Serik iyonlar 1,2-dioller ile hızla reaksiyona girerler [10].

2.7 Laboratuvar da Blok Polimerizasyon

Monomerin özelliklerine ve polimerizasyon koşullarına bağlı olarak en uygun deneysel yöntem seçilmelidir. Aşağıdaki noktaları göz önünde bulundurmak gerekir: (1) polimerizasyon sıcaklığında monomerin durumu, (2) başlatıcının türü, (3) ısı transferi ve sıcaklık denetiminin yeterli olup olmadığı, (4) radikal üreten başlatıcılar yada organometalik katalizörler kullanıldığında ortamın oksijenden arıtılması (oksijenin kendisi başlatıcı olarak kullanılmamış ise), (5) iyonik polimerizasyonlarda suyun arıtılması.

Polimerizasyon daima kapalı bir sistemde yapılmalıdır. Kullanacağımız sıvı monomerlerin polimerleştirilmesinde en pratik yol, toplam hacme uygun büyüklükte bir balon içindeki monomer ve başlatıcı karışımının, azot atmosferinde oksijenden arıtıldıktan sonra hamlaçla kapatılması ve istenilen sabit sıcaklık banyosunda tutulmasıdır. Polimerizasyonun ilerlemesi, dilatometreden başka viskozite, kırılma indisi, ultraviyole ve infrared absorpsiyon, dielektrik sabiti ölçmeleri ile de izlenebilir [1].

2.8 Akrilonitril

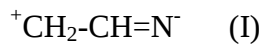


Akrilonitril –akrilik asit nitrili veya vinil siyanid- 19. yüzyılın sonlarında keşfedilmiş fakat 1930'lara yani akrilonitrilden hazırlanan bütadien-nitril kauçuğunun benzin, yağlar ve diğer birçok çözücülere karşı oldukça dayanıklı olduğu anlaşılan kadar pratik bir uygulama alanı bulamamıştır [19].

Akrilonitril, kimyasal formülündeki vinil kökü nedeniyle asidik çözeltilerde redoks başlatıcılarla katılma polimerizasyonu verir. Formülündeki vinil köküne bağlı elektron çekici substituent grupların bulunması monomer biriminin polimerizasyon hızını arttırıcı rol oynar. Çünkü bu tür substituentler, çift bağdaki elektron yoğunluğunu azaltır veya oluşan karbanyonun rezonans kararlılığını sağlar. Akrilonitril monomeri kanserojen olması sebebiyle, akrilik fiber veya plastiklerde yüksek konsantrasyonlarda bulunmamalıdır.

2.8.1 Akrilonitrilin polimerizasyonu

PAN sentezi genellikle radikal katalizörlerle ve akrilik fiber endüstrisinde özellikle redoks katalizörleriyle yürütülür [20]. Akrilonitrilin polimerizasyonu, molekülündeki çift bağ sebebiyle verdiği reaksiyonlardan biridir [21]. Azot atomunun ($\text{C}^+=\text{N}^-$) elektron ilgisi sebebiyle nitril grubu yüksek polariteye sahip olduğu için, akrilonitril molekülündeki çift bağ kuvvetle polarize olmuştur. Bu nedenle akrilonitrilin genellikle mezomerik formlarda çift bağda reaksiyona girdiği düşünülür.



Saf monomer, termal kararlılığa sahip olmasına rağmen, X-ışını, gama radyasyon, ultraviyole radyasyon gibi etkiler altında polimerleştirilmeye çok yatkındır. Akrilonitrilin polimerizasyonu, peroksitler ve diazobileşikleri gibi serbest radikal kaynağı gibi davranan bileşikler tarafından kolayca başlatılır.

Poliakrilonitrilin, serbest radikal polimerizasyonuna ek olarak bor triflorid, titanyum tetraklorid gibi bileşiklerin etkisiyle, düşük sıcaklıklarda iyonik polimerizasyon yaptığı da bilinmektedir.

Akrilonitril, homojen veya heterojen polimerizasyon yapabilir. Homojen polimerizasyon, monomer ve polimerin reaksiyon ortamında çözünür olduğu bir yöntemle gerçekleşir. DMF, bu metotta kullanılabilen çözücülere bir örnektir [21]. PAN için uygun bir çözücü bulmak uzun zaman almıştır. 1942’de Rein ve Houtz aynı tarihlerde dimetilformamidin bu amaçla kullanılabileceğini belirtmişlerdir [19]. Heterojen polimerizasyon daha çok kütle, emülsiyon veya süspansiyon polimerizasyonu ile gerçekleşir [21].

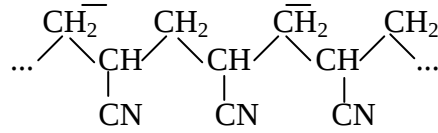
AN’in elektroinduced polimerizasyonu da Ce(IV) amonyum nitrat varlığında 1999 yılında çalışılmıştır [22]. AN’in rezonans sınır yapısı Şekil 2.2’de, seryum ile reaksiyonu Şekil 2.3’te verilmiştir.

Şekil 2.2 : Akrilonitrilin rezonans sınır yapısı

Şekil 2.3 : Akrilonitrilin seryum ile reaksiyonu

2.9 Poliakrilonitrilin Yapısı ve Özellikleri

Birkaç istisna dışında, PAN genellikle yoğunluğu 1,14-1,17 g/ml olan beyaz toz halinde bulunur. Düzensiz kristallere sahiptir. Camsı geçiş sıcaklığı 105 °C'dir. Yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Asitlere karşı dayanıklıdır. DMF gibi polar çözücülerde çözünür. Saf PAN renklendirilemez. Az miktarlarda stiren veya viniliden klorür gibi komonomerler, dokumaların ve kumaşların renklendirilmesi için PAN'e eklenir. Viniliden klorür ve vinil klorürün PAN'e eklenmesiyle yanmaya dayanıklı bir dokuma elde edilir. Akrlonitrilin polimerizasyonunun "baş-kuyruk" mekanizmasına göre yürüdüğü spektroskopik incelemeyle kanıtlanmıştır. Poliakrilonitril polimer makromolekülü aşağıdaki yapıya sahiptir.



Poliakrilonitril makromolekülleri çoğunlukla düz zincirlerden oluşur. Yüksek molekül ağırlıklı polimer fraksiyonları belli derecede dallanma özelliği gösterirler. Polimerlerin dallanma derecesi, polimerizasyon sıcaklığı ve başlatıcıların aktivitelerinin artmasıyla yükselebilir.

PAN'in X-ışını incelemelerinin yetersiz olması yapısı hakkında kesin sonuçlara varmamızı engeller. Poliakrilonitril makromoleküllerinin spiral oluşturacak şekilde büküldüğü ileri sürülmüştür.

PAN düşük kistallenme derecesine sahiptir. PAN'in ısıtmayla yumuşamaması veya erimemesi, zincirle arasında sayısız molekül içi hidrojen bağının oluşmasına sebep olan nitril grubunun polaritesiyle açıklanır. Nitril grubunun polaritesi, PAN'in düşük çözünürlüğe sahip olmasının da açıklamasıdır.

PAN'in erime noktasının 270 °C olması gerektiği teorik olarak hesaplanmıştır. Fakat 80-90 °C'ye ısıtılmasıyla sararır. Bu sıcaklığın üzerine çıkılmasıyla rengi kırmızıya döner ve 200 °C civarında "siyah orlon" denilen yüksek alev dayanıklılığına ve çok düşük çözünürlüğe sahip bir yapıya dönüşür. PAN, 100 °C'nin üzerine ısıtıldığında azot içeren heterosiklik halka oluşumuyla zinciriçi halkalaşma meydana gelebilir. Polimer, 120 °C'ye ısıtıldığında uçucu bileşikler polimerden ayrılmaya başlar. 250 °C'de bozunma gerçekleşir. Uçucu bileşiklerin AN, metakrilonitril, asetonitril, HCN ve azot olduğu kütle spektrometresi ile tayin edilmiştir [21]. PAN'in 1000 °C'ye

ısıtılması, hidrojen atomlarının ayrılmasına ve azotların çoğunun %95 karbon içeren poliaromatik bir yapı vermesine neden olur. 2800 °C civarında ısıtılmaya devam edilmesiyle yaklaşık %99'u karbon olan bir ürün meydana gelir. Bu ürünler hafif, kopmaya karşı dirençli, kimyasal olarak inert ve yarıiletken ve iletken materyal oluşturur özelliktedir [23].

PAN molekülündeki nitril grupları zincir oluşumunda yer almadıklarından, aktivitelerini korurlar. PAN'ın kimyasal stabilitesi çok yüksek değildir. Süfürik asitte çözünebilir ve diğer mineral asitler, bazlar, formik asit, anilin ve piridine karşı kararsızdır fakat organik asitler, alkoller gibi bileşiklere karşı dayanıklıdır [21].

Dünyada üretilen AN'in yarısından fazlası sentetik fiber yapımında kullanılmaktadır. ABS-SAN kopolimeri, nitril elastomer, akrilamid yapımında hammadde olarak kullanımı mevcuttur. AN fiberleri, karbon fiber yapımında, AN'in nişasta ile graft kopolimeri ise yüksek su absorbansına sahip ticari ürünlerin eldesinde kullanılır. Su tutumunu arttırmak için kumlu toprak modifikasyonu ve topraktan ağır metal tutumu da kullanım alanları arasındadır [24].

PAN'ın fiber üretiminde kullanılma olasılığını belirleyen temel özellikler polidispersite ve ortalama molekül ağırlığıdır. Molekül ağırlığı 35000 olan polimerin kullanımının fiberin bükümünde en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir. Polimerdeki düşük moleküllü fraksiyonlar arttıkça fiber kalitesinin oldukça düştüğü gözlenmiştir. PAN'ın molekül ağırlığı 10000 in altında ise, fiber oluşumu mümkün değildir [21].

2.9.1 Poliakrilonitrilin sulu faz polimerizasyonu

AN'in sulu fazdaki reaksiyonunu gerçekleştirmek için emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve suda çözünen monomerin polimerizasyonu metodları kullanılabilir. Bu metodlar, AN ve su kısmen çözünür bir sistem oluşturduğu için birbirleriyle örtüşebilir [21]. AN, benzen gibi zayıf bir çözücünde polimerleştirilirse, makroradikaller oluştukları anda çökerler. Bunlar “yaşayan polimerler” olduklarından, polimerizasyon, akrilonitril çöktükçe devam eder. Bu heterojen, çözelti polimerizasyonu çökelti polimerizasyonu olarak adlandırılır [23].

Emülsiyon polimerizasyonunda, monomerde çözünen fakat suda çözünmeyen katalizörler kullanılırken süspansiyon polimerizasyonunda bu durumun tam tersi geçerlidir.

Sentetik fiber üretiminde kullanılan PAN üretimi, redoks başlatıcı kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu veya suda çözünmüş AN'in polimerizasyonu ile yürütülür. AN'in sulu faz polimerizasyonu ile eldesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler, kullanılan redox sistemi, ortamın pH'ı, molekül ağırlığı kontrol yöntemleri ve polimerizasyon sıcaklığı ve süresi bakımından farklılık gösterirler.

Başlatıcı sistemlere örnek olarak amonyum persülfat/ sodyum metabisülfid, potasyum persülfat/sodyum hidrosülfid, amonyum metavanadat/tiyoüre, amonyum hiposülfid/tiyoglikolik asit, amonyum persülfat/askorbik asit, potasyum permanganat verilebilir.

Polimerizasyon sırasında ortamın pH'ı, reaktöre konsantre sülfürik asit eklenmesiyle, genellikle 2.0 ve 3.0 arasında tutulur. Polimerizasyon sıcaklığı 20 ve 70 °C arasında sabittir. Polimerizasyon süresi genellikle 1 ve 4 saat arasındadır. Polimer verimi başlangıç monomerinin %90-95'i kadardır. Reaksiyon sulu ortamda gerçekleştirildiğinde, polimer zincirinin büyümesi hidroksi radikalleri tarafından başlatılır.

Polimerizasyon hızı, monomer konsantrasyonunun karesiyle doğru orantılı ve başlatıcı konsantrasyonunun kare köküyle orantılıdır. Bu kinetik yaklaşım; reaksiyon oluşan polimerin yüzeyinde gerçekleştiğinde ve reaksiyonun başlangıç hızı düşük olduğunda geçerlidir.

Başlatıcı aktivitesi arttığında, reaksiyon hızı sulu fazdaki başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olarak azalır ve reaksiyon hızı ve monomer konsantrasyonu arasında bir orantı gözlenir.

Sulu ortamda sentezlenen PAN'in moleküler ağırlığı sıcaklığın artmasıyla azalır, başlatıcı aktivitesinin azaltılmasıyla artar ve ortamın pH'ı arttırıldığında azalır.

İstenilen aralıkta ortalama moleküler ağırlığı eldesini, indirgeyici ve oksitleyici bileşikler arasındaki oran belirler.. Bu oranda bir azalma, polimerin molekül ağırlığında artışa sebep olur.

Akrilonitrilin sulu faz polimerizasyonunun avantajları, polimerin molekül ağırlığının kesin olarak kontrol edilebilmesi ve reaksiyon hızındaki artıştır.[21].

2.9.2 Akrilonitril kopolimerleri

İki ayrı maddenin fiziksel karışımından yapılan ürünler, bazı durumlarda kendilerini oluşturan maddelerin saf hallerinden daha iyi özellikler taşıyabilmektedir. Tunç gibi metal alaşımları, alaşımı oluşturan saf metallere göre üstün mekaniksel özelliklere sahiptir. Bu yöntem polimerlere uygulanmak istendiğinde her zaman iyi sonuç vermez. Polimerler genelde birbirleriyle uyumlu değildirler ve fiziksel karışımlarda ayrı fazlar halinde bulunmaya eğilimlidirler. Buna karşın uyumlu olmayan iki polimerin monomerlerinin bir polimer zincirinde birlikte bulunması (kopolimer) polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir [25].

AN homopolimeri, yüksek erime noktasına, yüksek erime viskozitesine ve düşük termal kararlılığa sahip olduğundan uygulama alanı kısıtlıdır [24]. Homopoliakrilonitrilden yapılan lifler; sıcak gaz filtre sistemlerinin yapımında, gölgelik dokumalarında, polimerlerde takviye amaçlı katkı malzemesi olarak, yatlarda sızmazlığı sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Ancak PAN lifler giyinme amaçlı dokumalar için uygun değildir ve bu tür malzemelerin yapımında daha çok kopolimerleri halinde kullanılır.

Modakrilik bir lif olan akrilonitril-vinil klorür kopolimerlerinden yapılmış liflerin alevlenmeye karşı dirençleri PAN liflerinden daha yüksektir. Akrilik liflerin bileşiminde %80'den fazla akrilonitril monomeri bulunur. Modakrilik liflerin üretiminde kullanılan komonomerler genellikle vinil klorür ve viniliden klorürdür.

Bileşiminde AN monomerinin bulunduğu poli(stiren-ko-akrilonitril) (SAN) ve polibütadien –aşı-poli(stiren-ko-akrilonitril) (ABS) kopolimerleri lif halinde değil daha çok plastik amaçlı kullanıma uygundurlar.

SAN, stiren ve AN'in rastgele kopolimeridir. ABS kopolimeri, polibütadien bulunan bir ortamda stiren ve AN'in birlikte polimerleştirilmesiyle hazırlanır ve SAN aşılınmış bütadien yapısında bir kopolimer elde edilir. ABS; oldukça hafif, polistirenden daha kuvvetli ve sağlam bir polimerdir. Yapısında bulunan polar nitril grupları polimer zincirlerini sıkıca bir arada tutarak dayanıklılık, kauçuğumsu polibütadien kısım ise sağlamlık kazandırır [25].

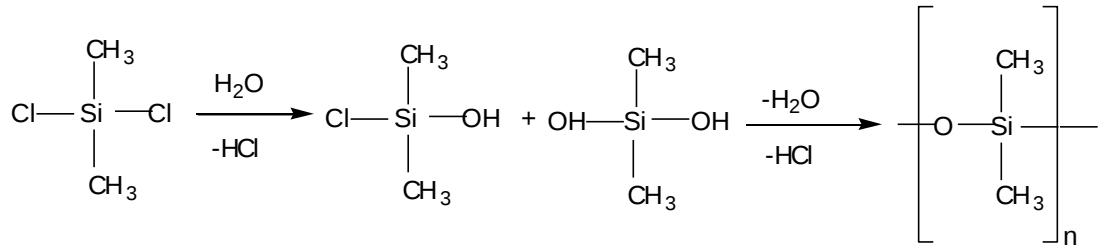
Literatürde, AN'in sulu ortamda, oksitleyici olarak Ce(IV) kullanılarak poli(etilen glikol), vinil asetat, poli(etilen teraftalat)ın depolimerizasyon ürünleri gibi

indirgeyici bileşiklerle redoks polimerizasyonu ile blok kopolimerleri elde edilmiştir [26]. AN'in ayrıca, metil selüloz ve poli(etilen glikol) gibi hidroksi gruplar içeren, suda çözünen organik indirgeyici bileşiklerle, Ce(IV) varlığında elde edilen kopolimerleri de mevcuttur [27].

2.10 Polisiloksanlar

Silikonlar olarak da adlandırılan polisiloksanlar -100'den 250 °C'ye kadar olan bir sıcaklık aralığında olağandışı özelliklere sahiptirler. -127 °C (PDMS) gibi düşük bir Tg değerine sahip olmalarından dolayı, düşük sıcaklıklarda iyi bir esnekliğe sahiptirler. Silikonlar yüksek sıcaklık, oksidasyon ve kimyasal ve biyolojik etkilere karşı çok kararlılırlar. Bahsedilen etkilere karşı kararlılıkları ve düşük Tg değerine sahip olmaları, uzun (C-C için 1.54 °A ile karşılaştırıldığında 1.64 °A'dur) Si-O bağının ve geniş (C-C-C için 109.5° ile karşılaştırıldığında 143°'dir) Si-O-Si bağ açısının bir sonucudur. Si-O bağı C-C bağından daha dayanıklıdır (~450 ve ~350 kJ/mol). Siloksanlar yüksek sıcaklık, oksidasyon, kimyasal ve biyolojik etkiler ve hava etkilerine yani aşınmaya karşı çok kararlılırlar. Aynı zamanda iyi dielektrik şiddetine ve su tutmazlığına sahiptirler. Polisiloksan akışkanlarının, reçinelerinin, ve elastomerlerinin 2001 yılında Amerika'daki üretimi yaklaşık 800 milyon paund tur. Akışkan uygulamaları hidrolik sıvıları, köpük engelleyicileri, tekstilde su tutmazlık apreleri, yüzey aktif maddeler, gres yağları ve ısıtma banyolarını içerir. Reçineler vernik, boya, kalıplama bileşikleri, elektriksel yalıtım ve yapıştırıcı olarak kullanılırlar. Elastomerler ise dolgu maddesi, yapıştırıcı, conta, boru, su hortumu, kemer yapımında, otomobillerin ateşleme kablolarında olduğu gibi elektriksel yalıtımda, ve kalıplama uygulamalarında, kumaş kaplamalarında ve çeşitli medikal uygulamalarda kullanılır. Silikon elastomerlerden, diğer organik elastomerlere göre daha iyi destek dolguları elde edilir.

Polisiloksan akışkanları ve reçineleri diklorodimetil-, diklorometilfenil- ve diklorodimetisilanlar gibi klorosilanların hidrolizinden elde edilir. Klorosilan, dehidrasyon ve dehidroklorlaşma ile birbirleriyle reaksiyona giren klorohidroksi ve dihidroksisilan (silanol) karışımını oluşturacak şekilde su ile hidroliz edilir.



Ürün, hemen hemen eşit miktarlarda siklik oligomer ve doğrusal polisiloksanların dengeli bir karışımıdır.

Polisiloksanlar, çeşitli endüstriyel alanlarda birçok uygulama alanı bulan önemli materyallerdir. Yüksek esneklik ve su geçirmezliğe, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa, iyi radyasyon direncine ve nonpolar veya düşük polariteye sahip çözücülerde çözünebilirliğe sahip olmaları özelliklerinden bazılarıdır. Bu sınıfın en yaygın kullanılan üyesi polidimetilsiloksanlardır. İstenilen özelliklere sahip polimerik materyaller hazırlamak için, silikon atomuna süstitüe olarak bağlanmış reaktif gurup içeren polisiloksanlar başlangıç bileşiği olarak kullanılır. Esnek siloksan kısımları iletken polimerlerin fiziksel özelliklerini geliştirebilir [28].

2.10.1 PDMS kopolimerleri

PDMS kopolimerleri iki grupta incelenebilirler.

Rasgele kopolimerler: Siloksanların rasgele kopolimerleri, tek tip monomerin homopolimerizasyonundan ziyade monomer karışımının kopolimerizasyonu ile hazırlanabilir.

Blok kopolimerler: Bloklarından biri yada daha fazlası polisiloksan olan blok kopolimerler; polisiloksan polimer blokları, polimer zincirindeki bloklara göre daha uzun ise iki fazlı bir sistem oluşturmaları neredeyse kesindir. Çoğunlukla, bloklardan biri sürekli bir fazda, diğer blok ise sürekli fazda ortalama çapları birkaç yüz angstrom olan alanlarda dispers halde bulunur[29].

Polisiloksanlar, özellikle yüksek yüzey aktivitesi ve düşük çözünürlük parametrelerine sahip olmaları gibi birçok ilginç özelliğin eşsiz kombinasyonlarıdır. Bu özellikler polisiloksanların, diğer birçok organik polimer sistemleriyle termodinamik açıdan uyumsuz olmalarına yol açarlar. Bu sorunla baş etmenin bir metodu da siloksan içeren kopolimerlerin organik polimerlerle birlikte bağdaştırıcı olarak kullanımıdır. Siloksan içeren kopolimerlerde, siloksan segmentleri hava-polimer yüzeyine göç eder fakat kopolimerdeki organik segmentler siloksan blokları

için bağlayıcı grup gibi davranırlar. Böylece sabit yüzey modifikasyonu sağlanır [30, 31, 32]. Silikon tegomer miktarı aprazbaė reaksiyonlarını önlemek amacıyla düşük tutulur[30].

Literatürde α,ω -dihidroksi polidimetilsiloksan ve serik amonyum nitrat redoks sistemi N-vinil karbazol iletken poli(N-vinil karbazol)-b- α,ω -dihidroksi polidimetilsiloksan elde etmek amacıyla polimerize etmek için kullanılmıştır [33].

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Seryum Amonyum Nitrat ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN) : Erime noktası 107-108 °C, moleküler formülü $\text{H}_8\text{N}_6\text{CeO}_{18}$, moleküler ağırlığı 548,23 olan turuncu - kırmızı renkte kristaller. (Fluka; 105 derecelik fırında 1 saat kurutulduktan sonra kullanılmıştır.)

HNO_3 : Merck % 65, Mr = 63,01 gr/mol.

Akrilonitril (AN) : Merck, M = 53,06 g/mol, d = 0,805

Metanol : Teknik

Aseton : Teknik

Poli(dimetilsiloksan)dihidroksi sonlu (DH. PDMS 2111) (TEGOMER H-Si 2111): T.H. Goldschmidt A.G. ürünüdür. Mn = 950 ± 80 dir (Deneylerde 1000 alındı). Yoğunluğu 25 °C’de 0,960 g/cm³ olan sarımtırak, kendine özgü kokusu olan sıvı bir maddedir.

Poli(dimetilsiloksan)dihidroksi sonlu (DH. PDMS 2311) (TEGOMER H-Si 2311): T.H. Goldschmidt A.G. ürünüdür. Mn = 2500 ± 250 (Deneylerde 3000 alındı). Yoğunluğu 25 °C’de 0,960 g/cm³ civarında olan sarımsı, kendine özgü kokusu olan sıvı bir maddedir.

Poli(dimetilsiloksan)diamin sonlu (DA. PDMS) (TEGOMER A-Si 2120): T.H. Goldschmidt A.G. ürünüdür. Mn = 1000 alınmıştır. Yoğunluğu 25 °C’de 0,960 g/cm³ olan sarımsı, kendine özgü keskin bir kokusu olan sıvı bir maddedir.

H-Si Poli(dimetilsiloksan)monohidroksi sonlu (MH. PDMS): Sigma-Aldrich (Germany) ürünüdür. Mn = 4670 alınmıştır. Yoğunluğu 25 °C’de 0,970 olan saydam, kendine özgü bir kokusu olan sıvı bir maddedir.

H_2O : Distile su

Kullanılan kimyasallar yüksek saflıkta olup, ayrıca bir saflaştırılma veya bir işlem yapılmamıştır.

Seryum stok çözeltisinin hazırlanması:

Kuru $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 1 M HNO_3 (%65) çözeltisinde çözülerek 0.2 M stok çözeltisi hazırlanır ve buzdolabında saklanır. Her deneyden önce taze hazırlanmış stok çözeltisi kullanılır.

3.2. Kullanılan Teknikler ve Aletler

3.2.1 FTIR spektrofotometresi

Numuneler ezilip toz hale getirilerek direkt olarak Perkin Elmer Spectrum One spektrometresinde kaydedilmiştir.

3.2.2 DSC termogramları

DSC termogramları için Perkin–Elmer DSC cihazı kullanılmıştır. Isıtma ve soğutma, azot atmosferi altında 10 °C/dakika hızla gerçekleştirilmiştir. Örnekler 30 °C’ den 140 °C’ye ısıtılmış, ardından 30 °C’ye kadar soğutulmuştur. Bu döngü 3 kez tekrarlanmış, Tg son döngüde belirlenmiştir.

3.2.3 SEM

SEM fotoğrafları Jeol JSM-5410 SEM aletinde ve örnekler altın ile kaplanarak çekilmiştir.

3.2.4 NMR spektrofotometresi

Ürünlerin ^1H NMR spektrumları, İTÜ’de, Bruker (250 MHz) cihazda, DMSO- d_6 kullanılarak alınmıştır.

3.2.5 Yüzey temas açısı ölçümü

Yüzey temas açısı ölçümü, polimerin DMF te hazırlanan % 2 lik (w/v) (0.02 g/dl) derişik çözeltisinden film hazırlanarak, destile suyla KSV CAM-200 Optical Video Contact Angle System cihazında yapılmıştır.

3.2.6 Viskozite ölçümleri

Kopolimerlerin molekül ağırlığı, kopolimerlerin DMF'teki çözeltilerinin ve çözücülerinin 0,1 g/dl derişimde Cannon-Fenske kapiler viskozimetresi ile 25 °C'de akış zamanları ölçülerek tayin edilmiştir.

Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsüdür. Viskozite değerleri büyüdükçe sıvıların akmaya karşı direnci ve viskozluğu artar.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad \eta_r = \text{bağıl viskozite} \quad (3.1)$$

(3.1) bağıntısı yardımı ile bir çözeltinin bağıl viskozitesi (η_r) bulunabilir. Yukarıdaki eşitlikten görüldüğü gibi, sabit sıcaklıkta bir çözeltinin bir viskozimetreden aynı sıcaklıktaki akış süresine bölünürse de çözeltinin bağıl viskozitesi bulunabilir.

Polimer çözeltisinin viskozimetredeki artış süresi (t) aynı hacimdeki çözücüsünün akış süresinden (t_o) her zaman büyüktür. Dolayısıyla, bağıl vizkozite (η_r) nin sayısal değeri de her zaman 1 den büyük olacaktır. Bağıl viskozite yerine bağıl viskoziteden 1 sayısı çıkarılarak elde edilen ve denklem (3.2)'de verilen spesifik viskoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha uygundur. Spesifik viskozite, çözünen moleküllerinin etkisiyle çözücünün viskozitesindeki kısmi artışı vurgular.

$$\eta_r - 1 = \eta_{sp} \quad \eta_{sp} = \text{spesifik viskozite}$$
$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{t - t_o}{t_o} \quad (3.2)$$

η = Polimer çözeltilerinin viskozitesi

η_o = Saf çözücünün viskozitesi

t_o = Belirli hacimdeki saf çözücünün bir kapiler viskozimetreden akış süresi (s)

t = Belirli hacimdeki polimer çözeltilerinin bir kapiler viskozimetreden akış süreleri (s)

c = Çözelti konsantrasyonu (g/dl)

Özgül viskozitenin konsantrasyona oranına η_{sp}/c indirgenmiş viskozite denir. Ölçülen değerler kullanılarak, indirgenmiş viskozite η_{sp}/c ve intrinsik viskozite $[\eta]$ tek nokta viskozite ölçümü ile hesaplanır ve buradan kütlece-ortalama mol kütlesine (M_w) geçilir.

Poliakrilonitril ve kopolimerlerinde molekül ağırlığını hesaplamak için (3.3) ve (3.4)'teki denklemler kullanılır.

$$\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0} \quad (3.3)$$

$$|\eta| = \frac{\eta_{sp}/c}{1+0,28.\eta_{sp}} \quad (3.4)$$

Polimer çözeltilerinin intrinsik viskozitesi ile polimerin mol kütlesi Mark–Houwink eşitliği olarak bilinen (3.5)'teki ilişkiyle birbirine bağlanmıştır.

$$|\eta| = K M_v^\alpha \quad (3.5)$$

$$|\eta| = 2,33 \times 10^{-4} M_w^{0,75} \text{ (25 } ^\circ\text{C, çözücü: DMF) [34].}$$

Polimer çözeltileri 0,01 gr polimer/10 ml DMF'te çözülür ve tek nokta viskozite değerleri kullanılarak molekül ağırlıkları hesaplanır.

3.2.7 Elektroliz düzeneği

Doğru akım kaynağı olarak çift çıkışlı (0.32 V) göstergeli (-2A;+2A) duyarlılıkta okunabilen Thurlbly-Thandar Pl 320 marka akım kaynağı kullanılmıştır.

3.3 PAN-PDMS Kopolimerleri Sentezi

AN, PDMS kopolimerleri CAN ile kimyasal ve katalitik miktarda Ce ile elektroinduced yöntemiyle iki farklı sistemde polimerleştirilmiştir. Polimerizasyon verimine, kullanılan PDMS türü ve konsantrasyonu, AN ve Ce⁺⁴ konsantrasyonları ve sürenin etkileri incelenmiştir.

Deneysel çalışma aşağıdaki kademeleri içermektedir.

1. AN vinil monomerinin hidroksi sonlu ve amin sonlu PDMS tegomerleri ile seryum amonyum nitrat varlığında vinil polimerizasyonu ile tek kademedede PDMS-b-PAN kopolimerleri sentezi ve saflaştırılması.
2. AN vinil monomeri ve dihidroksi sonlu PDMS tegomerinin seryum amonyum nitrat varlığında elektroinduced yöntemiyle vinil polimerizasyonu ile tek kademedede PDMS-b-PAN kopolimerleri sentezi ve saflaştırılması.

3. Elde edilen kopolimerlerin moleköl ağırlıklarının, DSC'lerinin, FTIR'larının, NMR'larının, ve SEM fotoğraflarının incelenmesi.

3.3.1 Akrilonitril/PDMS kopolimerlerinin kimyasal redox yöntemiyle sentezi

PDMS-b-PAN'in Ce^{+4} ile kopolimerinin sentezinde öncelikle CAN'ın 1M HNO_3 'te 0.2 M lık stok çözeltisi hazırlandı. Reaksiyon 250 ml'lik dibi düz bir reaksiyon balonunda oksijensiz N_2 atmosferinde gerçekleştirildi. Deney düzeneği Şekil 3.1'deki gibidir.



Şekil 3.1 : Kimyasal yöntem deney düzeneği

250 ml lik reaksiyon balonunda 200 ml damıtık su 30 dakika boyunca N_2 gazı ile doyurulur. Küçük bir behere 10 ml 0.7 mol/L akrilonitril ve 0.25 ml 1.1 mmol/L amin sonlu tegomer konulur ve küçük bir balıkla manyetik karıştırıcıda hızla N_2 gazı geçirilerek karıştırılır. Beherdeki karışım azot geçirilmiş suya katılır ve çok hızlı karıştırılarak N_2 gazı geçirilmeye devam edilir. 0.2 M'lık 1 M HNO_3 'te hazırlanan seryum amonyum nitrat çözeltisinden 5.7 ml bir damlatma hunisine konulur ve N_2 gazı geçirildikten sonra reaksiyon balonuna $\frac{1}{2}$ saatte damla damla katılır. Ce^{+4} çözeltisi ilave edilmeye başladığı anda beyaz çökelti gözlenir. Belli bir polimerleşme süresi sonunda çöken polimerler süzülür. Elde edilen çökelti, monomer

kalıntılarında arındırılmak amacıyla önce sıcak suyla, sonra sıcak teknik metanolle yıkanır. Oda sıcaklığında bir gün kurutulduktan sonra 40 °C'de vakumda 1 gece kurutulur. Sabit tartımı alınır ve % verim hesaplanır.

Aynı metod kullanılarak çeşitli konsantrasyonlarda ve farklı PDMS türleriyle deneyler tekrarlandı. Veriler Çizelge 3.1, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.4'te özetlenmiştir. Çizelge 3.3' de ise elektroinduced yöntemle, çeşitli konsantrasyonlarda DH. 2111 PDMS tegomeriyle sentezlenen kopolimerlerin sentez sonuçları özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 : MH. PDMS-PAN kopolimerleri sentez verileri

Kopolimer No	[Ce ⁺⁴] (mmol/L)	MH. [PDMS] (mmol/L)	%Verim	Reaksiyon Süresi (h)
1	5.3	0.505	52.9	4
2	5.3	0.14	40	4
3	5.3	0.31	34	4
4	5.3	1.01	60	4
5	5.3	1.09	19	4
6	5.3	1.19	48	4
7	5.3	2.02	25.1	4
8	5.3	3.03	64.6	4
9	5.3	4.04	66.3	4
10	5.2	1.72	25	4
11	5.2	2.66	51	4
12	5.2	6.6	51	4
13	4.5	2.66	38	4
14	6	2.66	25	4

Çizelge 3.2 : DH. PDMS-PAN kopolimerleri sentez verileri

Kopolimer No	[Ce ⁺⁴] (mmol/L)	[AN] (mol/L)	Su Miktarı	[DH.PDMS] (mmol/L)	% Verim	Reaksiyon Süresi (h)
15	5.2	0.7	200	4.53	33	4
16	5.2	0.7	200	6.6	62	4

Çizelge 3.2 : (devam) DH. PDMS-PAN kopolimerleri sentez verileri

17*	9.8	1.3	100	3.29	10	4
17	9.8	1.3	100	3.29	70	4
18.1	16.9	2.2	50	7.61	22	1
18.2	16.9	2.2	50	7.61	32.5	2
18.3	16.9	2.2	50	7.61	41.7	3
18.4	16.9	2.2	50	7.61	45	4
18.5	16.9	2.2	50	7.61	42	5
18.6	16.9	2.2	50	7.61	60.4	6
18.7	16.9	2.2	50	7.61	36.8	8
18.8	16.9	2.2	50	7.61	71.6	10
18.9	16.9	2.2	50	7.61	39	14
18.10	16.9	2.2	50	7.61	81.5	15
18.11	16.9	2.2	50	7.61	74.7	18
19**	5.2	0.7	200	4.43	32	4
20**	5.2	0.7	200	6.6	68.2	4

* N₂ gazı geçirilmedi.

** PDMS H-Si 2111 (M_n = 1000). Çizelgedeki diğer veriler M_n = 3000 olan PDMS H-Si 2311'e aittir.

Çizelge 3.3 : Elektroinduced yöntemle DH. 2111 kopolimerleri sentez verileri

Kopolimer No	[Ce ⁺⁴] (mmol/L)	[AN] (mol/L)	Elektrolit Miktarı (ml) (0.6 M HNO ₃)	[PDMS] (mmol/L)	% Verim
EI1	10 ⁻³	0.7	80	5.2	1.3
EI2	10 ⁻³	0.7	80	10.4	9.5
EI3	10 ⁻³	0.7	80	15.6	8.7
EI4	10 ⁻³	0.7	80	18.2	3.7
EI5	10 ⁻³	0.7	80	20.8	6.1
EI6	2.10 ⁻³	0.7	80	10.4	7.9
EI7	5.10 ⁻⁴	0.7	80	10.4	-

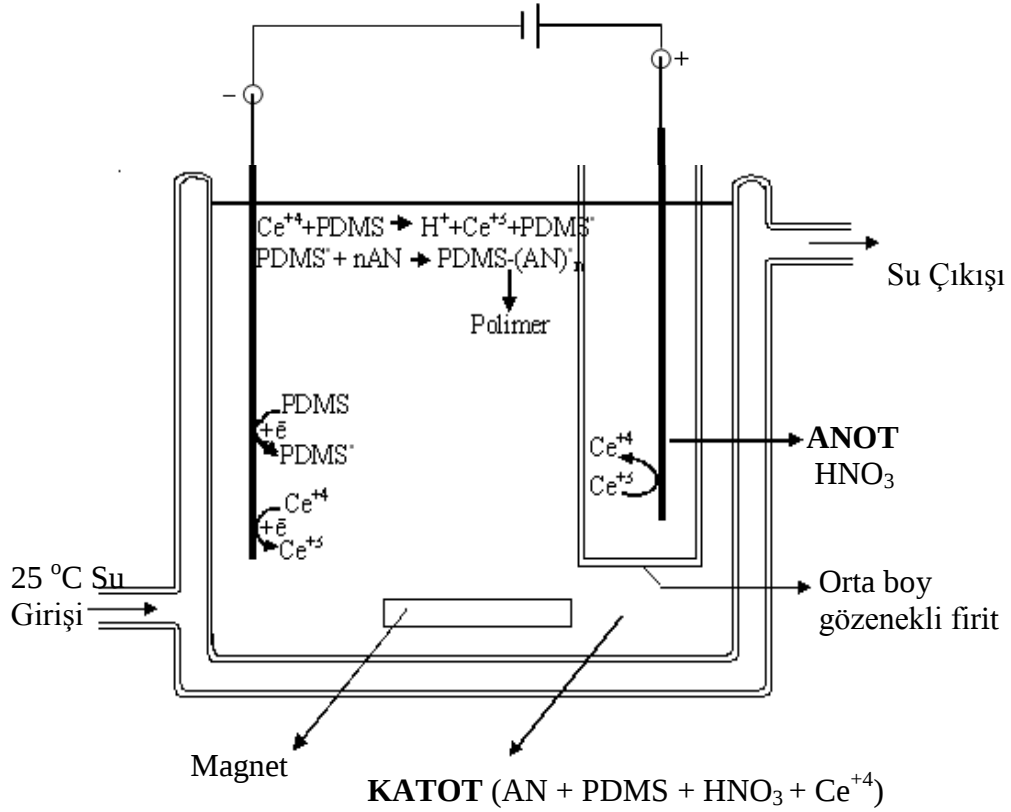
Çizelge 3.4 : DA. PDMS – PAN kopolimerleri sentez verileri

Kopolimer No	[Ce ⁺⁴] (mmol/L)	DA. [PDMS] (mmol/L)	% Verim	Reaksiyon Süresi (s)
21	4.5	4.43	7	4
22	5.2	6.6	-	4
23	5.3	0.56	25	5
24	5.3	1.10	49	5
25	5.3	1.10	45	4
26	5.3	2.20	13	4
27	5.3	4.43	13	4
28	5.3	6.00	9	4
29	6	4.43	25	4

3.3.2 Akrilonitril/PDMS kopolimerlerinin elektroinduced yöntemiyle sentezi

Deney, çalışma sıcaklığının sabit tutulabilmesi amacıyla 100 ml'lik çift cidarlı bir hücre içinde yapılmıştır. Su banyosunda hazırlanan 25°C'deki su hücre ceketinden geçirilerek deney ortamının sıcaklığı kontrol edilmiştir. Bu amaçla +/- 0.5 °C duyarlılıkta sıcaklık sağlayabilen termostat kullanılmıştır. Şekil 3.2'de kullanılan deney düzeneği gösterilmiştir.

25°C sabit sıcaklıktaki bir hücre içerisinde (Şekil 3.1), anot ile katot polimer difüzyonunu önlemek için orta boy gözenekli bir firit yardımı ile ayrılarak anot bölümünde Ce⁺³'ün Ce⁺⁴'e dönüşümü ile yeniden kullanılır hale gelmesi yani rejenerasyonu; böylece katot bölümünde ise akrilonitrilin azot ortamda indirgenmesi sağlanmıştır. Polimerizasyon katotta gerçekleştiği için katot bölümüne önce, bir beherde karıştırılan AN ve H-Si 2111 dihidroksil sonlu PDMS kondu. 40 ml 0,6 M HNO₃ elektrolit olarak ilave edildi. Başka bir beherde 105 °C' de 1 saat kurutulmuş olan 0,0274 gr CAN 10 ml 0,6 M HNO₃'te çözüldü. Magnet katot hücreye kondu. Firit, 30 ml elektrolit çözeltisi konarak hücrenin içine anot bölmesi olarak yerleştirildi. Burada dikkat edilecek husus , anot ve katot bölmelerine konan elektrolitin seviyelerinin aynı ve kullandığımız firitin temiz olmasıdır. Katot bölmesi içindeki çözeltide AN + PDMS + HNO₃ karışımının çözeltisi, anot bölmesi içindeki çözeltide sadece HNO₃ çözeltisi olmak üzere platin elektrotlar çözeltilere daldırıldı ve gerilim uygulandı.



Şekil 3.2: Elektroinduced yönteminin deney düzeneği

10 ml elektrolitte çözünen CAN düzeneğin katot bölümüne ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Toplam çözelti hacmi, katotta 50, anotta 30 ml olmak üzere 80 ml, reaksiyon süresi 1.5 saattir. Polimerizasyon sırasında magnetik karıştırıcı ile hızlı karıştırma yapıldı. Hücreden geçen akım 0.019 mA'dır. Çökelti, monomer ve elektrolit artıklarından temizlenmek amacıyla sıcak su ve sıcak teknik metanol ile yıkandı ve önce havada sonra 40 °C'de vakumlu etüvde kurutularak sabit tartımı alındı ve infrared analizi yapıldı. % verimi hesaplandı.

Grafiklerdeki ve çizelgelerdeki verim hesabı toplama göre yapılmıştır. Elektroinduced yöntemle yapılan deneyin monomer konsantrasyonları, özellikleri ve deney sonuçları Çizelge 3.3'te ve Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Elektroinduced yöntemle kimyasal redoks polimerizasyon yöntemi kıyaslandığında, elektroinduced yöntemle minimum Ce⁺⁴ konsantrasyonunda yüksek verim elde edilir. Ce'un anotta rejenerasyonundan dolayı az miktarda Ce kullanılır, maliyetten tasarruf

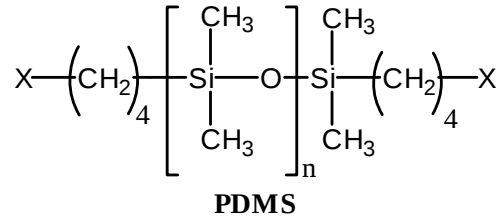
edilir ve çevre kirliliği minimuma indirilir. Dolayısıyla elektroinduced sistemlerin kurulumu zor ve pahalı fakat kullanımı uzun vadede kolay ve ucuzdur.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada tek kademede Poli(dimetil siloksan)-b-Akrilonitril (PDMS-b-PAN) blok kopolimerleri CAN varlığında, sulu ortamda kimyasal redoks polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Dihidroksi, monohidroksi ve amin sonlu olarak üç farklı tipte PDMS kullanılmıştır. Farklı fonksiyonlu gruplara sahip PDMS lerin kullanılmasının amacı AB ve ABA tipi kopolimer elde etmektir.

Kullanılan tegomerler, H-Si 2111 ve H-Si 2311 Poli(dimetilsiloksan)dihidroksi sonlu, Poli(dimetilsiloksan) monohidroksi sonlu ve A-Si 2120 Poli(dimetilsiloksan)diamin sonludur.

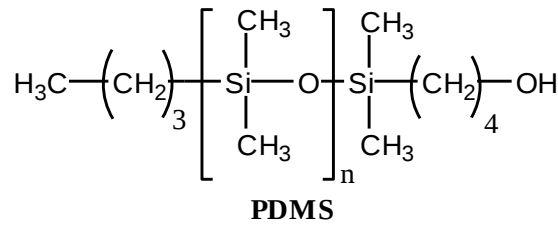
Kullanılan PDMS' lerin yapısı Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de verilmiştir.



X = -OH → Tegomer H-Si 2111, H-Si 2311 n=10, 30

X = -NH₂ → Tegomer A-Si 2120 n=10

Şekil 4.1 : H-Si 2111 ve 2311, A-Si 2120 tegomerlerinin yapısı



H-Si M 2111

Şekil 4.2 : H-Si M 2111 tegomerinin yapısı

PDMS/AN/CAN konsantrasyonlarının oranlarına bağlı olarak farklı molekül ağırlıklarına, yüzde verimlere ve değişik fiziksel özelliklere sahip kopolimerler elde edilmiştir. Reaksiyon ortamı hem ucuz, hem kolay bulunabilirlik gibi artıları olan hem de polimerizasyon için en uygun ortam olan sulu ortamdır. Akrilonitrilin, sudaki

radikal polimerizasyon hız sabiti (k_p) organik solventlerdeki hız sabitinden çok daha yüksek olduğundan, organik solventlerde suda olduğundan çok daha az kopolimerizasyon ürünü elde edilebilir [35]. Oda sıcaklığında, azot ortamında, tek kademede, ucuz ve kolay bir yöntemle kopolimer eldesi mümkündür.

Sonuçları PDMS fonksiyonlu grubuna bağlı olarak 3 farklı grup altında toplayabiliriz.

1) Dihidroksil sonlu PDMS (H-Si 2111 ve 2311) – Poliakrilonitril Kopolimerleri

2) Monohidroksil sonlu PDMS (H-Si M 2111) – Poliakrilonitril Kopolimerleri

3)Diamin sonlu PDMS (A-Si 2120) – Poliakrilonitril Kopolimerleri. Polimerizasyon, kimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalitik miktarda Ce^{+4} kullanılarak elektroinduced yöntemiyle de PDMS-b-PAN kopolimer sentezi çalışılmıştır.

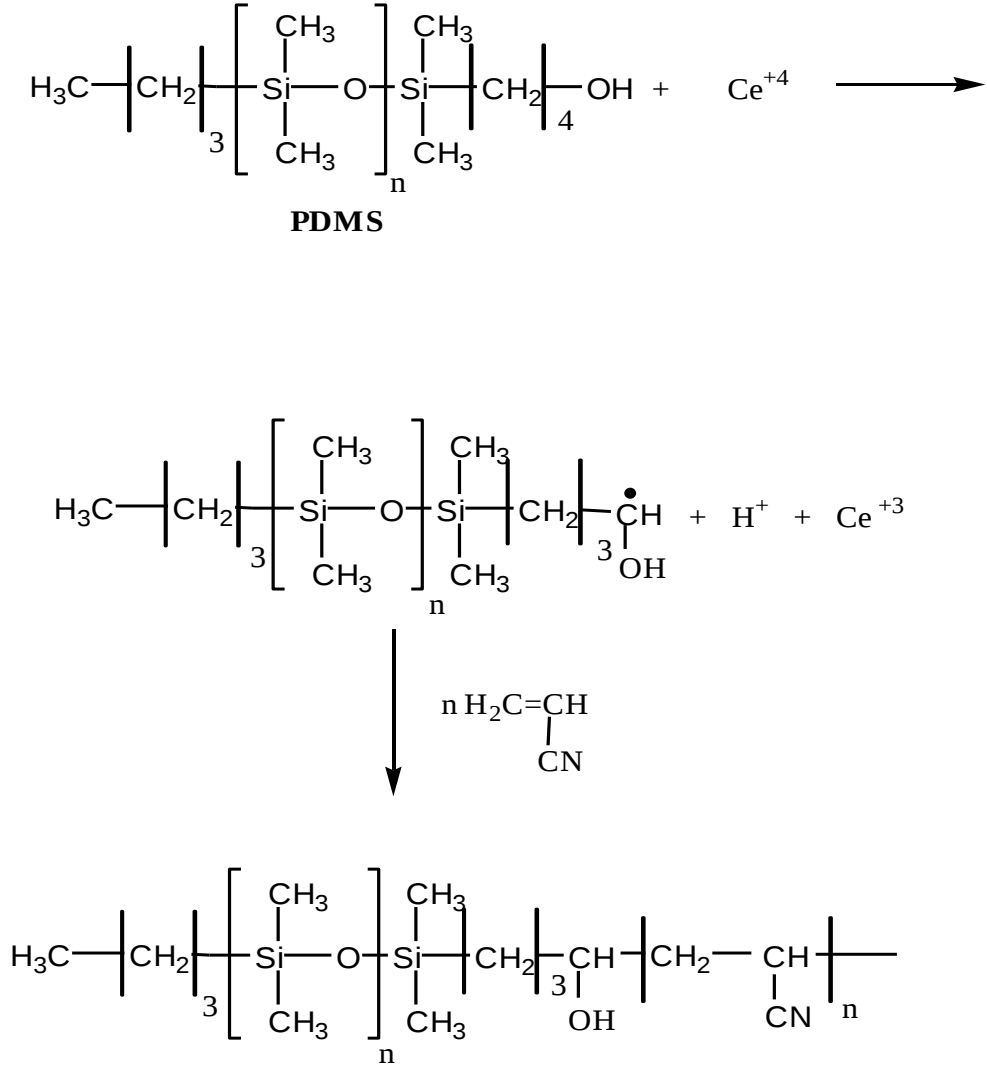
Elde edilen ürünlerin verim, molekül ağırlıkları ve yüzey temas açılarındaki farklılıklar, PDMS ve CAN konsantrasyonlarına bağlı olarak tespit edilmiştir.

Elde edilen kopolimer ürünlerin polimerizasyon verimleri, toplam reaktana göre (4.1)'deki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Elde Edilen Polimer Miktarı (gr)}}{\text{Başlangıç Monomer Miktarı [PDMS Miktarı (gr)+ AN Miktarı (gr)]}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.1 Monohidroksil Sonlu PDMS (H-Si M 2111)–Poliakrilonitril Kopolimerleri

Molekül ağırlığı 4670 olan tegomer H-Si M 2111 kullanılarak PAN-b-PDMS blok kopolimerleri sentezlenmiştir. CAN oksidant olarak kullanıldığında, PDMS in OH'ının bağlı olduğu karbonlarda, primer alkol OH'ı gibi radikal oluşmaktadır. Oluşan bu radikaller AN in vinil polimerizasyonunu başlatmaktadır. Öngörülen reaksiyon mekanizması Şekil 4.3'teki gibidir.



Şekil 4.3 : Monohidroksi PDMS –b – PAN reaksiyon mekanizması

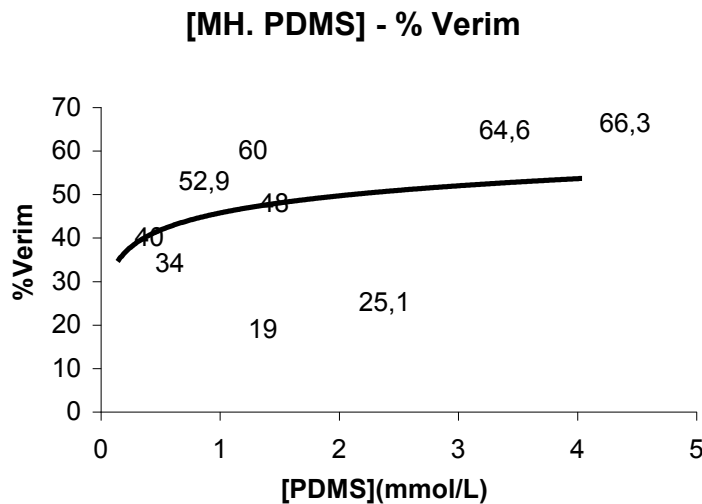
Çizelge 4.1 : Ce^{+4} /monohidroksi PDMS redoks sisteminde PDMS-b-PAN sentez şartları ve sonuçlar ([AN]= 0.7 (mol/L), su miktarı = 200 ml reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C)

Kopolimer No	[Ce^{+4}] (mmol/L)	[PDMS] (mmol/L)	M_0	Verim (gr)	% Verim	Yüzey Temas Açısı(°)	Tg (°C)
1	5.3	0.505	168 000	4.52	52.9		60
2	5.3	0.14	355 000	3.27	40	72.8	
3	5.3	0.31	601 000	2.83	34	76.1	
4	5.3	1.01	382 000	5.48	60	94.7	72
5	5.3	1.09	423 000	1.74	19	71.1	
6	5.3	1.19	511 000	4.46	48	85.8	
7	5.3	2.02	230 000	2.52	25.1		68

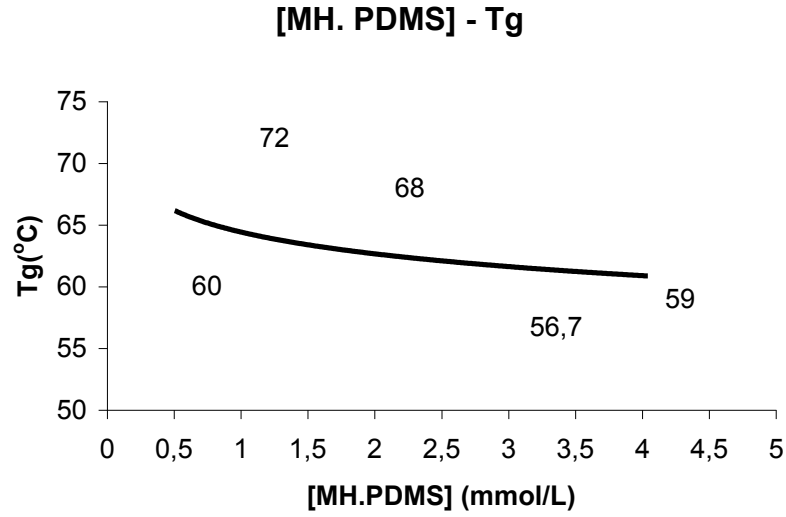
Çizelge 4.1 : (devam) Ce^{+4} /monohidroksi PDMS redoks sisteminde PDMS-b-PAN sentez şartları ve sonuçlar ([AN]= 0.7 (mol/L), su miktarı = 200 ml reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C)

8	5.3	3.03	415 000	7.12	64.6		56.7
9	5.3	4.04	279 000	7.96	66.3		59
10	5.2	1.72	128 000	2.46	25	99.6	
11	5.2	2.66	439 000	5.53	51	92.7	83
12	5.2	6.6	100 000	7.41	51		
13	4.5	2.66	308 000	4.04	38	103.7	75
14	6	2.66	62 000	2.70	25		55

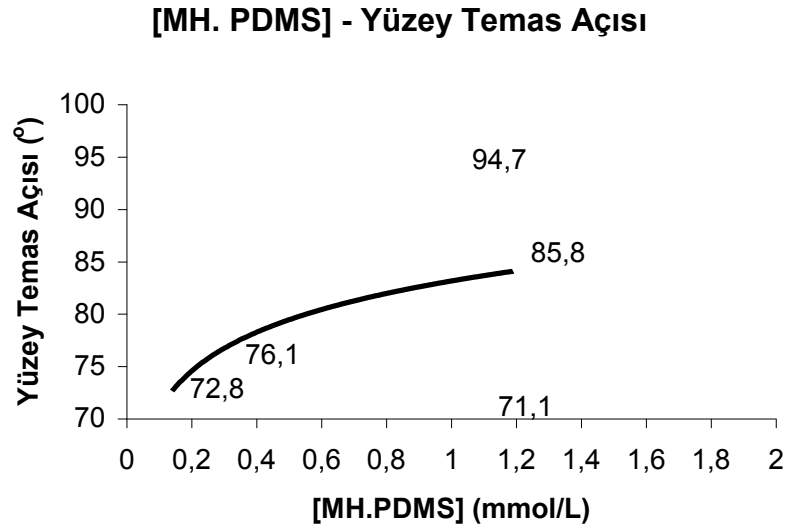
Çizelge 4.1’de AN konsantrasyonu 0.7 (mol/L), polimerizasyon ortamında kullanılan su miktarı 200 ml de sabit tutularak ve sabit Ce konsantrasyonuna karşı 0.505 - 4.04 mmol/L aralığında değişen PDMS konsantrasyonunda elde edilen kopolimerlerin genel özelliklerine bakıldığında, PDMS konsantrasyonu arttıkça verimin (Şekil 4.4) ve yüzey temas açısının (Şekil 4.6) arttığı, Tg değerlerinin (Şekil 4.5) azaldığı ve $[Ce^{+4}] = 5.3$ mmol/L iken molekül ağırlığının (Şekil 4.7) belli bir değerden sonra azaldığını görmekteyiz. Kopolimerlerin değişen PDMS yüzdelere göre yüzey temas açılarındaki değişiklikler tespit edilmiş ve PDMS segmentlerinin kopolimer bileşimindeki varlığından dolayı yüzey temas açısında artış gözlenmiştir.



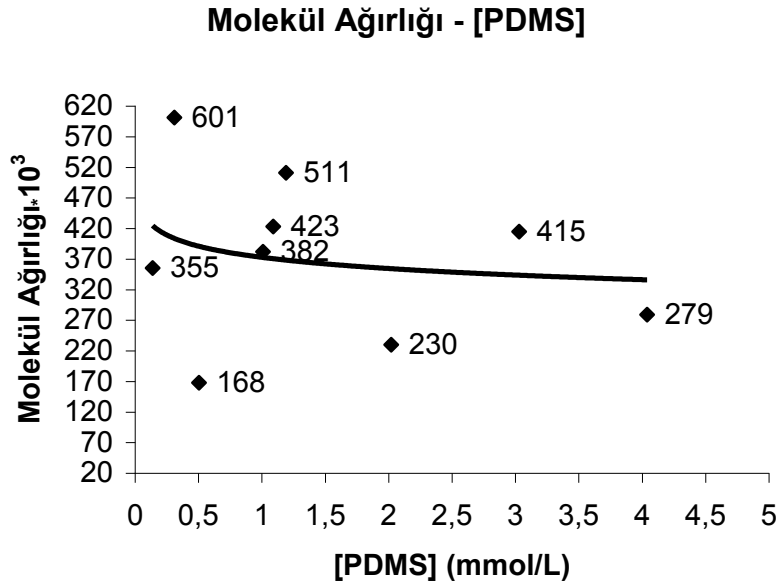
Şekil 4.4 : [MH.PDMS] - % verim grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, $[Ce^{+4}] = 5.3$ mmol/L)



Şekil 4.5 : [MH.PDMS] – tg grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, [Ce⁺⁴] = 5.3 mmol/L)

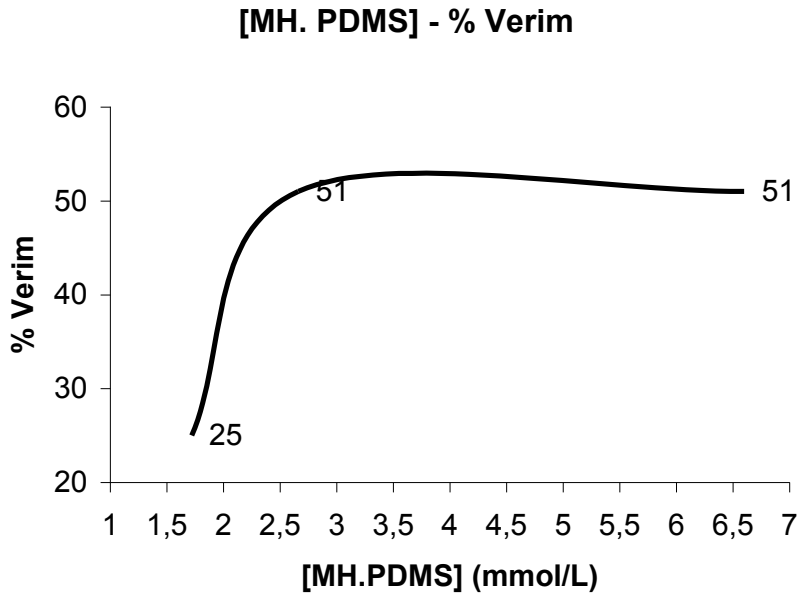


Şekil 4.6 : [MH.PDMS] – yüzey temas açısı grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, [Ce⁺⁴] = 5.3 mmol/L)



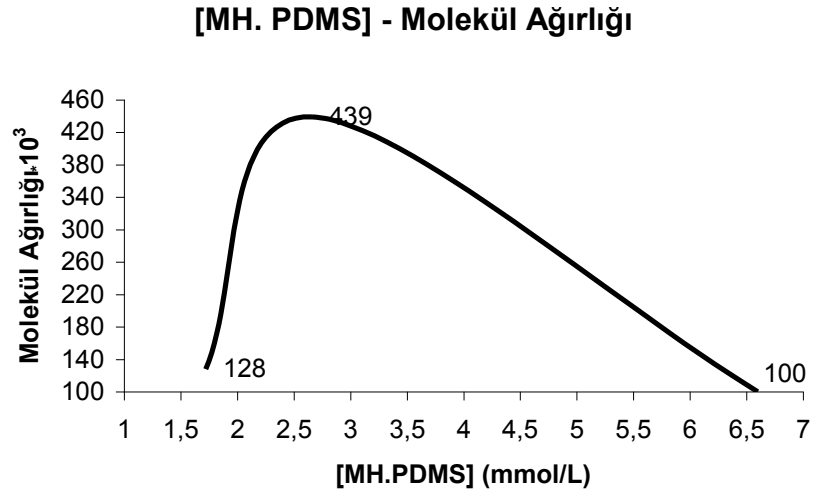
Şekil 4.7 : [MH.PDMS] – molekül ağırlığı grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, $[Ce^{+4}] = 5.3$ mmol/L)

Şekil 4.8’de, sabit AN ve Ce^{+4} konsantrasyonlarında, MH.PDMS konsantrasyonu arttıkça % verimin 2 mmol/L değerine kadar arttığı, 3 mmol den sonra sabit Ce^{+4} konsantrasyonunda artan PDMS molünün % verimi etkilemediği görülmüştür.



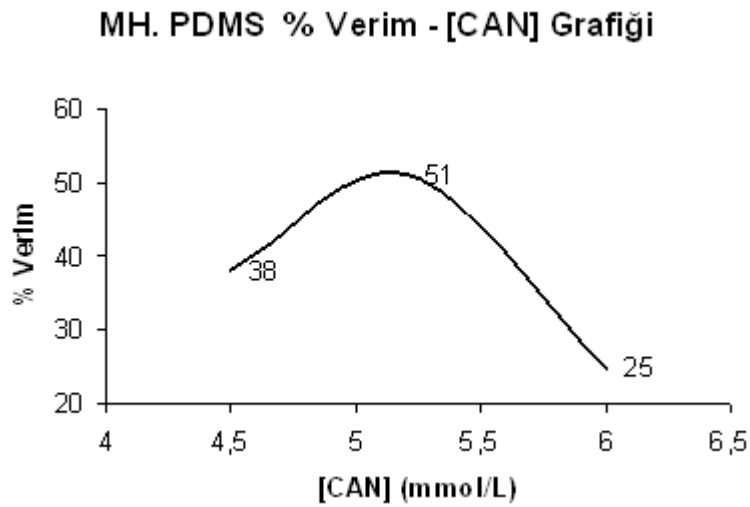
Şekil 4.8 : [MH.PDMS] - % verim grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, $[Ce^{+4}] = 5.3$ mmol/L)

Şekil 4.9’da sabit Ce^{+4} ve AN konsantrasyonlarında artan MH:PDMS konsantrasyonu-molekül ağırlığı ilişkisi incelenmiştir. [MH.PDMS] arttıkça molekül ağırlığında 2.5 mmol/L değerine kadar belirli bir artış gözlenmiş ve bu değerden sonra silikon konsantrasyonu arttırıldıkça molekül ağırlığı hızla düşmüştür.



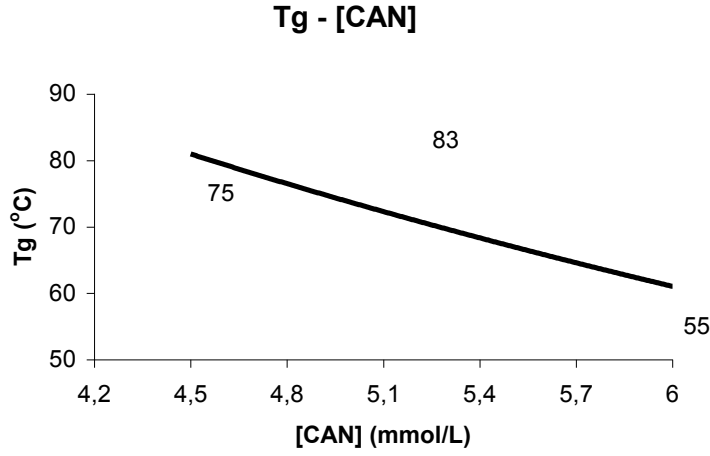
Şekil 4.9 : [MH.PDMS] – molekül ağırlığı grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, $[Ce^{+4}] = 5.2$ mmol/L)

Şekil 4.10’da, sabit AN ve PDMS konsantrasyonunda Ce^{+4} konsantrasyonu arttıkça, molekül ağırlığı belli bir değere kadar artış göstermiş (5 mmol/L) ve bu kritik değerden sonra verimde hızla görülmektedir.



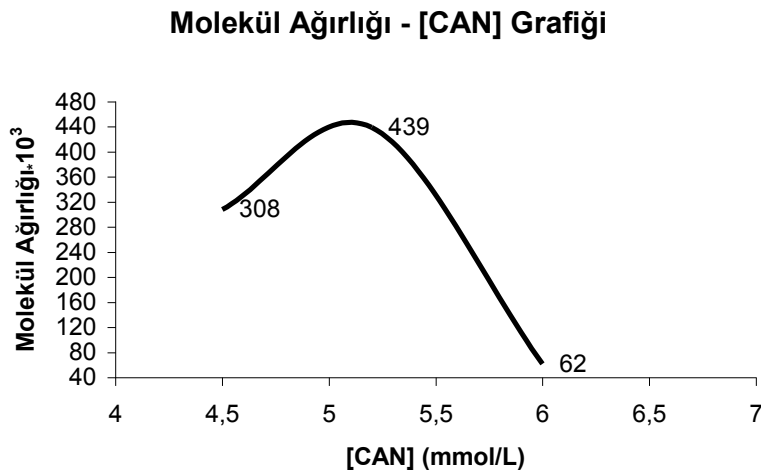
Şekil 4.10 : [MH.PDMS] % verim – [CAN] grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, [PDMS] = 2.66 mmol/L)

Şekil 4.11’de sabit PDMS ve AN konsantrasyonlarında, CAN’ın mol oranının artışıyla kopolimerlerin Tg’sinde düşme görülmüştür.



Şekil 4.11 : MH. PDMS tg – [CAN] grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, [PDMS] = 2.66 mmol/L)

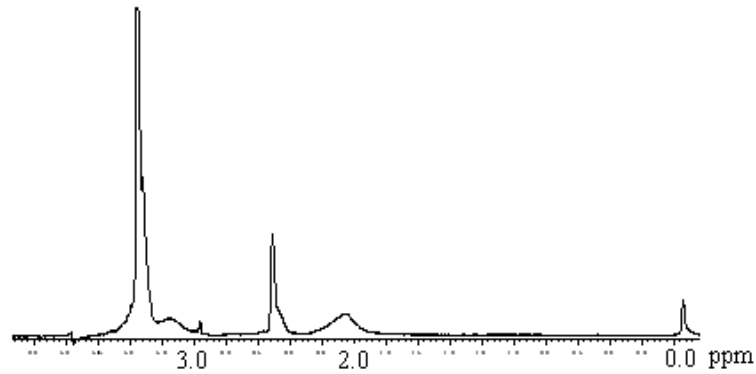
Şekil 4.12’de oluşan kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve kullanılan [CAN] arasındaki ilişki incelenmiş, [CAN] için bir optimum değer olduğu, o değere kadar molekül ağırlıklarında artış görüldüğü fakat fazla miktarda kullanılan [CAN]’ın molekül ağırlıklarını düşürücü bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. CAN’ın belli bir değerden sonraki fazla kullanımı Ce ile sonlanmalara sebep olup kısa zincirli polimerlerin oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 4.12 : MH. PDMS molekül ağırlığı – [CAN] grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, [PDMS] = 2.66 mmol/L)

H-Si M 2111 ve AN monomerleriyle sentezlenen, sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 nolu PDMS-b-PAN kopolimerlerinin FTIR spektrumları Ek A'da verilmiştir.

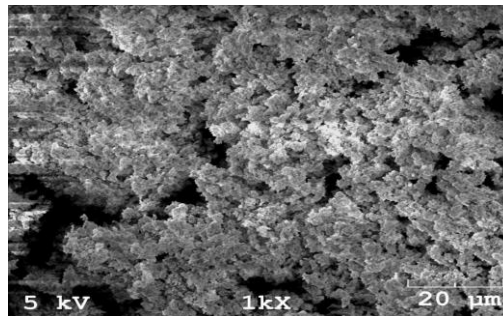
Ek A'da verilen PDMS-PAN kopolimerlerinin FTIR spektrumlarında PDMS'in 800 cm^{-1} civarı Si-CH₃, 1073 cm^{-1} civarı Si-O bantlarına ait pikler ve PAN bloğunun 2243 cm^{-1} civarında -C≡N pikleri verdikleri gözlenmektedir. Bu piklerin varlığı kopolimerimizin oluştuğunu, silikon tegomerin yapıya girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.13 : 4 no'lu kopolimerin ¹H NMR spektrumu

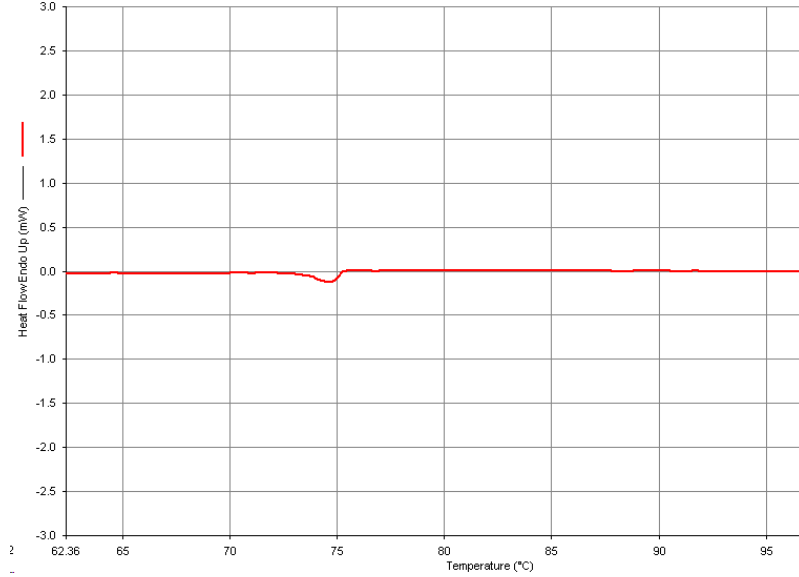
Şekil 4.13' te verilen kopolimer 4'ün ¹H-NMR spektrumunda 0,08 ppm'de PDMS bloğunun Si-CH₃ gruplarına ait protonların pikleri, 2,06 ppm'de PAN'ın CH₂ gruplarına ait protonların pikleri, 2,50 ppm'de çözücümüz DMSO-d₆ 'e ait pikler, 3,35'te PAN'ın CH gruplarına ait protonların pikleri ve 3,36 ppm'de görülen DMSO-d₆ nın su protonlarına ait pikler görülmektedir.

Şekil 4.14'te 4 no'lu kopolimerin SEM görüntüsü verilmektedir. Kopolimerlerin moleküler ağırlıkları çok yüksek olduğu için PDMS uç gurubunun yüzey görüntülerindeki değişiklikler belirgin bir fark yaratmamıştır.



Şekil 4.14 : 4 no'lu kopolimerin 1000 kat büyütülerek alınmış SEM görüntüsü

Çizelge 4.1’de verilen blok kopolimerlerin Tg leri 55 ve 83 °C aralığında olduğu görülmektedir. PAN homopolimerinin Tg’si 105 °C olduğuna göre, MH. PDMS ile PAN blok kopolimerlerinin AB tipi blok kopolimer olduğunu DSC sonuçları da desteklemektedir. PDMS bloğunun etkisiyle Tg değerlerinde düşme gözlenmiştir. Örnek olarak kopolimer no 13’ün Tg değeri Şekil 4.15’te verilmiştir.

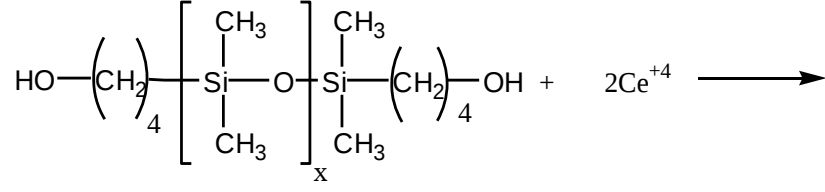


Şekil 4.15 : Kopolimer no 13’ün DSC grafiği

4.2 Dihidroksil Sonlu PDMS (H-Si 2111 ve H-Si 2311) – Poliakrilonitril Kopolimerleri

4.2.1 Kimyasal Polimerizasyon

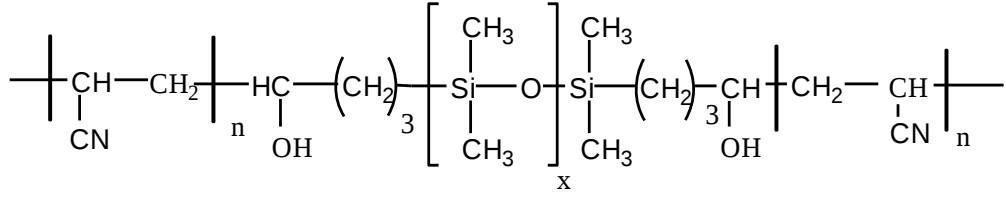
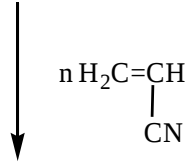
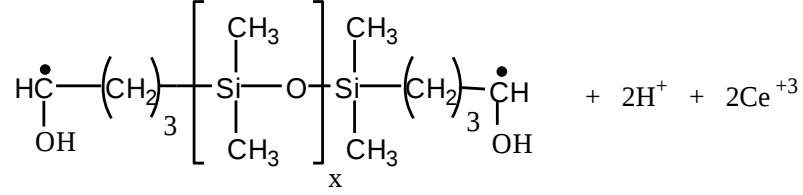
Molekül ağırlığı sırasıyla 1000 ve 3000 olan tegomer H-Si 2111 ve H-Si 2311 kullanılarak PAN-b-PDMS-b-PAN kopolimerleri sentezlenmiştir. CAN oksidant olarak kullanıldığında, PDMS in OH larının bağlı olduğu karbonlarda, primer alkol OH’ı gibi radikal oluşmaktadır. Oluşan bu radikaller AN in vinil polimerizasyonunu başlatmaktadır. Öngörülen reaksiyon mekanizması Şekil 4.16’daki gibidir:



PDMS

x = 10 : Tegomer H-Si 2111

x = 30 : Tegomer H-Si 2311



Şekil 4.16: Dihidroksi PDMS –b– PAN reaksiyon mekanizması

Tegomer 2311 ve 2111'in AN ile ve PS ile kopolimerizasyonu daha önceden çalışılmış ve DSC çalışması yapılarak AB tipi veya ABA tipi blok kopolimerlerin sentezlendiği ve kopolimer içerisindeki artan PDMS yüzdesine göre yüzey temas açısının arttığı gözlenmiştir [35]. Yayımlanmış olan çalışmada 2 saatlik reaksiyon sonunda kopolimerler elde edilmiştir. Biz çalışmamızda süreyi arttırarak molekül ağırlığının arttığını tespit ettik.

Çizelge 4.2 : Ce^{+4} / dihidroksi PDMS redoks sisteminde PAN-b-PDMS-b-PAN sentez şartları ve sonuçlar. (reaksiyon sıcaklığı = 20 °C)

Kopolimer No	PDMS Türü	[Ce^{+4}] (mmol/L)	[AN] (mol/L)	Su Miktar	[PDMS] (mmol/L)	M ₀	Verim (gr)	% Verim	Reaksiyon Süresi (s)
15	2311	5.2	0.7	200	4.53	323 000	3.65	33	4
16	2311	5.2	0.7	200	6.6	142 000	7.55	62	4
17*	2311	9.8	1.3	100	3.29	80 000	0.89	10	4
17	2311	9.8	1.3	100	3.29	300 000	6.46	70	4
18.1	2311	16.9	2.2	50	7.61	157 000	2.12	22	1
18.2	2311	16.9	2.2	50	7.61	172 000	3.12	32.5	2
18.3	2311	16.9	2.2	50	7.61	338 000	3.99	41.7	3
18.4	2311	16.9	2.2	50	7.61	279 000	4.27	45	4
18.5	2311	16.9	2.2	50	7.61	271 000	3.98	42	5
18.6	2311	16.9	2.2	50	7.61	486 000	5.79	60.4	6
18.7	2311	16.9	2.2	50	7.61	262 000	3.53	36.8	8
18.8	2311	16.9	2.2	50	7.61	392 000	6.86	71.6	10
18.9	2311	16.9	2.2	50	7.61	638 000	3.74	39	14
18.10	2311	16.9	2.2	50	7.61	798 000	7.81	81.5	15
18.11	2311	16.9	2.2	50	7.61	709 000	7.16	74.7	18
19	2111	5.2	0.7	200	4.43	382 000	2.88	32	4
20	2111	5.2	0.7	200	6.6	558 000	6.41	68.2	4

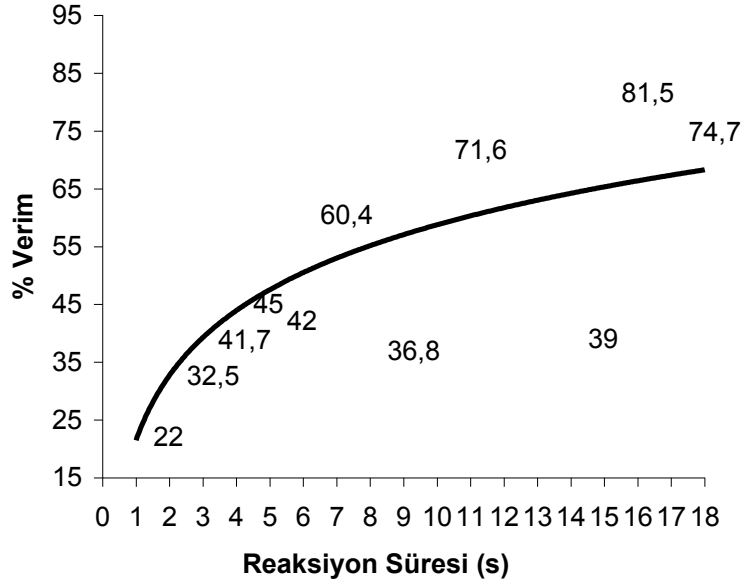
*N₂ gazı geçirilmedi.

18.2 no'lu kopolimerin Tg'si 62.9 °C olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.2'de 17* ve 17 no'lu kopolimerlerin, tüm konsantrasyonlar eşit olmasına rağmen azot atmosferinde ve oda şartlarında reaksiyon gerçekleştirildiğinde verimin, azot atmosferinde 7 kat daha yüksek olduğu görülmektedir.

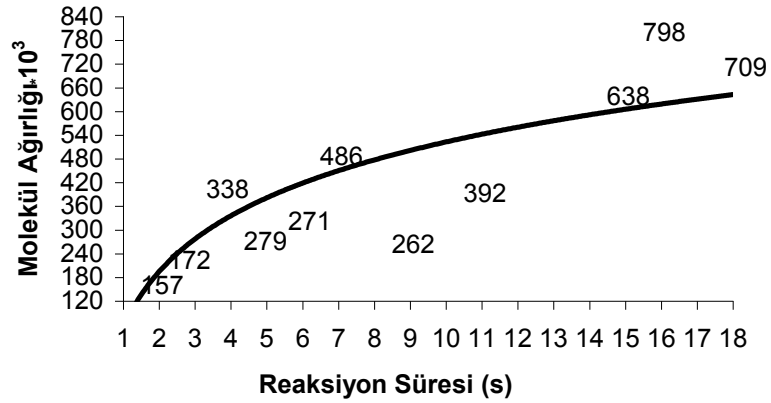
Kopolimer no 18.1'den kopolimer no 18.11'e kadar olan blok kopolimerlerin tüm reaksiyon şartları ve konsantrasyonları eşit olmasına rağmen reaksiyon süresi arttıkça ortalama olarak molekül ağırlığı ve verimin arttığı Çizelge 4.2' de ve Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de görülmektedir.

Reaksiyon Süresi - DH. 2311 % Verim



Şekil 4.17 : Reaksiyon süresi – DH. 2311 % verim grafiği ([AN]= 2.2 mol/L, su miktarı = 50 ml, $[Ce^{+4}] = 16.9$ mmol/L, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, [PDMS] = 7.61 mmol/L)

Reaksiyon Süresi - Molekül Ağırlığı

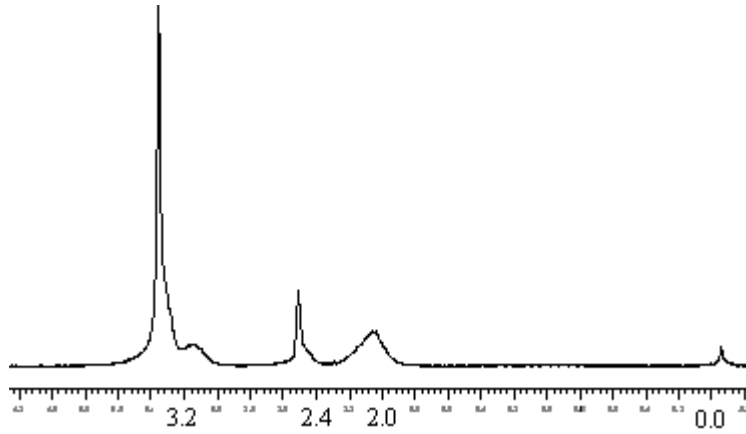


Şekil 4.18 : Reaksiyon süresi – DH. 2311 molekül ağırlığı grafiği ([AN]= 2.2 mol/L, su miktarı = 50 ml, $[Ce^{+4}] = 16.9$ mmol/L, reaksiyon sıcaklığı = 20°C, [PDMS] = 7.61 mmol/L)

Çizelge 4.2’de kopolimer no 15 ve kopolimer no 19, kopolimer no 16 ve kopolimer no 20 karşılaştırıldığında tek fark pdms’in molekül ağırlığı olmasına karşılık elde edilen kopolimerin molekül ağırlığı PDMS molekül ağırlığıyla ters orantılı olduğu görülmektedir. Aynı konsantrasyonlardaki farklı molekül ağırlıklarına sahip DH.2311 ve DH. 2111’in verimleri hemen hemen aynıdır.

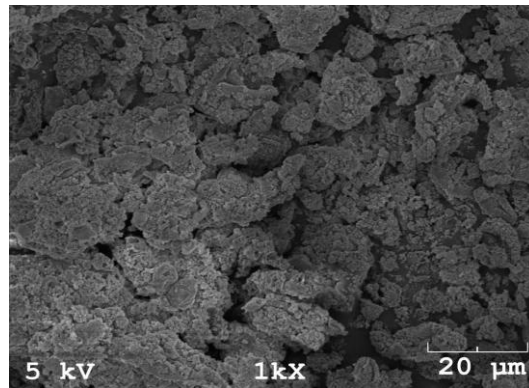
DH. 2311, DH. 2111 ve AN monomerleriyle sentezlenen, sırasıyla 15, 16, 17*, 17, 18.1, 18.2, 18.3, 18.4, 18.5, 18.6, 18.7, 18.8, 18.9, 18.10, 18.11, 19, 20 no'lu PAN-b-PDMS-b-PAN kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları Ek B'de verilmiştir.

Ek B'de verilen PDMS-PAN kopolimerlerinin FTIR spekturumlarında PDMS'in 800 cm^{-1} civarı Si-CH₃, 1070-1080 cm^{-1} civarı Si-O bantlarına ait pikler ve PAN bloğunun 2243 cm^{-1} civarında -C≡N pikleri verdikleri gözlenmektedir. Bu piklerin varlığı kopolimerlerimizin oluştuğunu, silikon tegomerin yapıya girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.19 : Kopolimer no: 18.11 'in ¹H NMR spekturumu

Şekil 4.19' da verilen Kopolimer 12'nin H-NMR spekturumunda, 2,06 ppm'de PAN'in CH₂ gruplarına ait protonların pikleri, 2,51 ppm'de çözücümüz DMSO-d₆ 'e ait pikler, 3,14'te PAN'in CH gruplarına ait protonların pikleri ve 3,35 ppm'de görülen DMSO-d₆ nın su protonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.20 : 18.11 no'lu kopolimerin 1000 kat büyütülerek alınmış SEM görüntüsü

Şekil 4.20’de 18.11 no’lu kopolimerin SEM görüntüsü verilmektedir. PDMS uç gurubunun etkisi incelenmek istenmiş, fakat kopolimerlerin moleküler ağırlıkları çok yüksek olduğu için gözlenememiştir.

4.2.2. Elektroinduced polimerizasyon

Kimyasal yöntemle yapılan deneylerde alınan yüksek konsantrasyonlardaki Ce^{+4} yerine optimum değer olarak bulunan 10^{-3} mmol/L Ce^{+4} alınmıştır. Deneylerde $N_2(g)$ kullanılmamıştır.

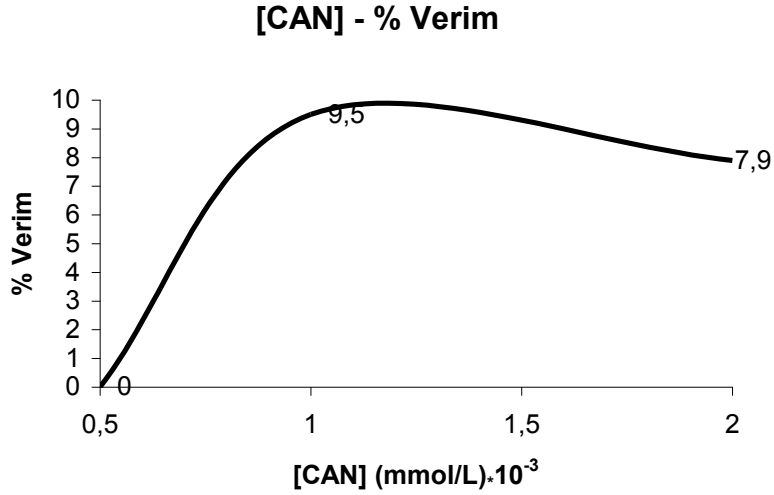
Çizelge 4.3: Elektroinduced yöntemle H-Si 2111 ile yapılan sentezlerin şartları ve sonuçlar

Kopolimer No	$[Ce^{+4}]$ (mmol/L)	$[AN]$ (mol/L)	Elektrolit Miktarı (ml) (0.6 M HNO_3)	$[PDMS]$ (mmol/L)	M_0	% Verim	Reaksiyon Süresi (s)
EI1	10^{-3}	0.7	80	5.2		1.3	1.5
EI2	10^{-3}	0.7	80	10.4	543 000	9.5	1.5
EI3	10^{-3}	0.7	80	15.6	593 000	8.7	1.5
EI4	10^{-3}	0.7	80	18.2	274 00	3.7	1.5
EI5	10^{-3}	0.7	80	20.8	519 000	6.1	1.5
EI6	$2 \cdot 10^{-3}$	0.7	80	10.4	99 000	7.9	1.5
EI7	$5 \cdot 10^{-4}$	0.7	80	10.4	-	-	1.5

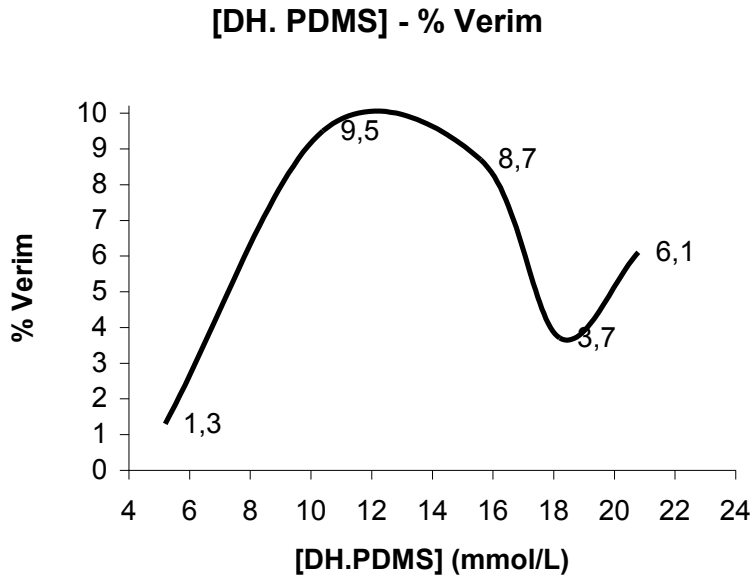
Kopolimer EI1’in Tg’si 62,5 °C olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.3’e göre, elektroinduced sistemde minimum şartlarda katalitik Ce^{+4} konsantrasyonu ile yapılan deneylerde, optimum $[CAN] = 10^{-3}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.21).

Şekil 4.22’de sabit seryum ve akrilonitril konsantrasyonunda PDMS konsantrasyonu arttıkça % verim belli bir değere kadar artmakta fakat kritik silikon konsantrasyonu değerinden sonraki artış % verimi düşürmektedir.



Şekil 4.21 : DH.2111 [CAN]*10⁻³ - % verim grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, elektrolit miktarı = 80 ml 0.6 M HNO₃, [DH. 2111] = 10,4 mmol/L, reaksiyon süresi = 1.5 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C)



Şekil 4.22 : [DH.2111] - % verim grafiği ([AN]= 0.7 mol/L, elektrolit miktarı = 80 ml 0.6 M HNO₃, [Ce^{IV}] = 10⁻³ mmol/L, reaksiyon süresi = 1.5 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20°C)

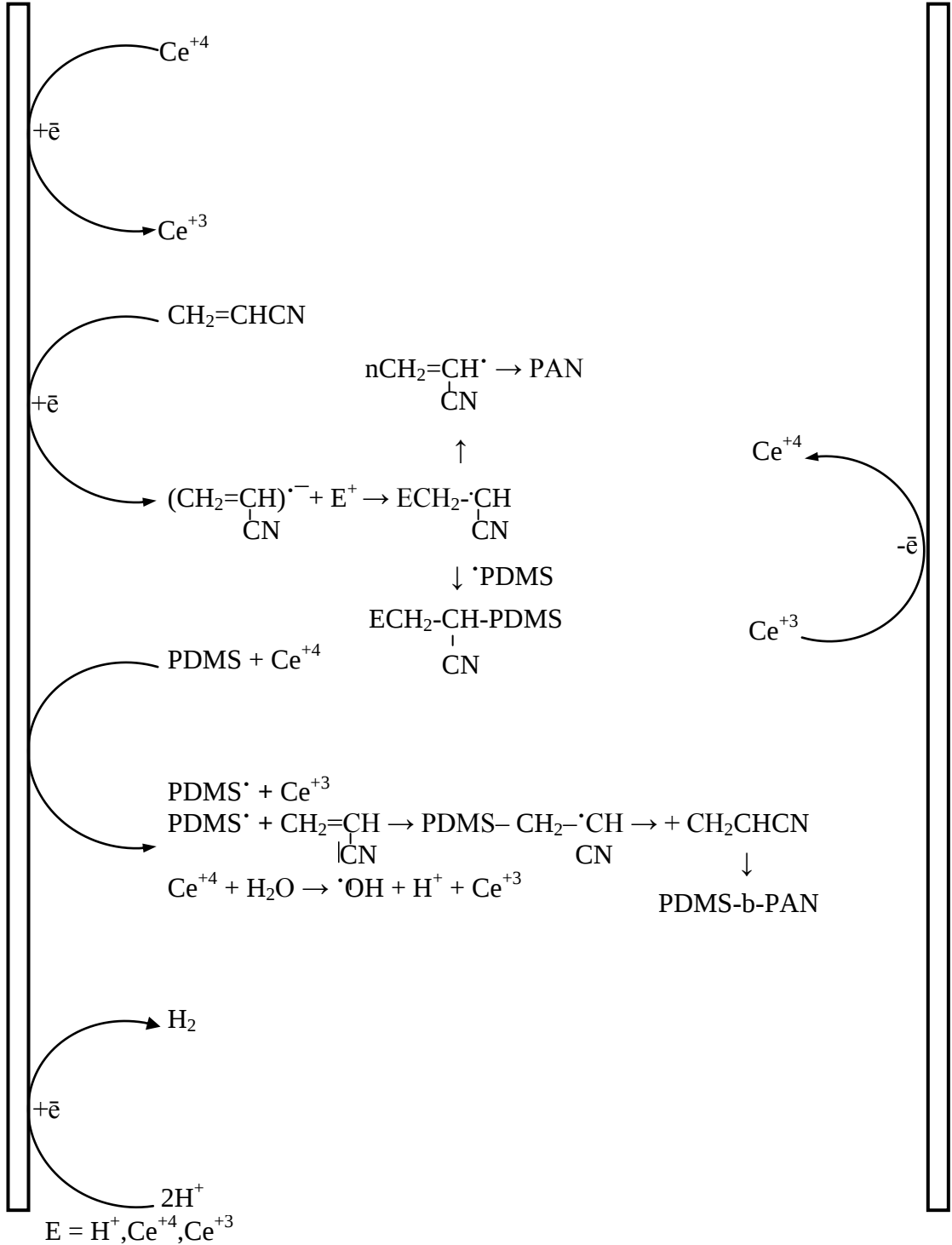
AN-b-PDMS-b-AN kopolimerinin elektroinduced polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 4.23'te verilmiştir.

EI1, EI2, EI3, EI4, EI5, EI6, EI7'nin FTIR spektrumları Ek C'de verilmiştir. Ek C'de verilen PDMS-PAN kopolimerlerinin FTIR spektrumlarında PDMS'in 800 cm⁻¹ civarı Si-CH₃, 1020 ve 1080 cm⁻¹ civarı Si-O bantlarına ait pikler ve PAN bloğunun

2243 cm^{-1} civarında $-\text{C}\equiv\text{N}$ pikleri verdikleri gözlenmektedir. Bu piklerin varlığı kopolimerlerimizin oluştuğunu, silikon tegomerin yapıya girdiğini göstermektedir.

Katot (-) → İndirgenme

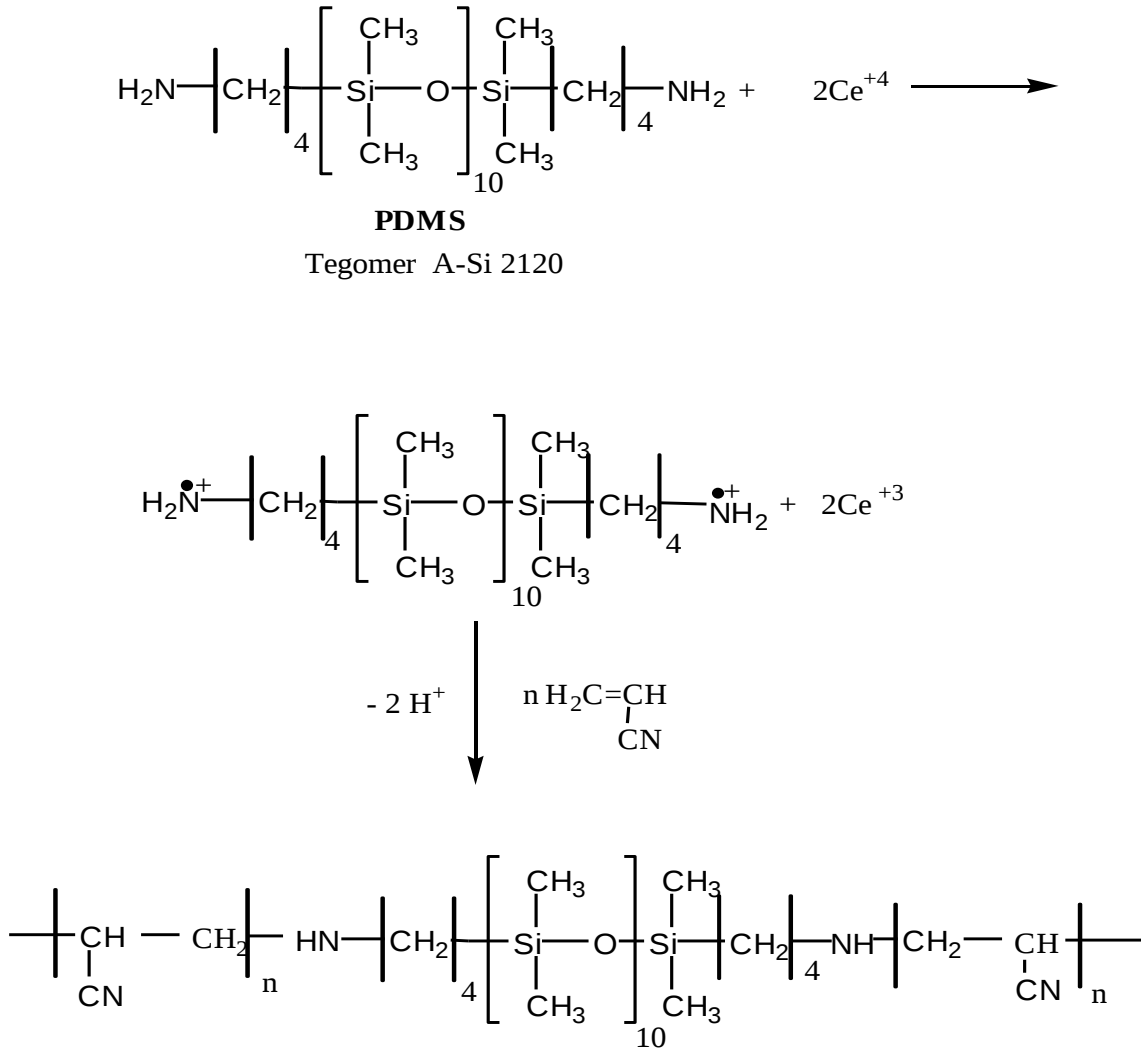
Anot (+) → Yükseltgenme



Şekil 4.23 : PDMS-b-PAN kopolimerinin elektroinduced polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi

4.3 Diamin Sonlu PDMS (A-Si 2120) – Poliakrilonitril Kopolimerleri

Molekül ağırlığı 1000 olan tegomer H-Si 2120 kullanılarak PAN-b-PDMS-b-PAN kopolimeri sentezlenmiştir. CAN oksidant olarak kullanıldığında, PDMS'in NH_2 ' lerinden bir elektron alan Ce^{+4} , Ce^{+3} 'e indirgenerek katyon radikal oluşmaktadır. Oluşan bu radikaller AN'in vinil polimerizasyonunu başlatmaktadır. Ce^{+4} ile olan amin sonlu PDMS'in reaksiyonunun, OH sonlu PDMS reaksiyonundan daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Öngörülen reaksiyon mekanizması Şekil 4.24'teki gibidir.



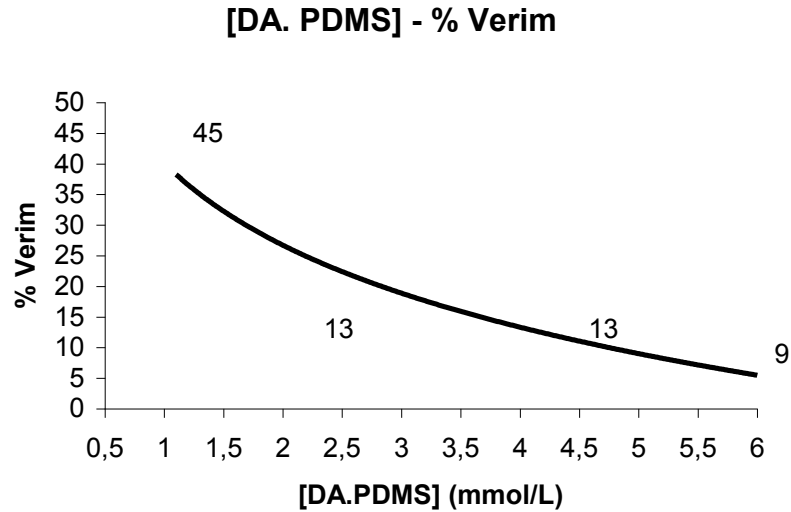
Şekil 4.24 : DA. PDMS-b-PAN reaksiyon mekanizması

Çizelge 4.4 : Ce^{+4} /diamin PDMS redoks sisteminde PAN-b-PDMS-b-PAN sentez şartları ve sonuçlar ($[AN] = 0.7 \text{ mol/L}$, su miktarı = 200 ml)

Kopolimer No	$[Ce^{+4}]$ (mmol/L)	$[PDMS]$ (mmol/L)	Mv	Verim (gr)	% Verim	Tg ($^{\circ}C$)	Yüzey Temas Açısı	Reaksiyon Süresi (s)
21	4.5	4.43	519 000	0.643	7		64.9	4
22	5.2	6.6	-	-	-	-	-	4
23	5.3	0.56	206 000	2.02	25	64	76.5	5
24	5.3	1.10	601 000	4.07	49	42.4	88.2	5
25	5.3	1.10	807 000	3.70	45		78	4
26	5.3	2.20	187 000	1.10	13		78.8	4
27	5.3	4.43	206 000	1.15	13	53	84.7	4
28	5.3	6.00	347 000	0.8	9	47.6	86.3	4
29	6	4.43	360 000	2.264	25		70.4	4

Kopolimer no 23 ve 24'ü karşılaştırdığımızda; PDMS konsantrasyonu iki kat artırıldığında, 5 saatlik reaksiyon süresi sonunda verim iki kat, molekül ağırlığı 3 kat artmıştır. Ayrıca Tg'de azalma, yüzey temas açısında artma görülmüştür.

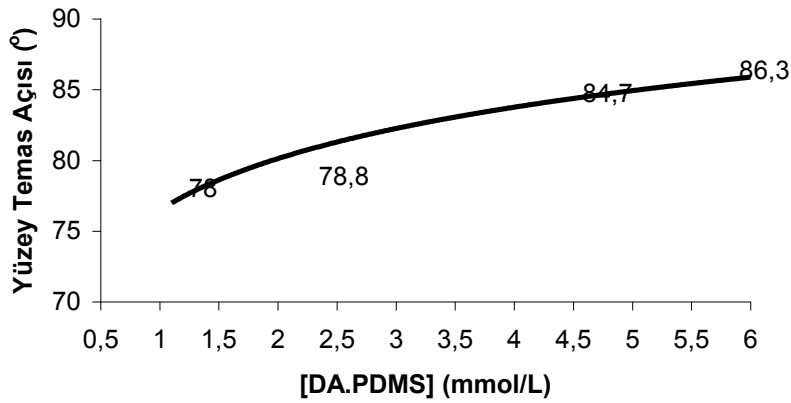
Kopolimer no 24 ve 25 süre açısından karşılaştırılmıştır. 4 saatlik reaksiyon 5 saate uzatıldığında, verim ve yüzey temas açısı artmış, molekül ağırlığı azalmıştır.



Şekil 4.25 : $[DA. PDMS]$ - % verim grafiği ($[AN] = 0.7 \text{ mol/L}$, $[Ce^{+4}] = 5.3 \text{ mmol/L}$, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = $20^{\circ}C$)

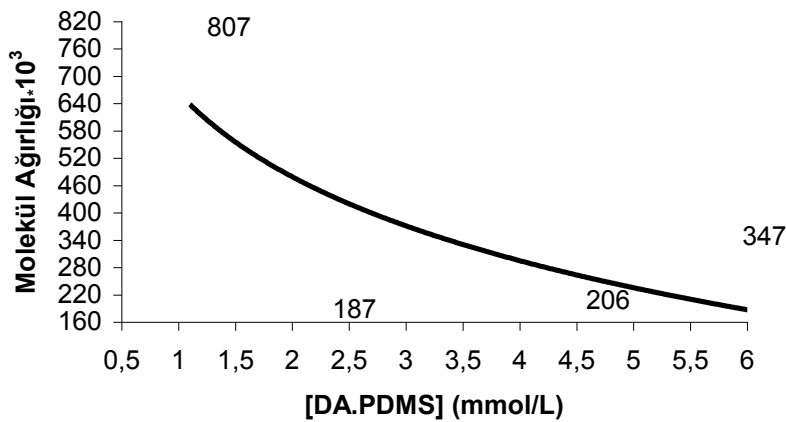
Şekil 4.25'te görüldüğü üzere kullanılan diamin PDMS konsantrasyonu arttıkça elde edilen verimde azalma meydana gelmiştir. Şekil 4.26' da [DA. PDMS] ile yüzey temas açısı arasındaki ilişki incelenmiş, diamin PDMS konsantrasyonu arttıkça yüzey temas açısında artma gözlenmiştir. Kopolimerlerin az miktarda PDMS içermelerine rağmen yüksek yüzey temas açılarına sahip olmaları, PDMS in yüksek yüzey enerjisine ve düşük çözünürlüğüne sahip olmasına bağlı olarak PDMS segmentlerinin cam yüzeylerde kururken hava-polimer arayüzeyine göç etmeleri ile açıklanabilir.

[DA. PDMS] - Yüzey Temas Açısı



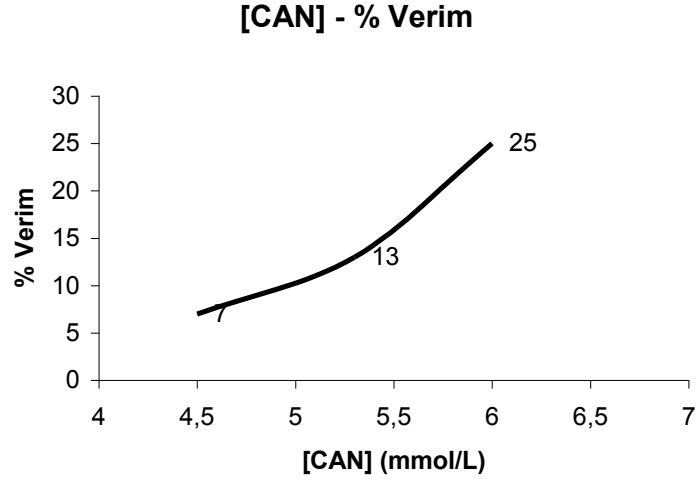
Şekil 4.26 : [DA. PDMS] – yüzey temas açısı grafiği ([AN] = 0.7 mol/L, $[Ce^{+4}] = 5.3$ mmol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20 °C)

[DA. PDMS] - Molekül Ağırlığı

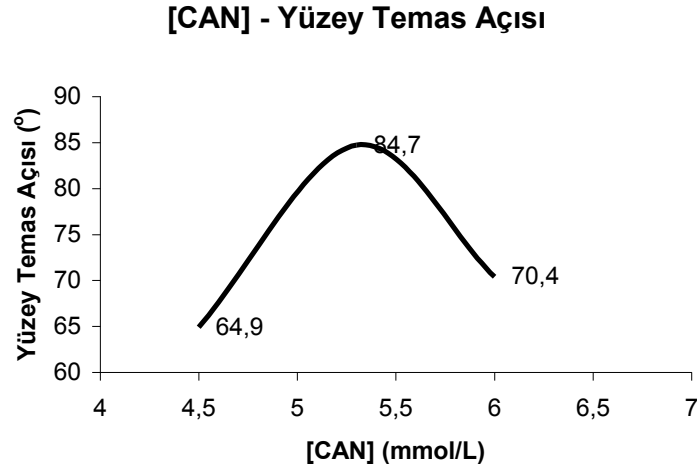


Şekil 4.27 : [DA. PDMS] – molekül ağırlığı grafiği ([AN] = 0.7 mol/L, $[Ce^{+4}] = 5.3$ mmol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı=20 °C)

Şekil 4.27'deki grafikte diamin PDMS konsantrasyonunun artışı, molekül ağırlığının azalmasına neden olduğu görülmektedir. Şekil 4.28'de sabit diamin PDMS konsantrasyonunda CAN konsantrasyonu arttırıldıkça % veriminde artış görülmektedir.



Şekil 4.28 : [CAN] – DA. PDMS % verim grafiği ([AN] = 0.7 mol/L, [PDMS]= 4.43 mmol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı=20 °C)

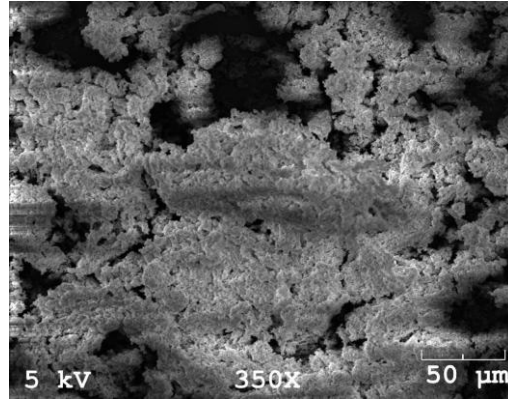


Şekil 4.29 : [CAN] – DA. PDMS yüzey temas açısı grafiği ([AN] = 0.7 mol/L, [PDMS] = 4.43 mmol/L, su miktarı = 200 ml, reaksiyon süresi = 4 saat, reaksiyon sıcaklığı = 20 °C)

Şekil 4.29'daki grafik, sabit diamin PDMS konsantrasyonunda [CAN] arttıkça yüzey temas açısının önce arttığı fakat bir noktadan sonra azaldığı görülmektedir.

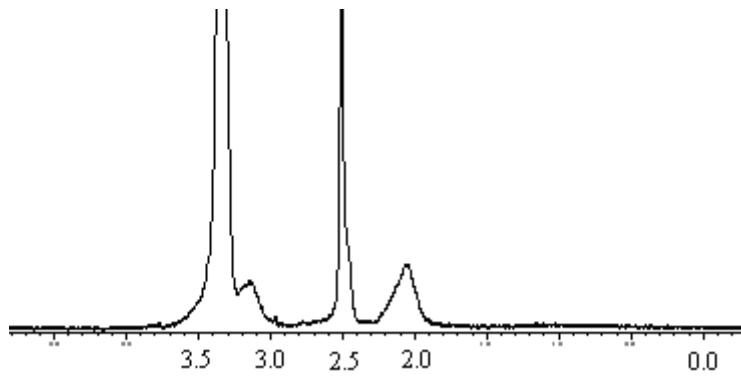
H-Si 2120 ve AN monomerleriyle sentezlenen, sırasıyla 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 no'lu PAN-b-PDMS-b-PAN kopolimerlerinin FTIR Spektrumları Ek D'de verilmiştir.

Ek D'de verilen PDMS-PAN kopolimerlerinin FTIR spektrumlarında PDMS'in 800 cm^{-1} civarı Si-CH₃, 1020, 1080 cm^{-1} civarı Si-O bantlarına ait pikler, 1450 civarı C-N, 1620 cm^{-1} civarı N-H ve PAN bloğunun 2243 cm^{-1} 'de -C≡N pikleri verdikleri gözlenmektedir. Bu piklerin varlığı kopolimerlerimizin oluştuğunu, silikon tegomerin yapıya girdiğini göstermektedir.



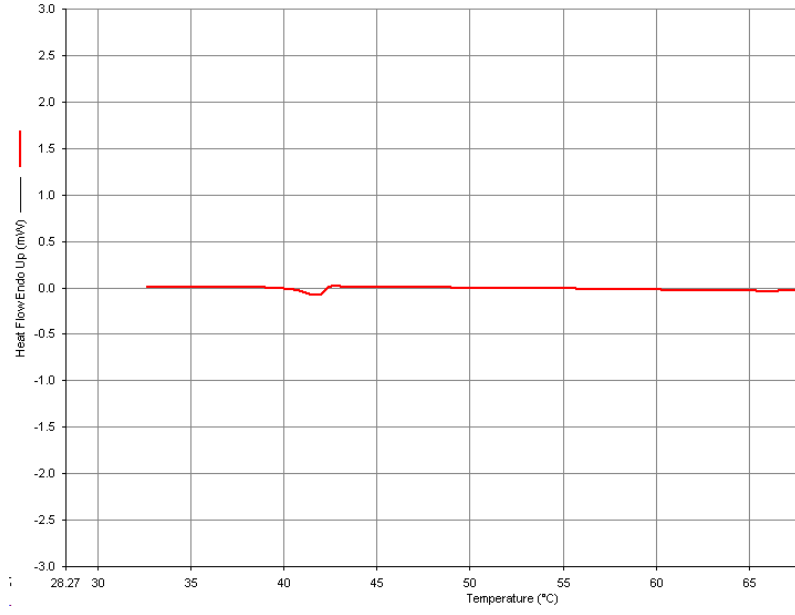
Şekil 4.30 : 25 no'lu kopolimerin 350 kat büyütülerek alınmış SEM görüntüsü

Şekil 4.30'de 25 no'lu kopolimerin SEM görüntüsü verilmektedir. PDMS uç gurubunun etkisi incelenmek istenmiştir. Fakat kopolimerlerin moleküler ağırlıkları çok yüksek olduğu için gözlenememiştir.



Şekil 4.31 : Kopolimer no 25'in ¹H NMR spektrumu

Şekil 4.31' de görülen 25 no'lu kopolimerin ¹-H NMR spektrumunda 2.06 ppm'de PAN'in CH₂ gruplarına ait protonların pikleri, 2.51 ppm'de çözücümüz DMSO-d₆ 'e ait pikler, 3.14 ppm'de PAN'in CH gruplarına ait protonların pikleri ve 3.34 ppm'de DMSO-d₆ nın su protonlarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.32 : 18 no'lu kopolimerin DSC grafiği

Şekil 4.32'te 24 no'lu kopolimerin DSC grafiğinde 42 °C'de bir Tg si olduğu görülmektedir. Homo PAN e göre yaklaşık 60 °C civarında daha düşük Tg li kopolimerin ABA tipi olduğunu söyleyebiliriz [36].

5. SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, sulu ortamda, azot ortamında, radikal polimerizasyonla tek kademede, ucuz ve kolay bir yöntemle dihidroksi veya diamin uçlu PDMS ve akrilonitril monomerleriyle ABA türü triblok PAN-b-PDMS-b-PAN veya monohidroksi uçlu PDMS ve akrilonitril monomerleriyle AB türü yüksek molekül ağırlıklı diblok PAN-b-PDMS kopolimerleri kimyasal olarak ve H-Si 2111 ile hem kimyasal hem de elektroinduced olarak sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak CAN kullanılmıştır.
2. FTIR, ^1H NMR spektrumları silikon tegomerin yapıya girdiğini kanıtlamaktadır. DSC ölçümlerinde blok kopolimerlerin Tg değerlerinin homopolimere göre düşük olması kopolimerizasyonu desteklemektedir.
3. SEM fotoğraflarına bakıldığında, CAN varlığında MH. PDMS, DH. PDMS, DA. PDMS ve AN monomerlerinin vinil polimerizasyonu sonucu yüksek molekül ağırlıklı blok kopolimer oluşmasından ve fotoğraflarının birbirine benzer olmasından dolayı PDMS-b-AN vinil polimerizasyonunda monomer olarak kullanılan PDMS'in uç grubunun etkisi görülememiştir.
4. Farklı PDMS blok kopolimerlerinin molekül ağırlığı, PDMS monomerinin molekül ağırlığı arttıkça azalmıştır.
5. PDMS konsantrasyonu arttıkça blok kopolimerlerin yüzey temas açısında artış görülmüştür. Kopolimerlerin az miktarda PDMS içermelerine rağmen yüksek yüzey temas açılarına sahip olmaları, PDMS in yüksek yüzey enerjisine ve düşük çözünürlüğüne sahip olmasına bağlı olarak PDMS segmentlerinin cam yüzeylerde kururken hava-polimer arayüzeyine göç etmeleri ile açıklanabilir.
6. Elyaf olarak kullanılacak polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı çok yüksek olursa, liflerin gerilmesi güçleşeceği gibi, ütüleme işlemi de zorlaşır. Camsı geçiş sıcaklığı çok düşük liflerden dokunan kumaşlar ise buruşuk olur. AB tipi kopolimer veren monohidroksil uçlu tegomerle sentezlenen kopolimerlerin Tg'leri 55-83 °C civarı, ABA tipi kopolimer veren dihidroksil uçlu tegomerlerle sentezlenen kopolimerlerin

Tg'leri 65 °C civarı, diamin uçlu tegomer ile ABA tipi olarak sentezlenen kopolimerlerin Tg'leri ise 40-60 °C civarı olarak ölçülmüştür. Ütüleme için en iyi sıcaklık 50 °C civarıdır. Sentezlenen kopolimerlerimiz de uygun ütüleme sıcaklığına yakın olması elyaf olarak kullanılabilirliğini göstermektedir [37].

KAYNAKLAR

- [1] **Baysal, B.**, 1994. *Polimer Kimyası*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [2] **Saçak, M.**, 2004. *Polimer Kimyası*, Gazi Yayınları, Ankara.
- [3] **Hazer, B.**, 1997. Macrointermediates for Block and Graft Copolymers, *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, p:725, Marcel Dekker Inc.
- [4] **Yağcı, Y.; Reetz, I.**, 1997. Azo Initiators as Transformation Agents for Block Copolymer Synthesis, *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, p:735, Marcel Dekker Inc.
- [5] **Odian, G.**, 2004. *Principles of Polymerization*, p:216, Wiley Interscience.
- [6] **Erbil, H.Y.**, 2000. *Polymerization and Copolymerization With Acrylic Monomers*, CRC Press LLC, USA.
- [7] **Thomas W.M.**, 1960. *Fortsch.Hochpolymer*, Fortsch., 2, 401.
- [8] **Flory, P. J.**, 1937. *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 241.
- [9] **ÖZ, N.K.**, 1997. Organofosfonik asit içeren vinil polimerler sentezi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Moad, G., Solomon, D.H.**, 2006. *The Chemistry of Radical Polymerization*, p:104, 2nd Edition, Elsevier Ltd., London.
- [11] **Saldick, J.**, 1956. *J. Polym. Sci.*, 17 : 73.
- [12] **Mino, G., Kaizeman, S.**, 1958. *J. Polym., Sci.*, 31 . 242.
- [13] **Nayak, P. L., Lenka, S.**, 1980. *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, C19: 83
- [14] **Misra, G. S., Bajapai, U. D. N.**, 1982. *Prog. Polym. Sci.*, 8: 61.
- [15] **Qiu, K. Y.**, 1992. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 63: 69.
- [16] **Misra, B.N., Jassal, J.K., Pande, C.S.**, 1978. *Indian J. Chem.*, 16A(12) : 1033.
- [17] **Duke, F.R., Forist, R.A.**, 1949. *J. Am. Chem. Soc.*, 71 : 2790.
- [18] **Duke, F.R., Bremer, R. F.**, 1951. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 : 5179.
- [19] **Dahn, M.A., Kolchin, I.K., Serebryakov, B.R.**, 1971. *Progress in Materials Science Series volume VI*, p:ix, Acrylonitrile Technomic Publishing Co.Inc.
- [20] **Matsuzaki, K., Uryu, T., and Asakura, T.**, 1996. *NMR Spectroscopy and Stereoregularity of Polymers*, , Japan Scientific Societies Pres, Tokyo.
- [21] **Dahn, M.A., Kolchin, I.K., Serebryakov, B.R.**, 1971. *Progress in Materials Science Series volume VI*, p:120,144, Acrylonitrile Technomic Publishing Co.Inc.

- [22] **Saraç, A.S., Özkara, S., USTAMEHMETOĞLU, B., and ÖZGÜR, G.,** 1999. Electroinduced polymerization of acrylonitrile in the presence of Ce(IV), *J. Polym. Sci.*, **37**, 2319-2327.
- [23] **Carraher C., E.,** 2003. *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*, 6 th Edition, Marcel Dekker, NewYork.
- [24] **Salamone, J.C.,** 1996. *Encyclopedia of Polymeric Materials* , p:451, CRC Pres, Boca Raton.
- [25] **Saçak, M.,** 2004. *Polimer Kimyası*, p:395, Gazi Yayınları, Ankara.
- [26] **Atıcı, O., G., Akar, A., Ayar, Y., Mecit, O.,** 1999. Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization, *J. App. Poly. Sci.*, **71**, 1385-1395.
- [27] **Galioglu, O., Soydan, A.B., Akar, A., Saraç, A.S.,** 1994. Block/Graft Copolymer Synthesis via Ceric Salt, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **214**, 19-28.
- [28] **Günaydın, Ö., Toppare, L., Yağcı, Y., Harabagiu,V., Pintela, M., Simionescu, B.C.,** 2002. Synthesis of Conducting Polysiloxane - Polypyrrole Graft Copolymers, *Polymer Bulletin*, **47**, 501-508.
- [29] **Zeigler, J.M., Fearon, F.W.G,** 1990. *Silicon-Based Polymer Science*, p:47-68, American Chemical Society, Washington..
- [30] **Kızılcan, N., Akar, A.,** 2005. Modification of Cyclohexanone Formaldehyde Resins with Silicone Tegomers, *Journal of App. Poly. Sci.*, **98**, 97-101.
- [31] **Baysal, B., Uyanık, N., Hamurcu, E., Cvetkousko, M.,** 1996. *J. App. Poly. Sci.*, **60**, 1369.
- [32] **Uyanık, N.,** 1997. *J. App. Poly. Sci.*, **64**, 1961.
- [33] **Akar, A., Kızılcan, N., Ustamehmetoğlu, B., Çolak, D., Saraç, A.S., Çolak, C.,** 2007., Block Copolymers of N-Vinyl Carbazole and α,ω -Dihydroxy Polydimethylsiloxane, *J. App. Poly. Sci.*, **106**, 3694-3702.
- [34]. **Cleland,R.L., Stockmayer,W.H.,**1955. *J.Polymer Science* , **17**,473.
- [35] **Öz, N., Akar, A. ,** 2006. Redox Initiation System of Ceric Salt and α,ω -Dihydroxy Poly(dimethylsiloxane)s for Vinyl Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 2112-2116.
- [36] **Baysal, B. M.; Uyanık, N.; Akar, A.,** 1996. *J Appl Polym Sci.*, **60**, 1369.
- [37] **Başaran, İ.,** *Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

EKLER

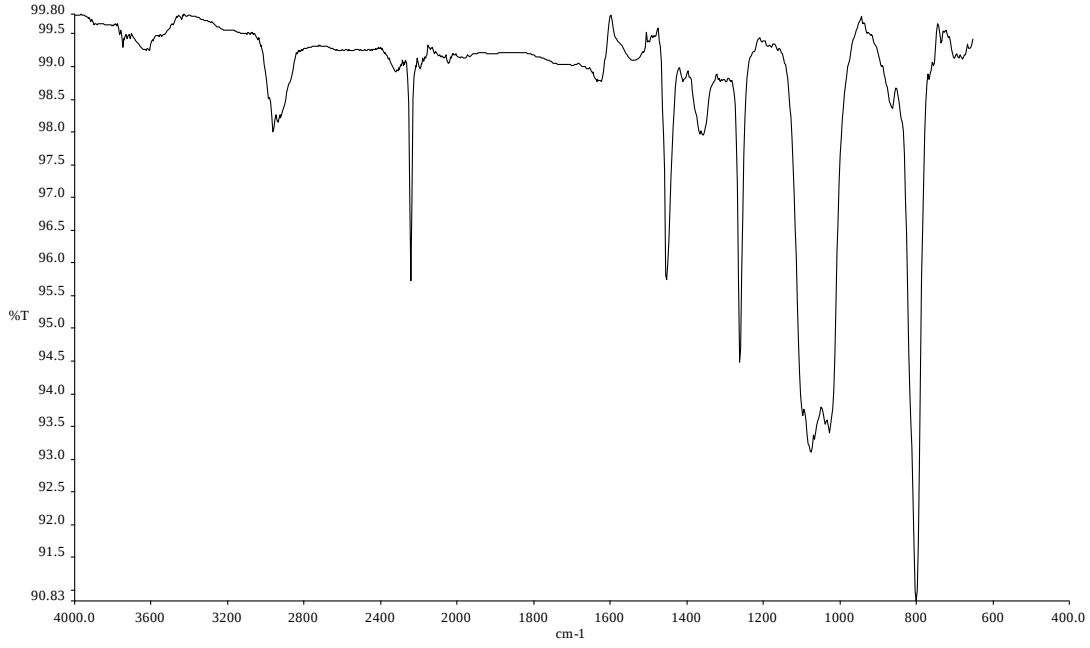
Ek A: MH. PDMS-b-PAN Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları.

Ek B: DH. PDMS-b-PAN Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları.

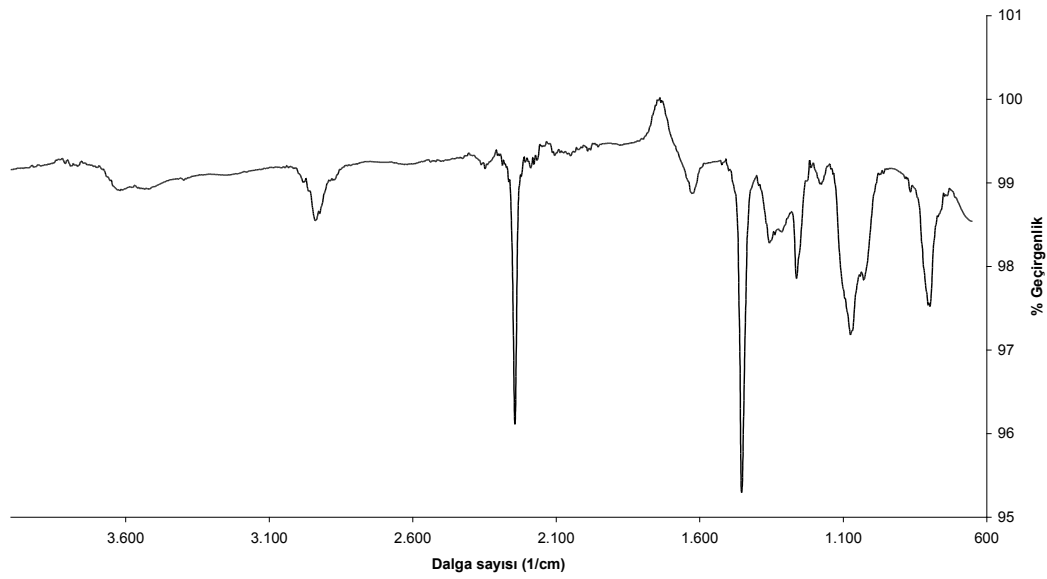
Ek C: Elektroinduced Yöntemiyle Sentezlenen DH. PDMS-b-PAN Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları.

Ek D: DA. PDMS-b-PAN Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları.

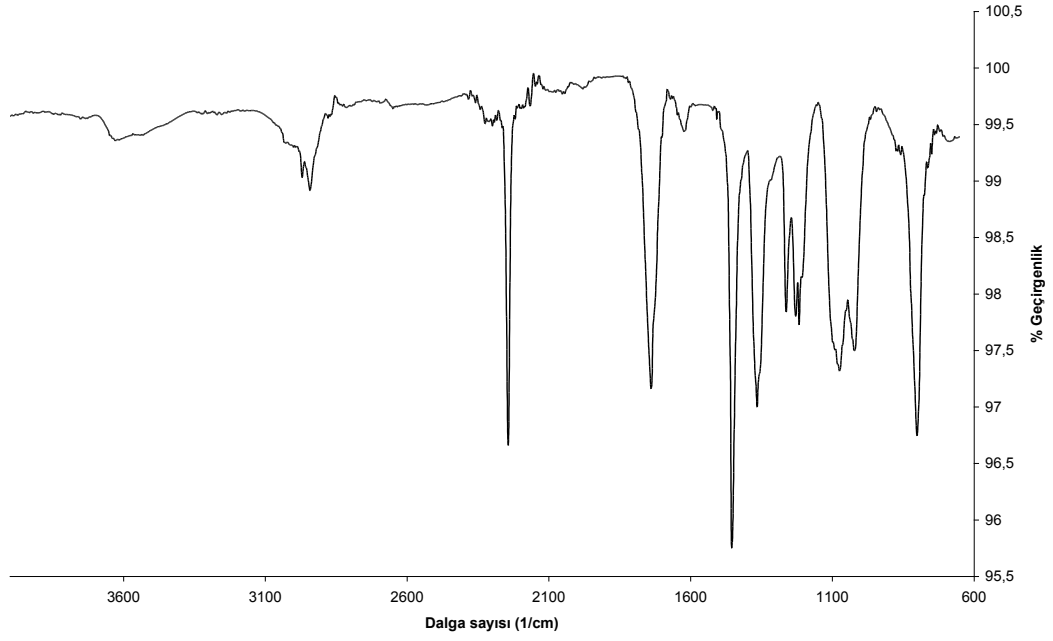
EK A



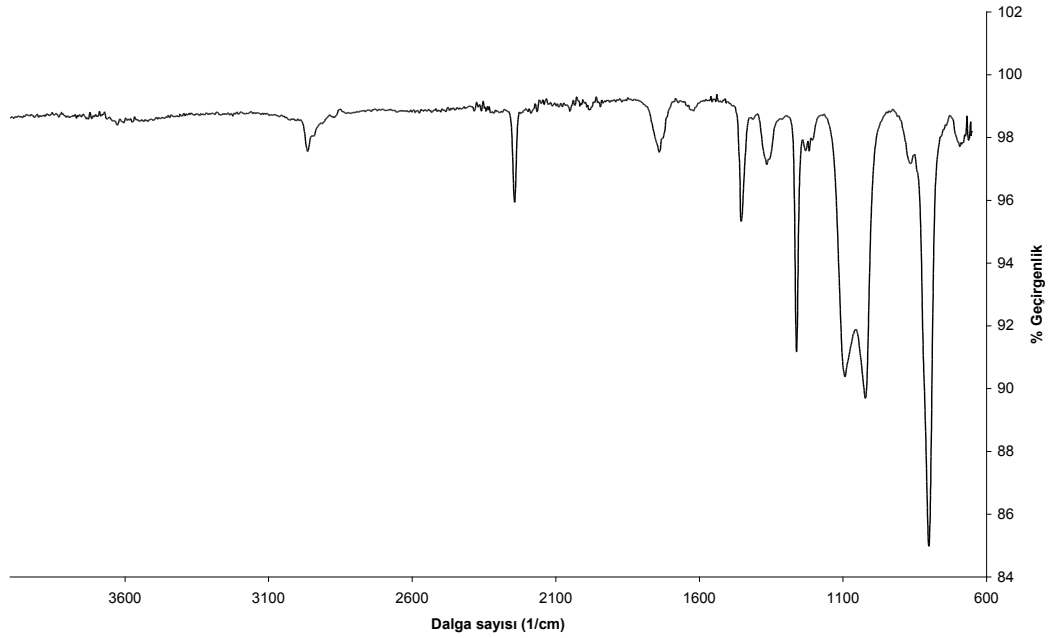
Şekil A.1 : 1 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



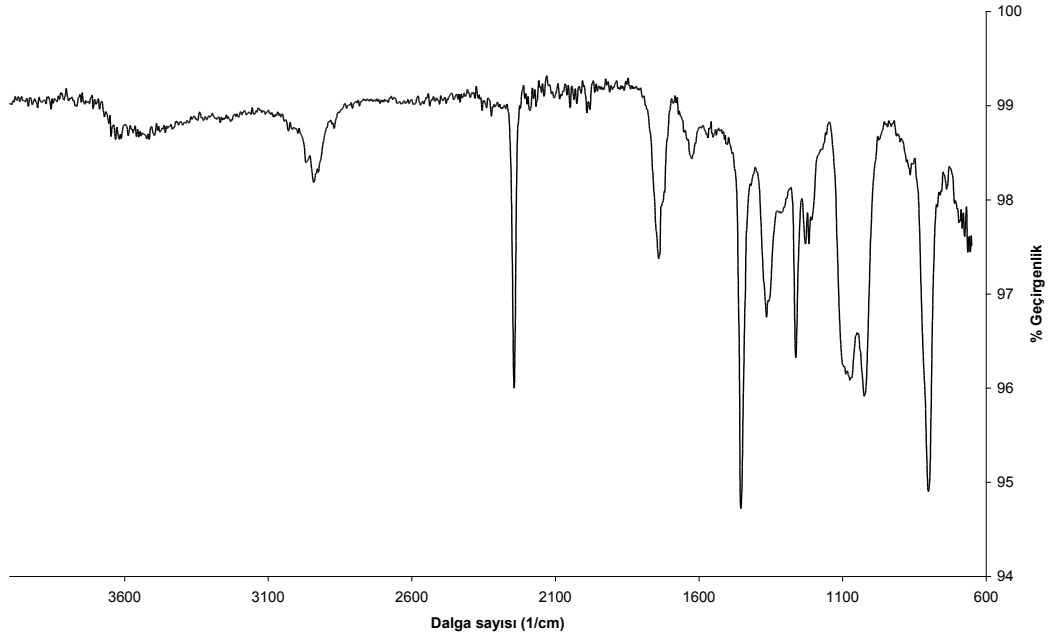
Şekil A.2 : 2 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



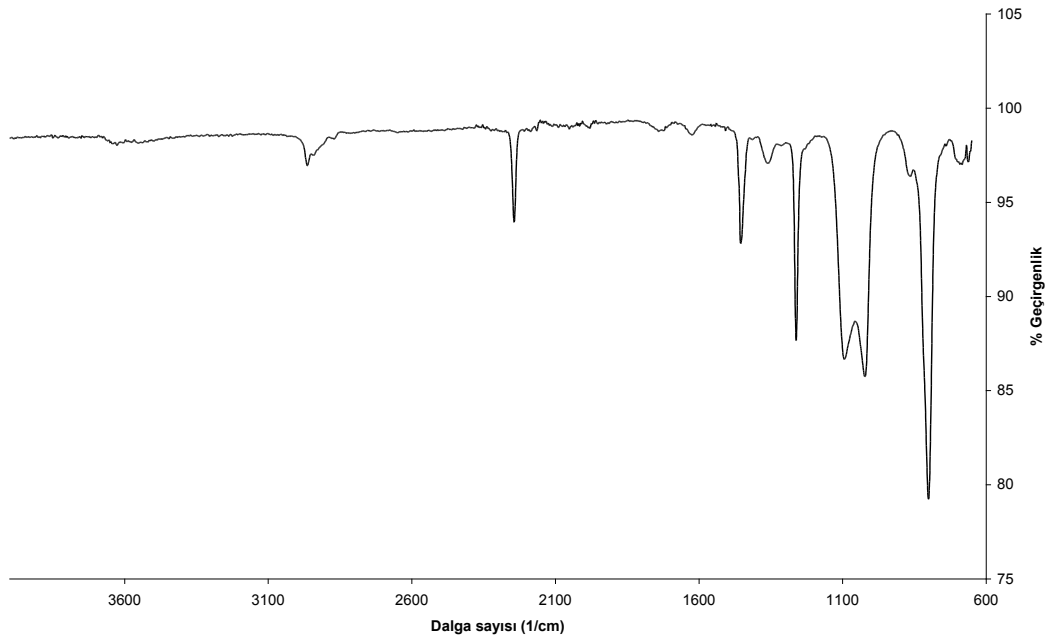
Şekil A.3 : 3 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



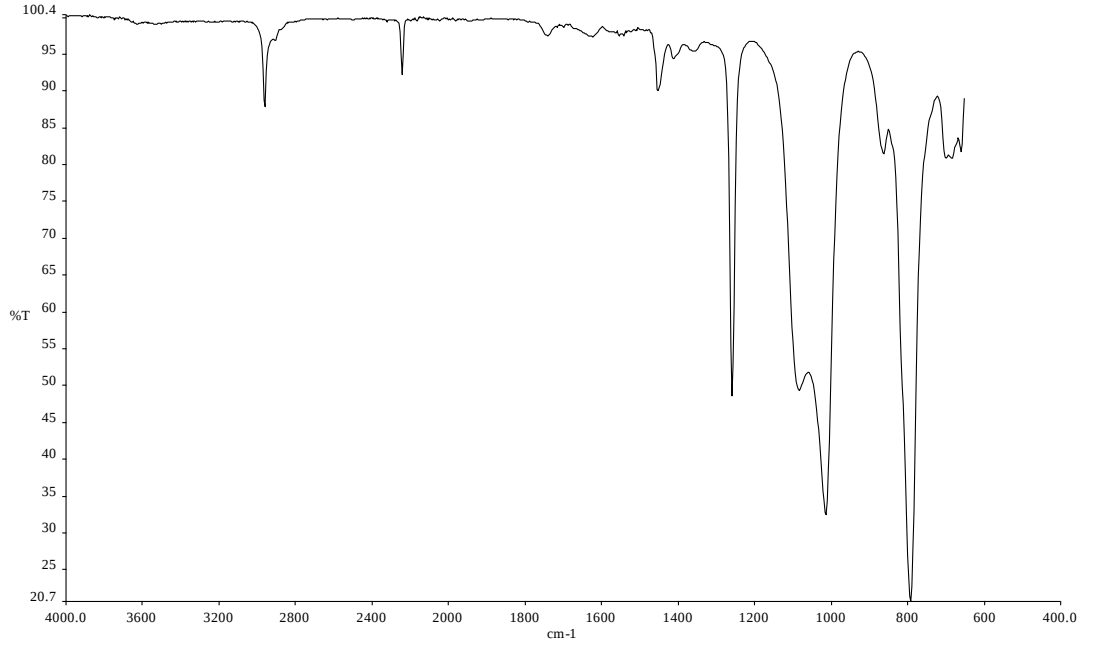
Şekil A.4 : 4 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



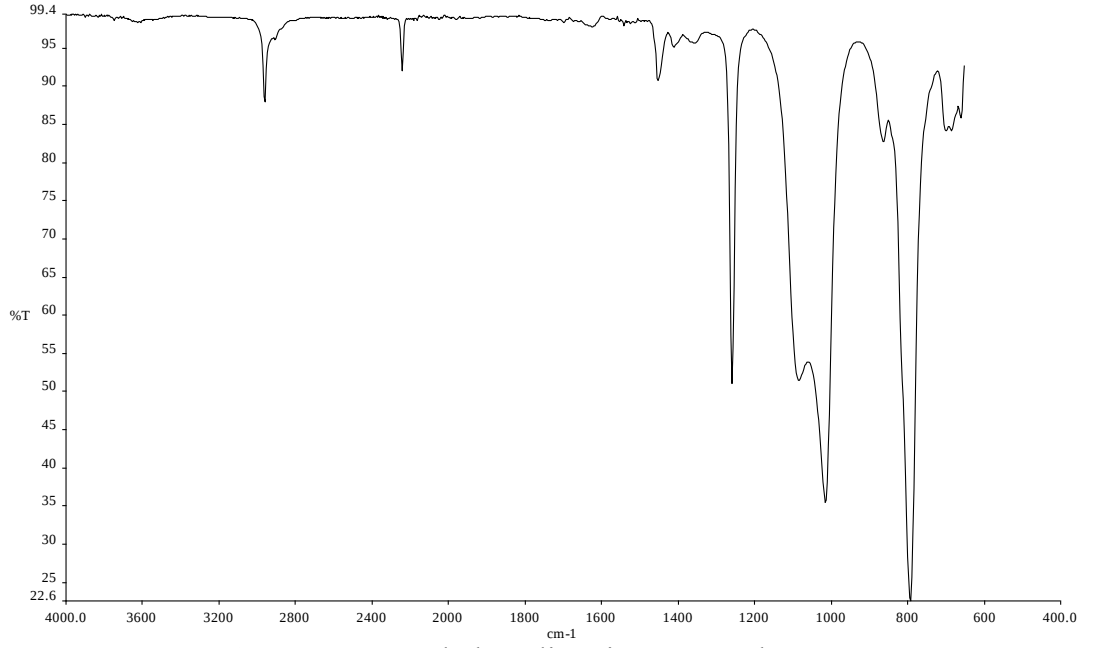
Şekil A.5 : 5 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



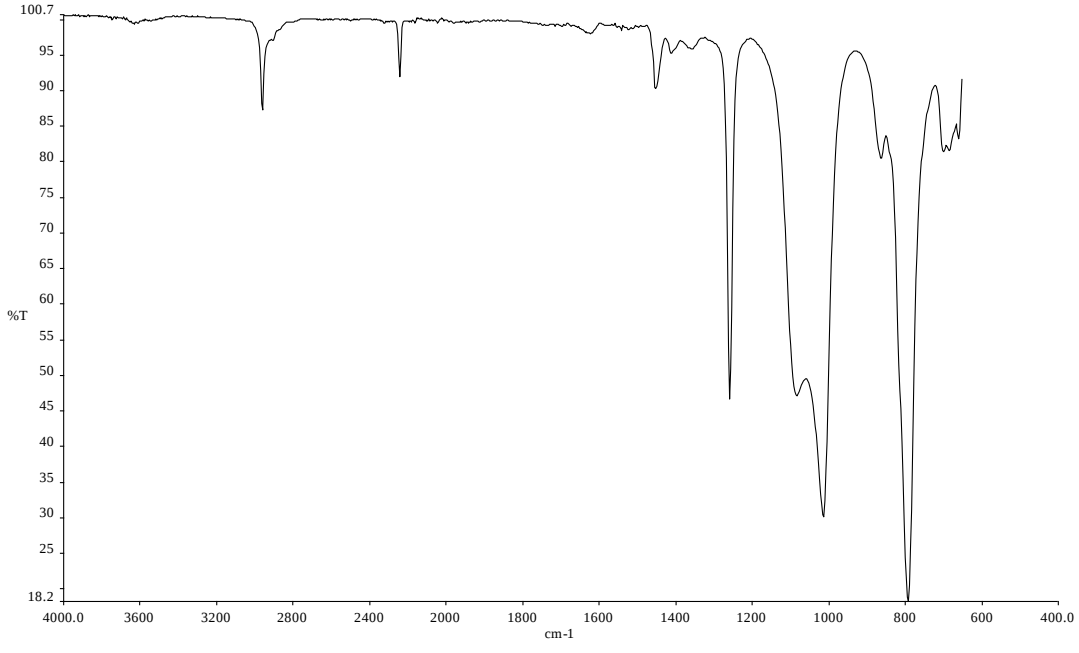
Şekil A.6 : 6 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



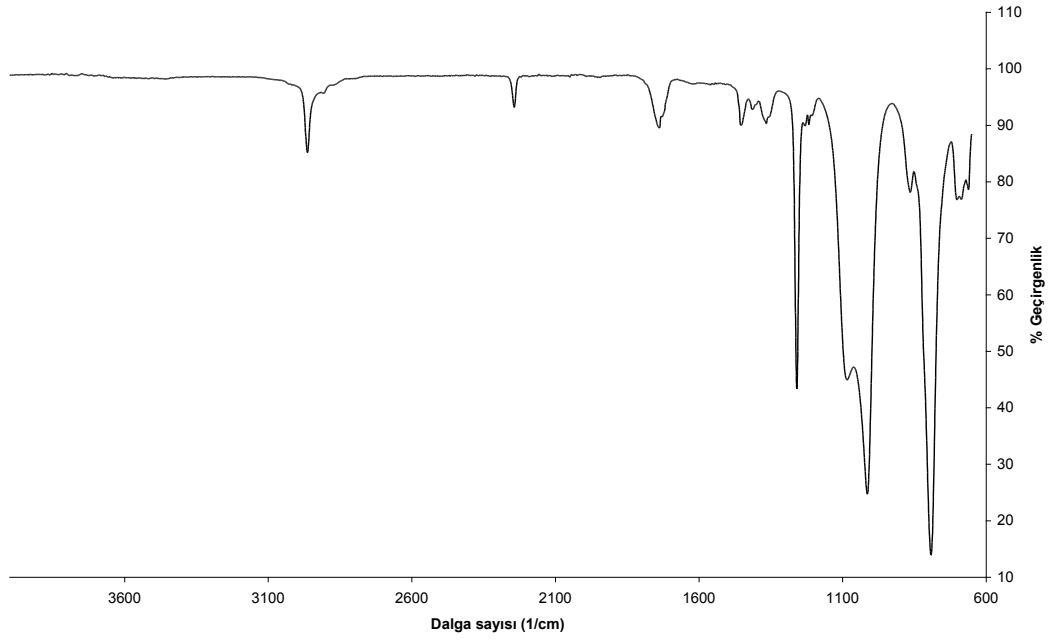
Şekil A.7 : 7 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



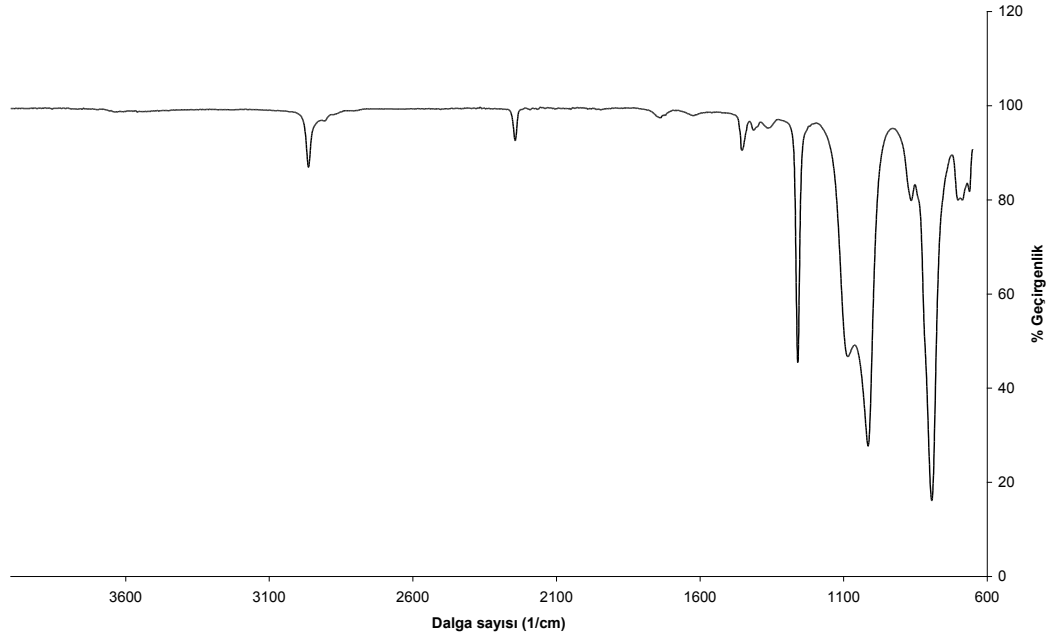
Şekil A.8 : 8 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu.



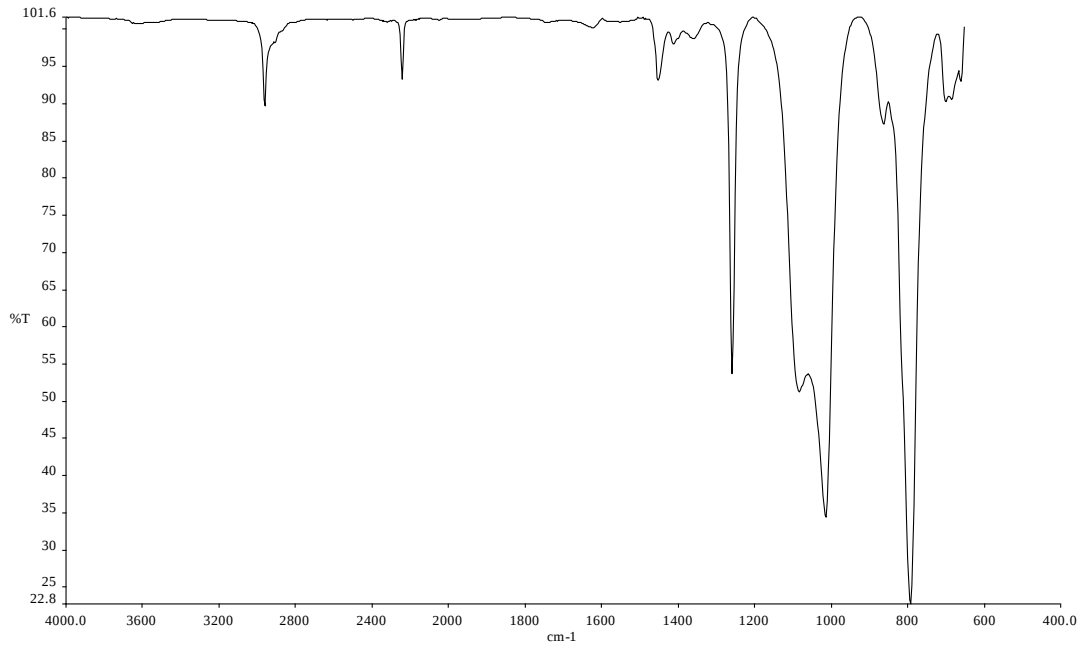
Şekil A.9 : 9 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



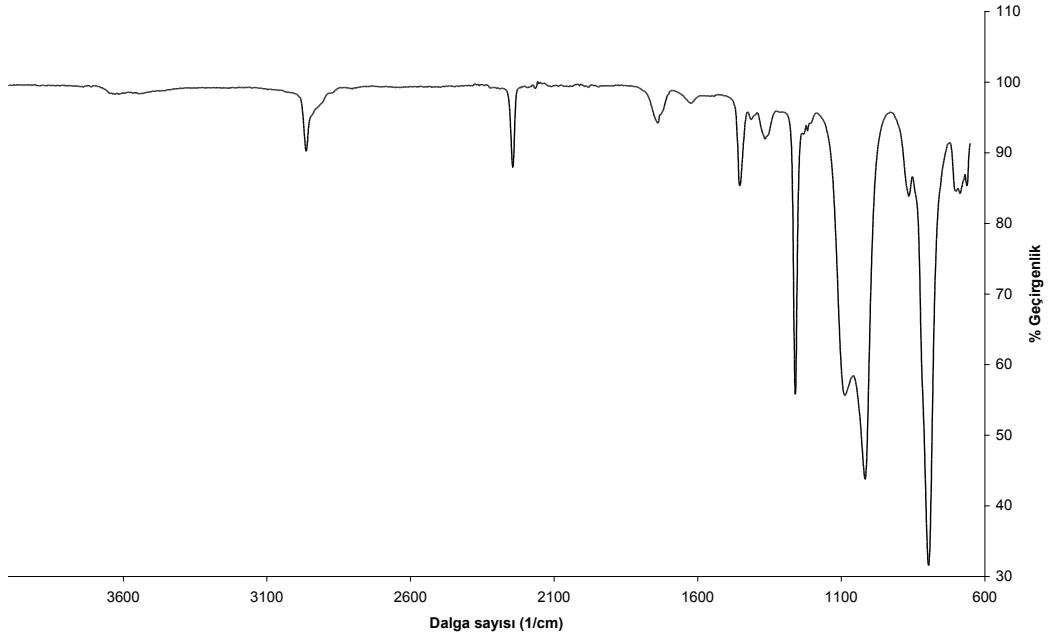
Şekil A.10 : 10 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



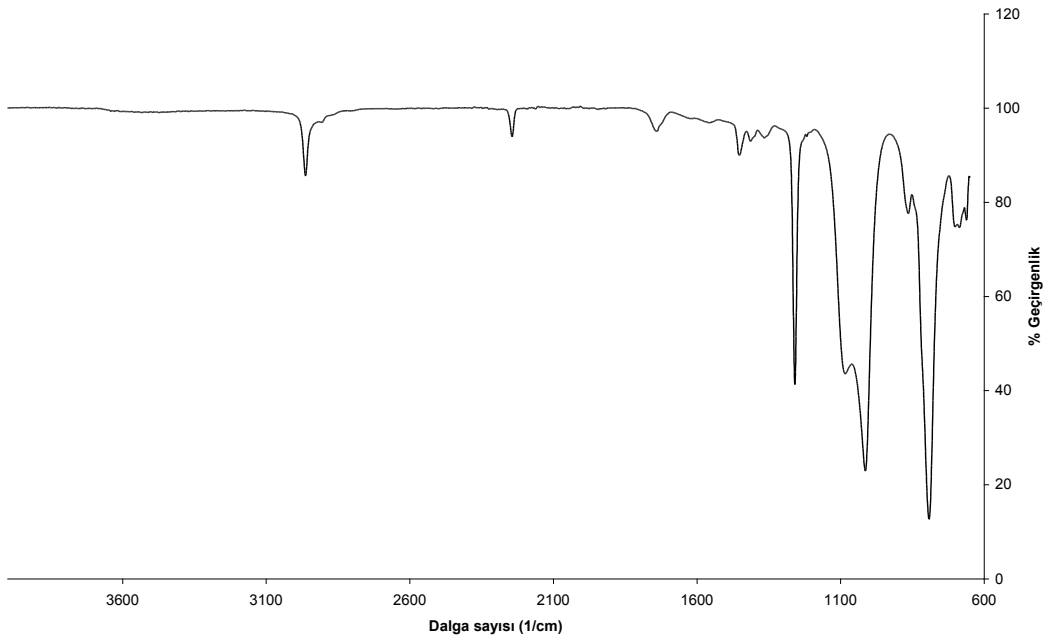
Şekil A.11 : 11 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



Şekil A.12 : 12 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu

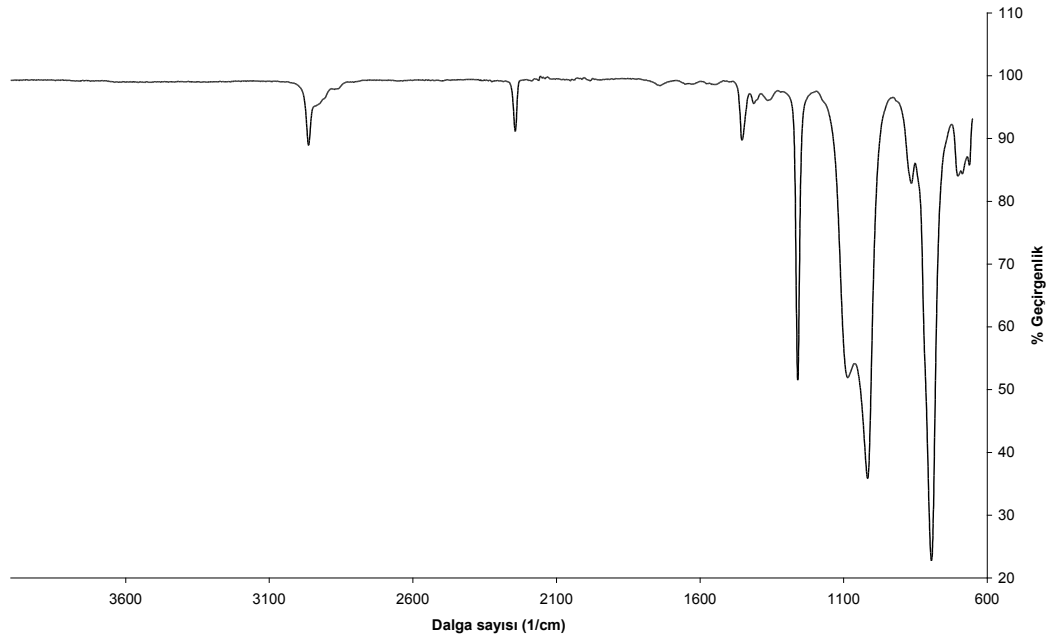


Şekil A.13 : 13 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu

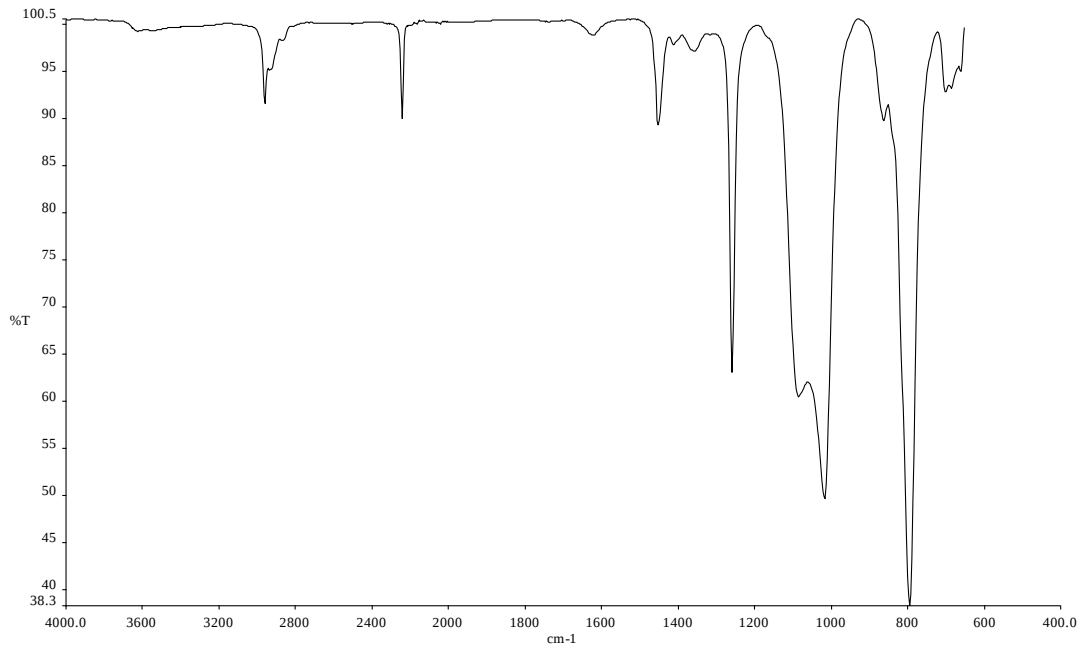


Şekil A.14 : 14 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu

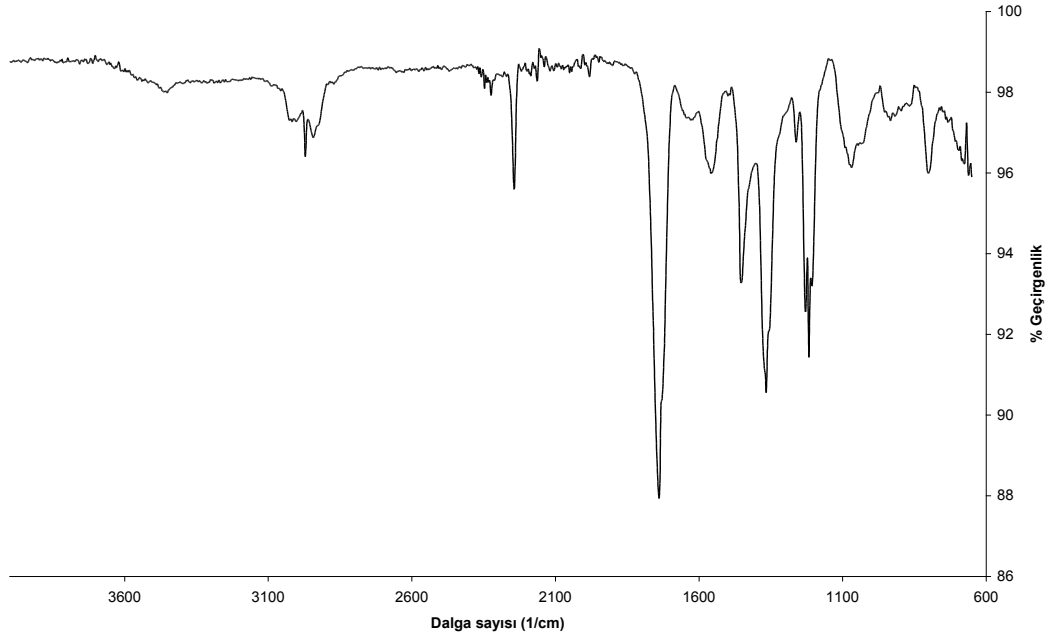
EK B



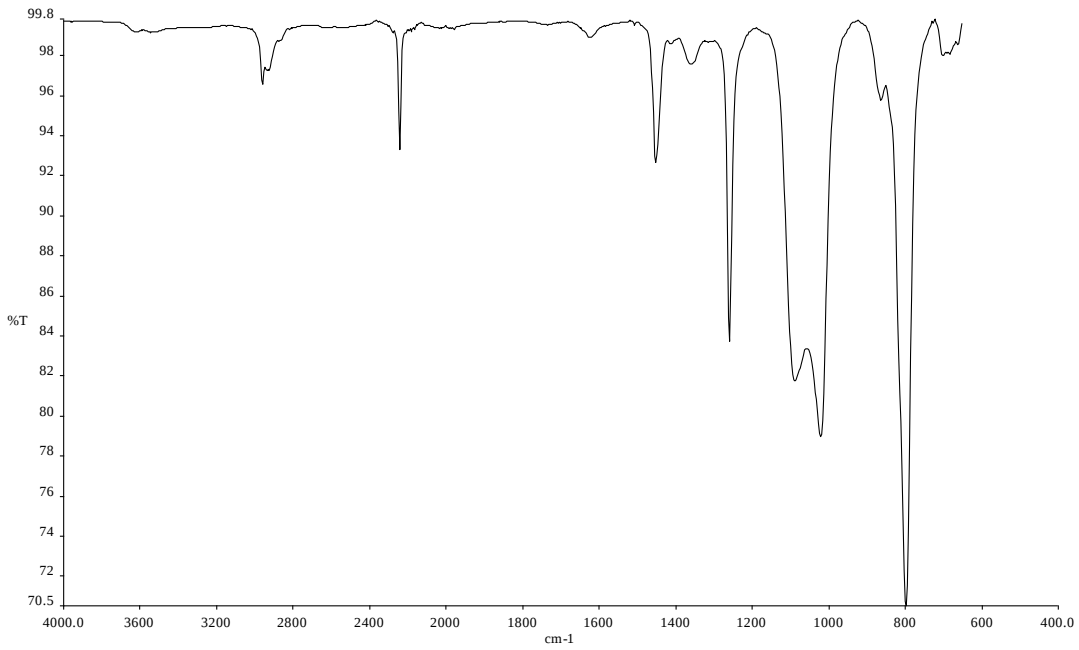
Şekil B.1 : 15 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



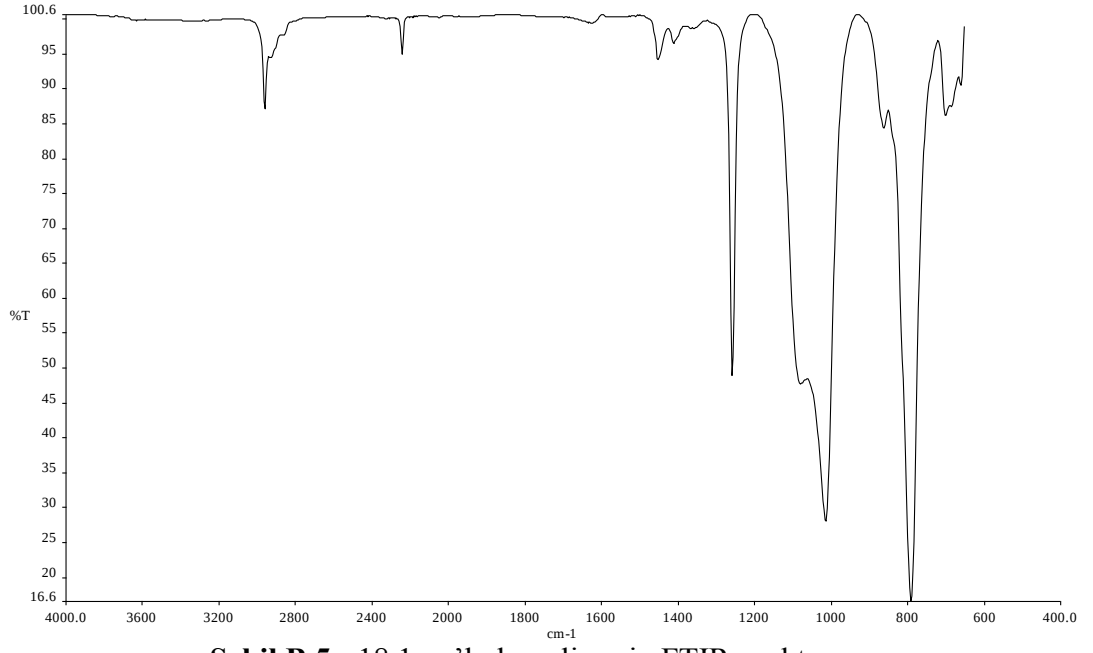
Şekil B.2 : 16 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



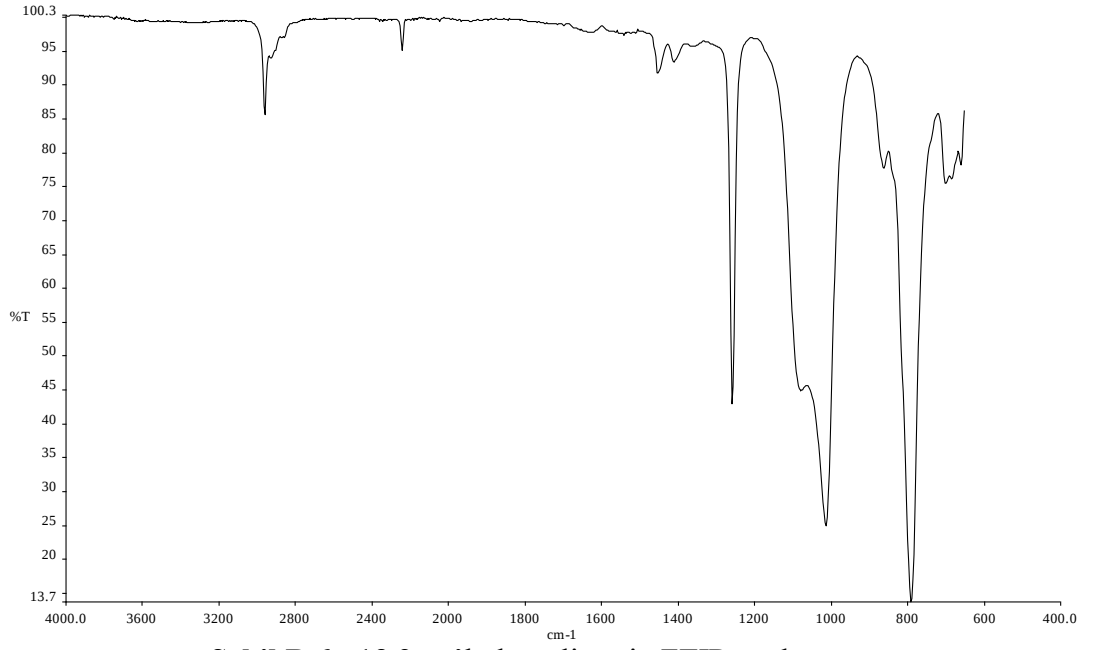
Şekil B.3 : 17* no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



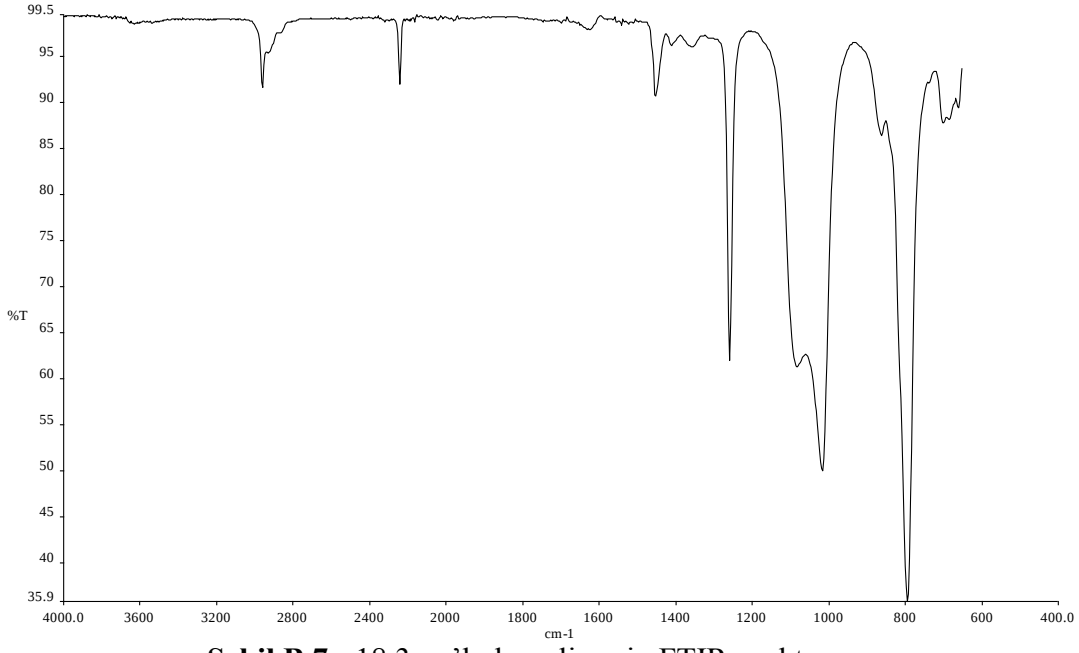
Şekil B.4 : 17 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



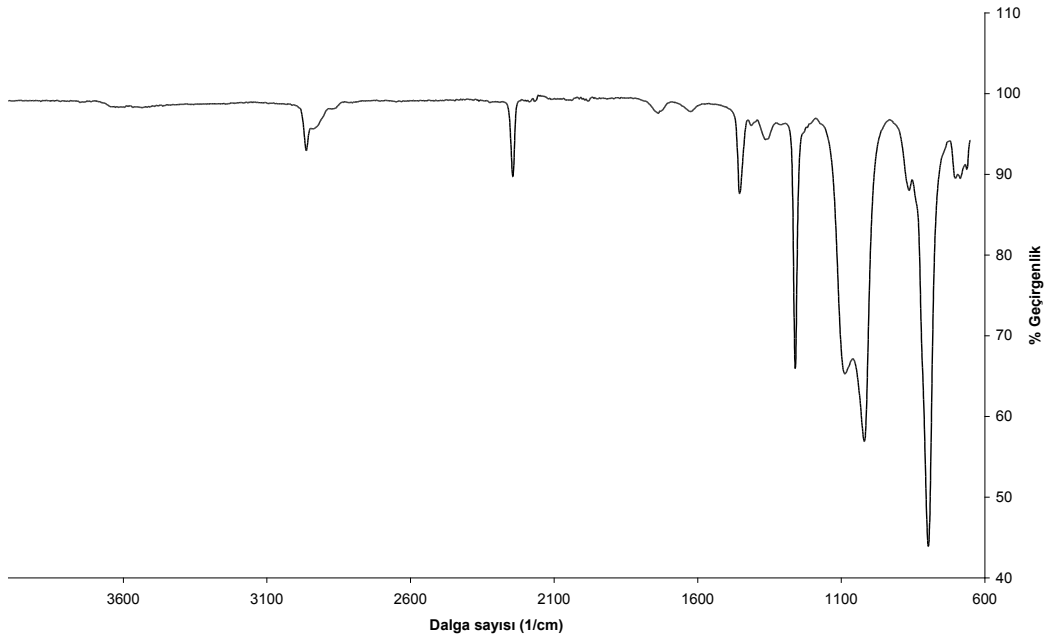
Şekil B.5 : 18.1 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



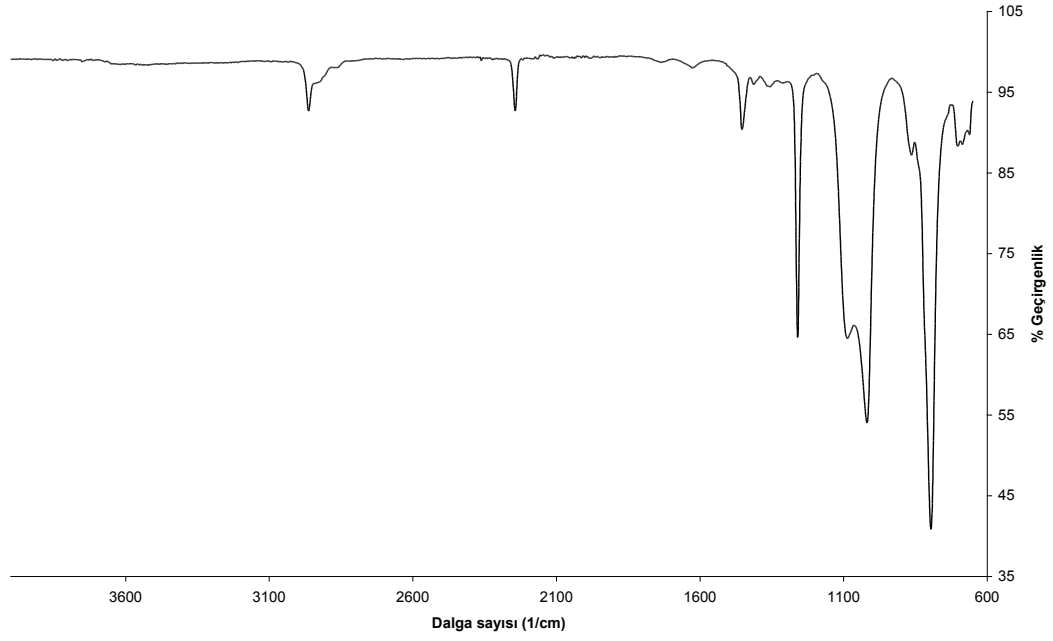
Şekil B.6 : 18.2 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



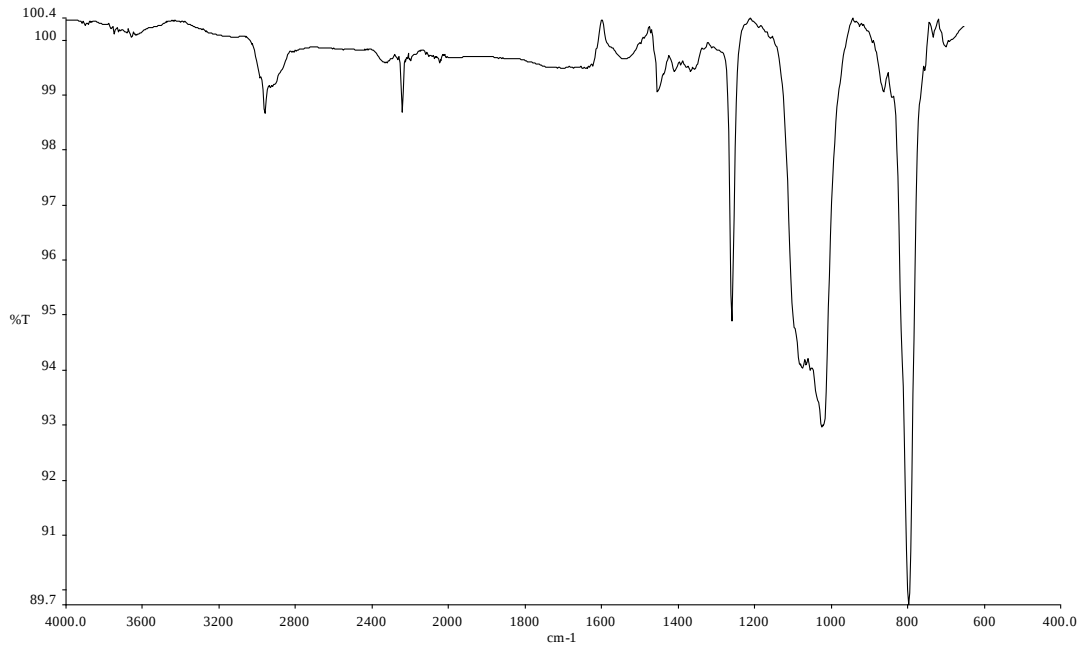
Şekil B.7 : 18.3 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



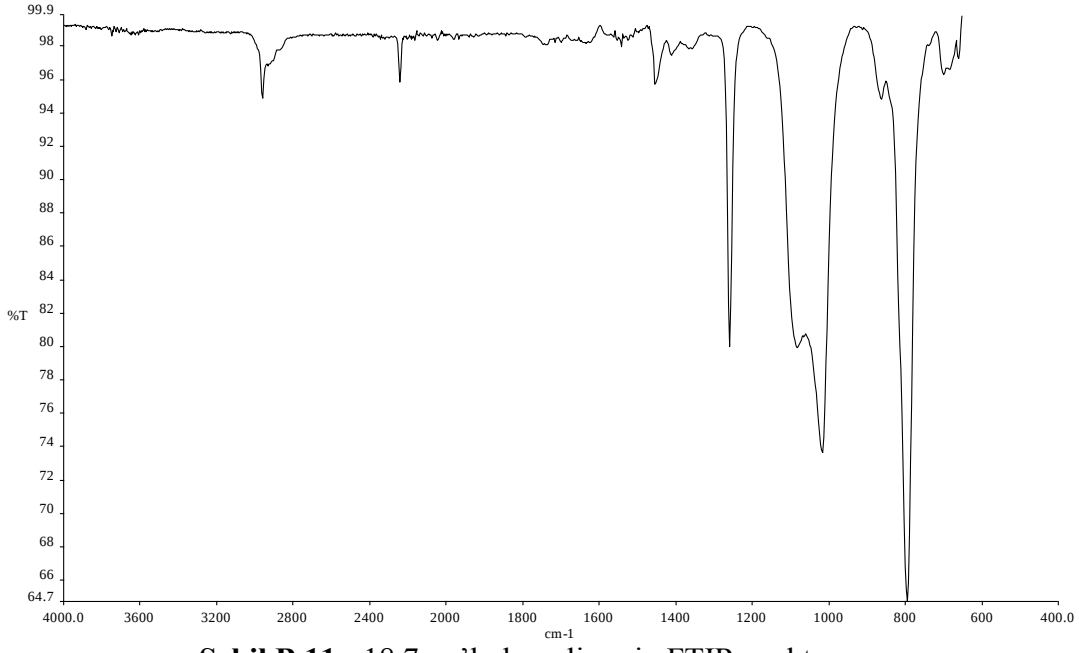
Şekil B.8 : 18.4 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



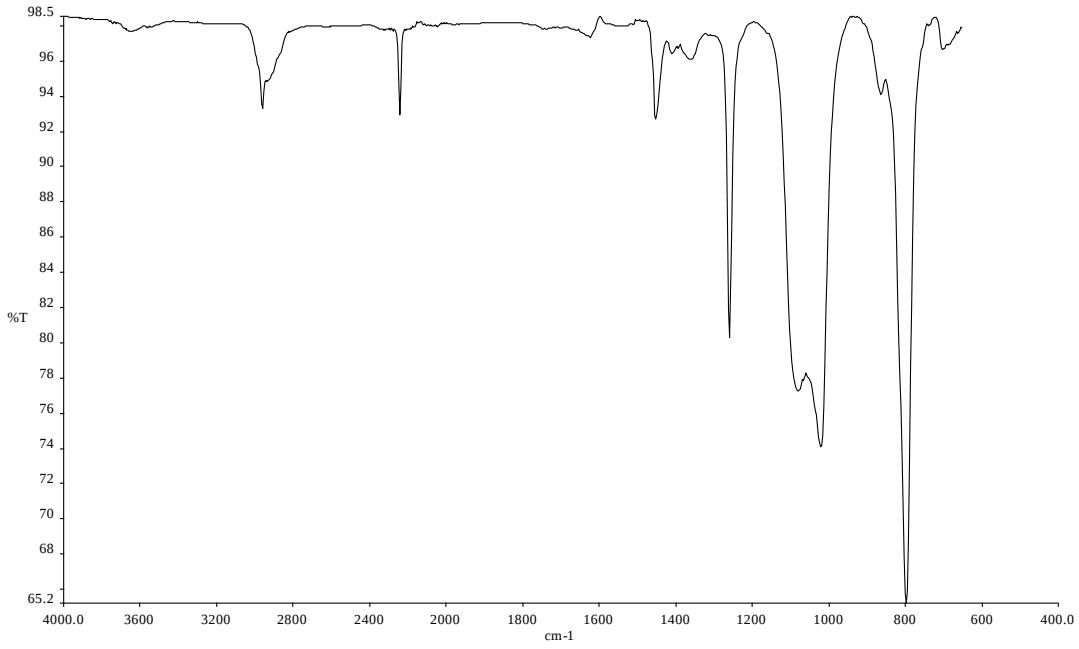
Şekil B.9 : 18.5 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



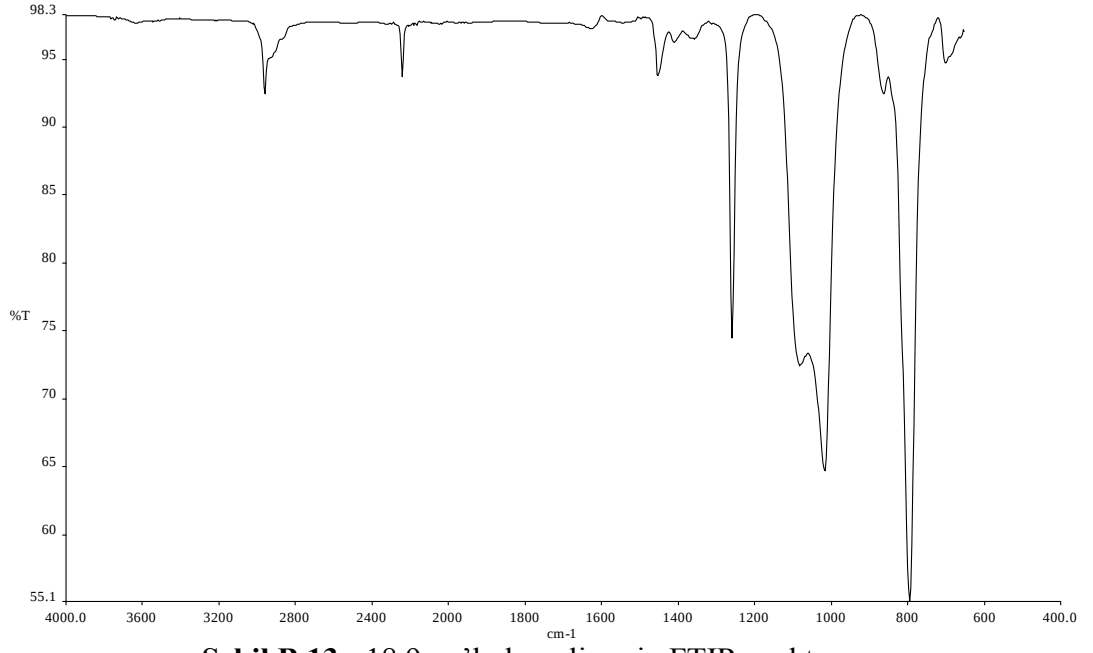
Şekil B.10 : 18.6 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



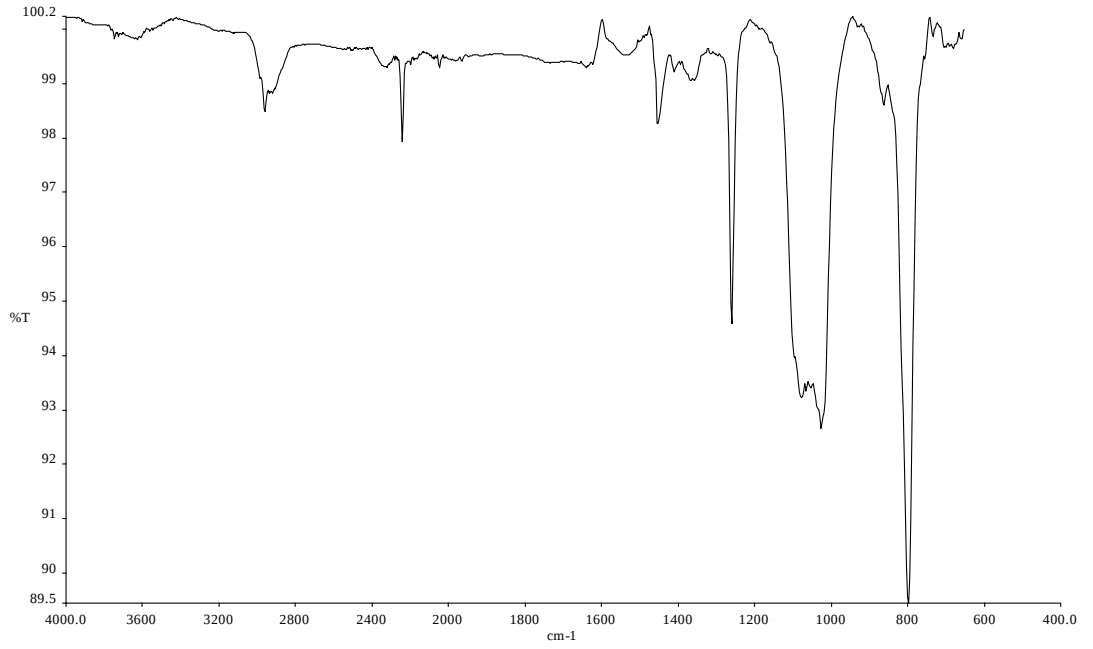
Şekil B.11 : 18.7 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



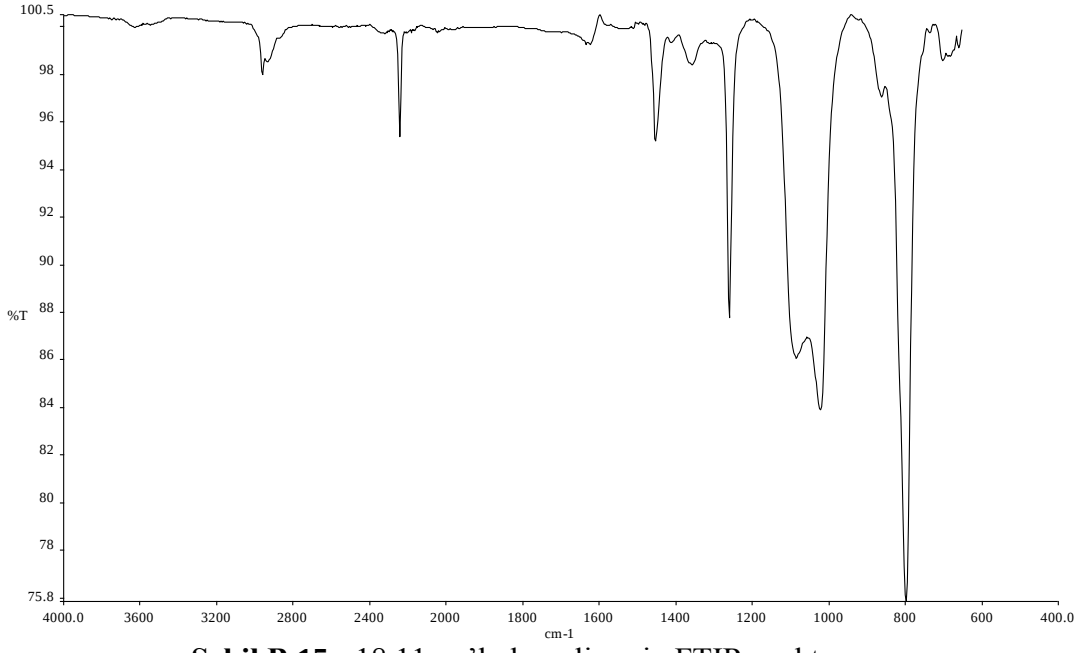
Şekil B.12 : 18.8 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



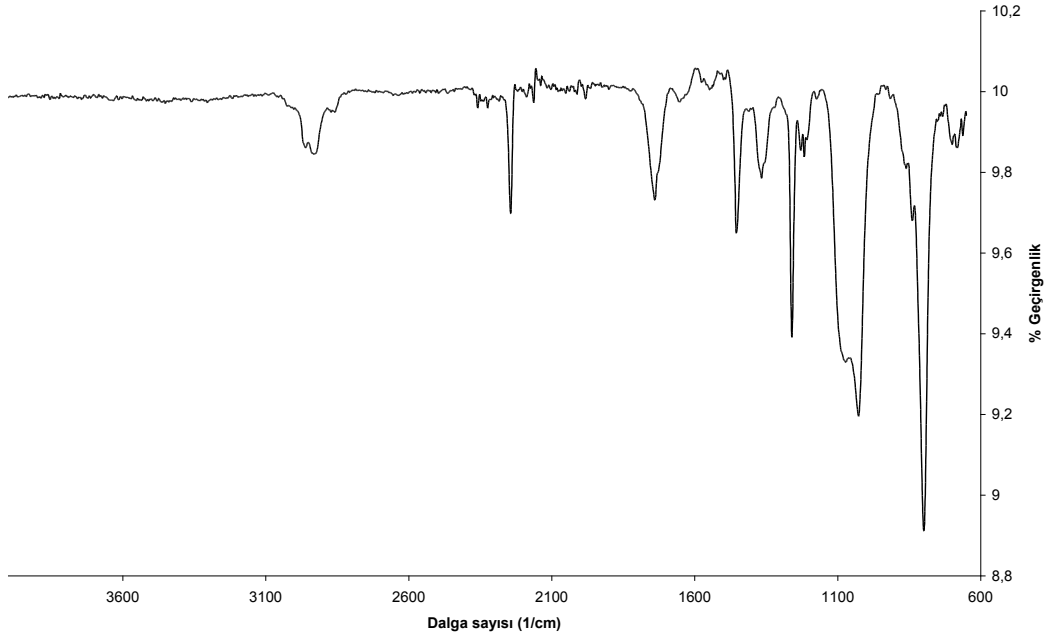
Şekil B.13 : 18.9 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



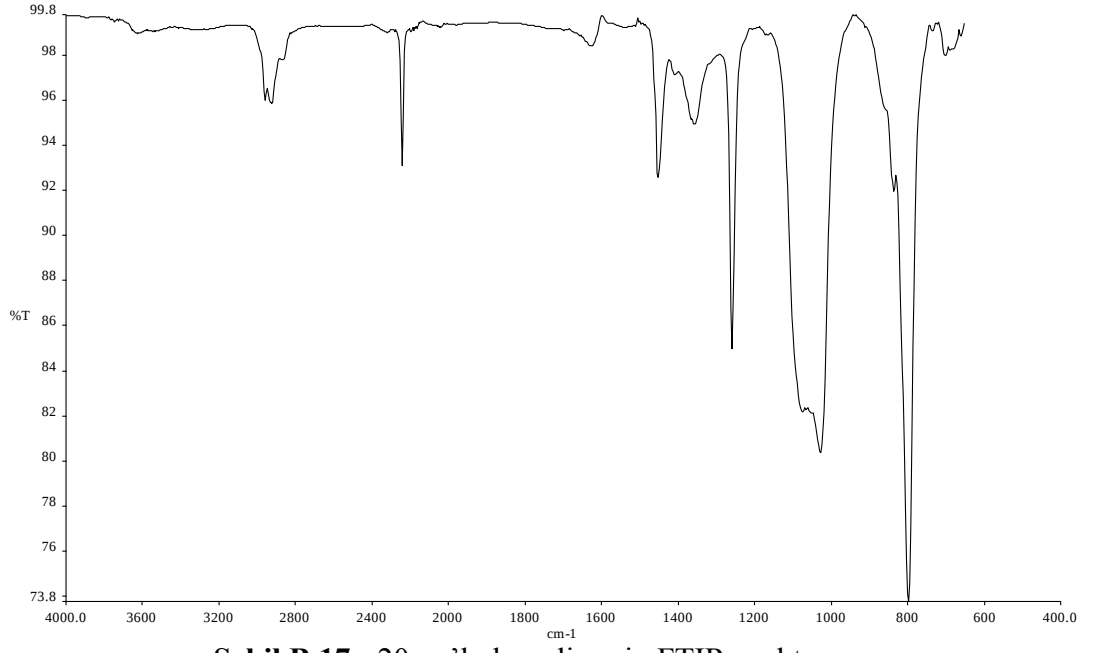
Şekil B.14 : 18.10 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



Şekil B.15 : 18.11 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu

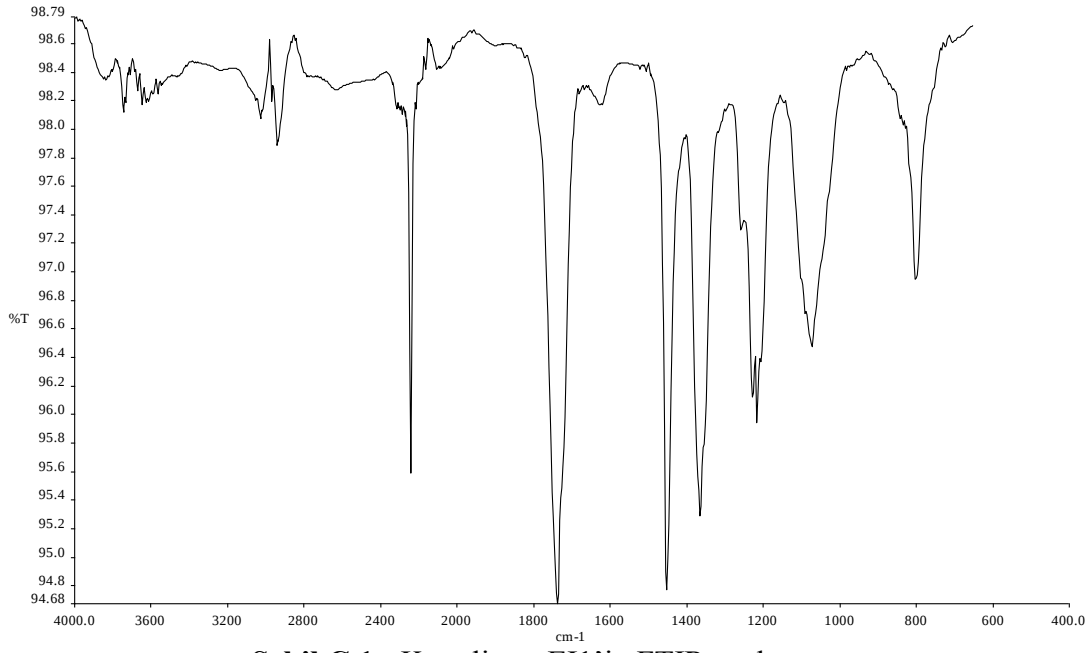


Şekil B.16 : 19 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu

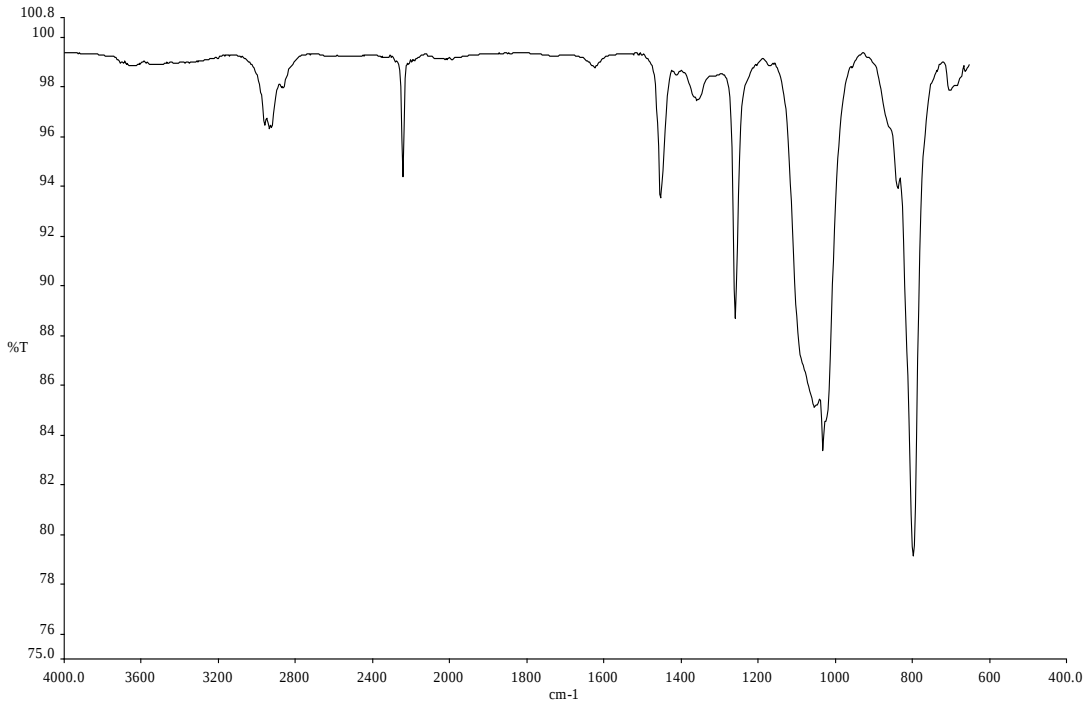


Şekil B.17 : 20 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu

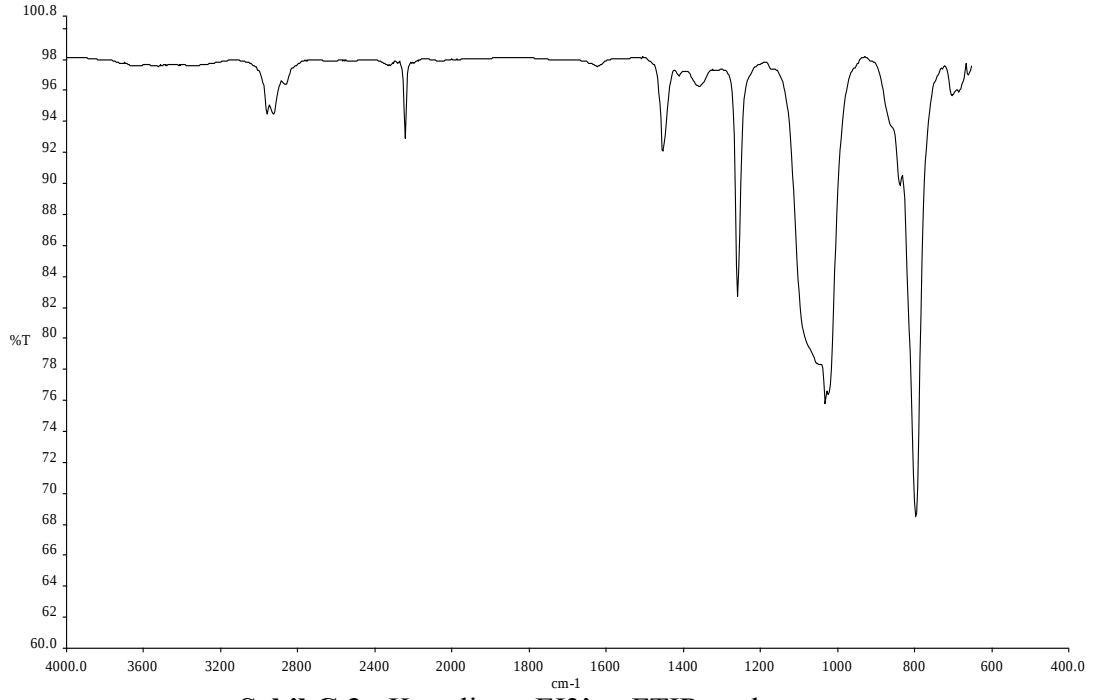
EK C



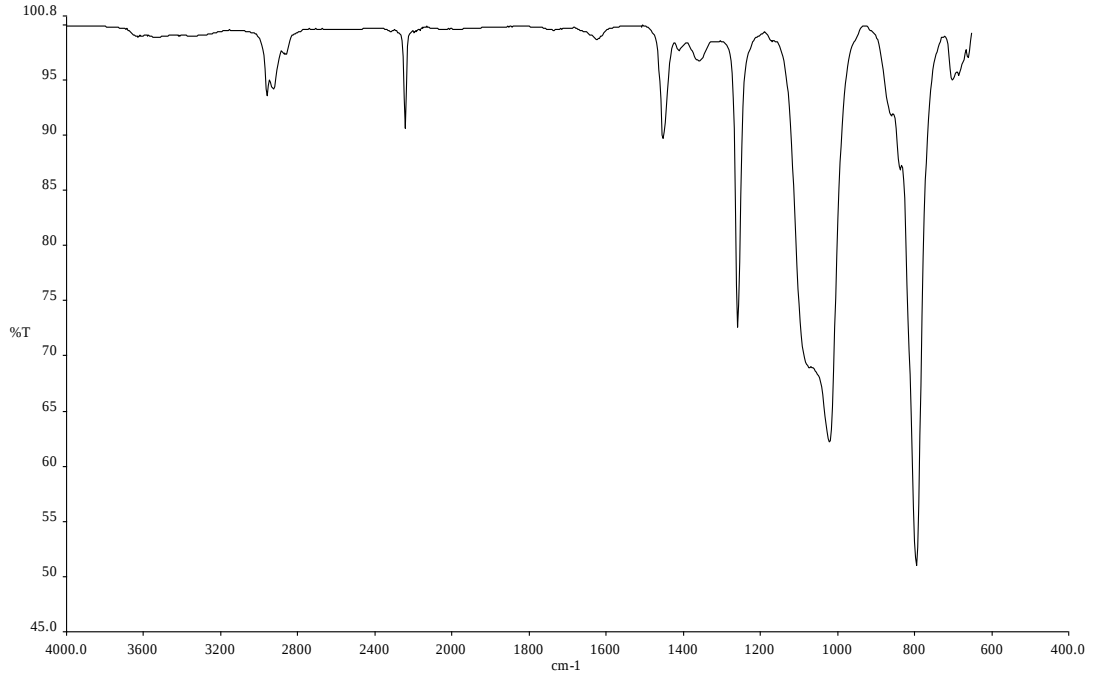
Şekil C.1 : Kopolimer EI1'in FTIR spektrumu



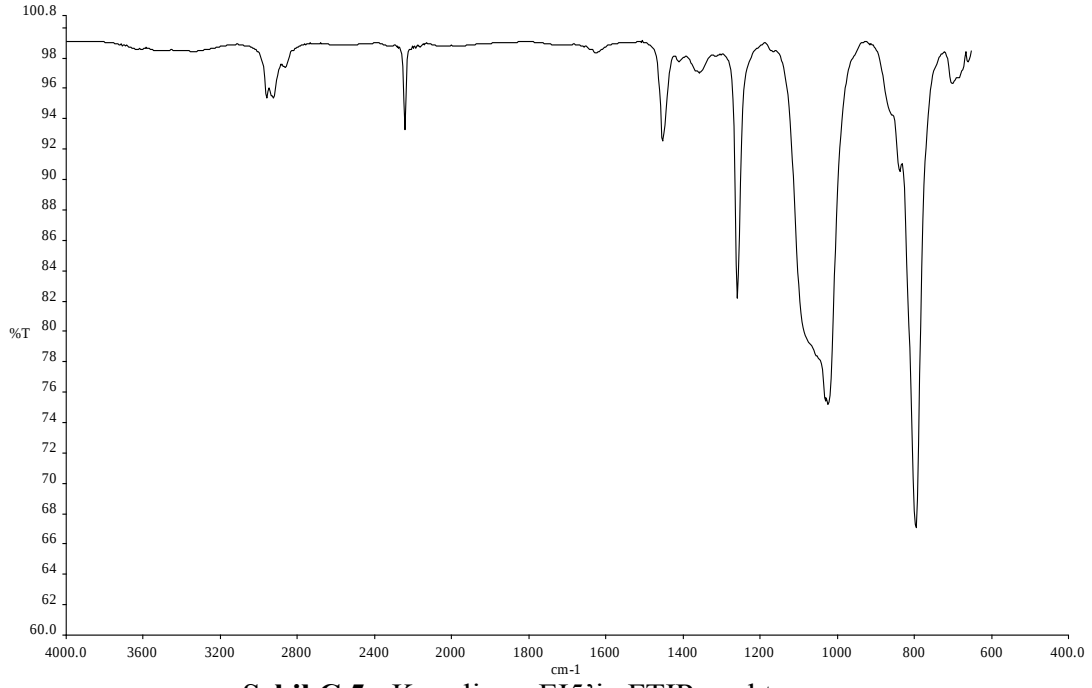
Şekil C.2 : Kopolimer EI2'nin FTIR spektrumu



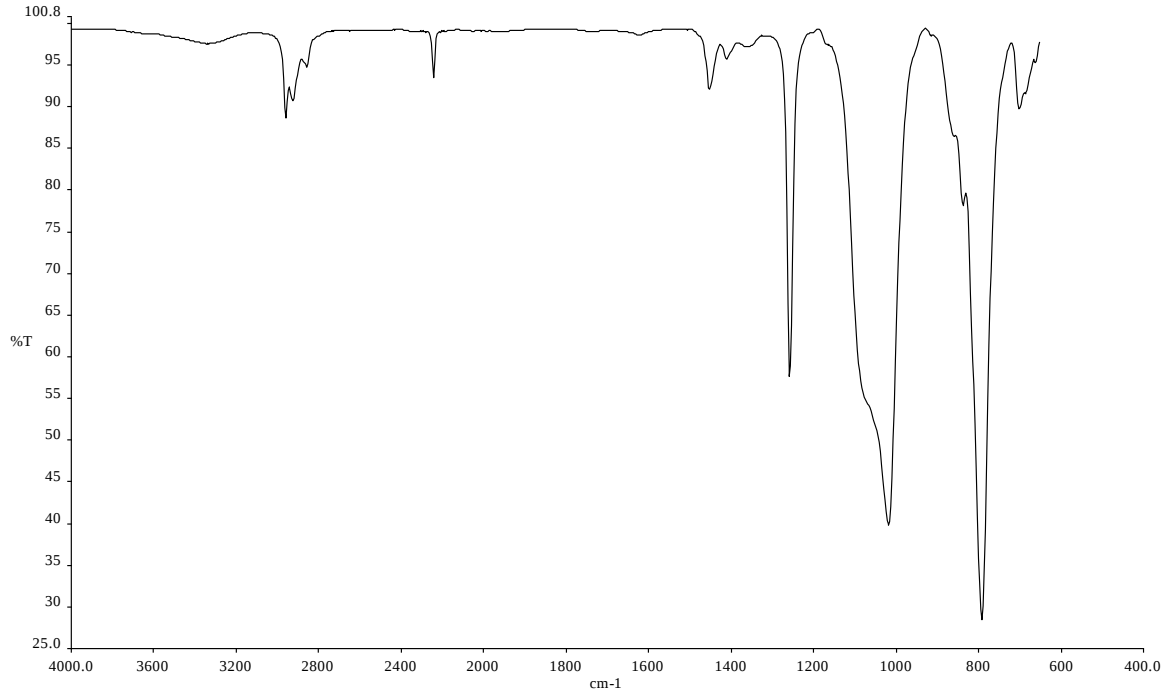
Şekil C.3 : Kopolimer EI3'ün FTIR spektrumu



Şekil C.4 : Kopolimer EI4'ün FTIR spektrumu

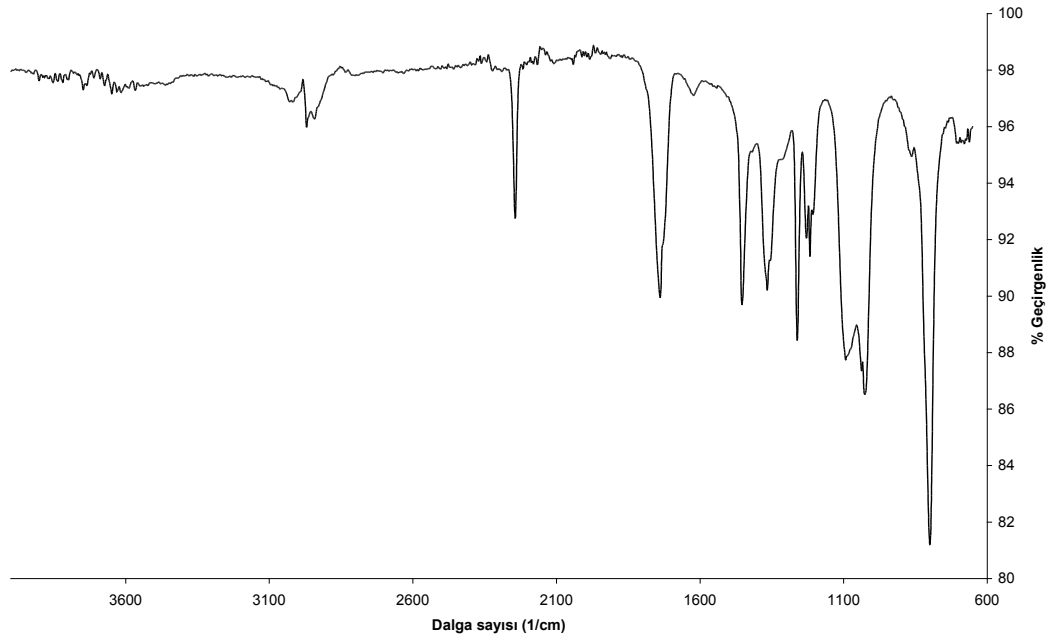


Şekil C.5 : Kopolimer EI5'in FTIR spektrumu

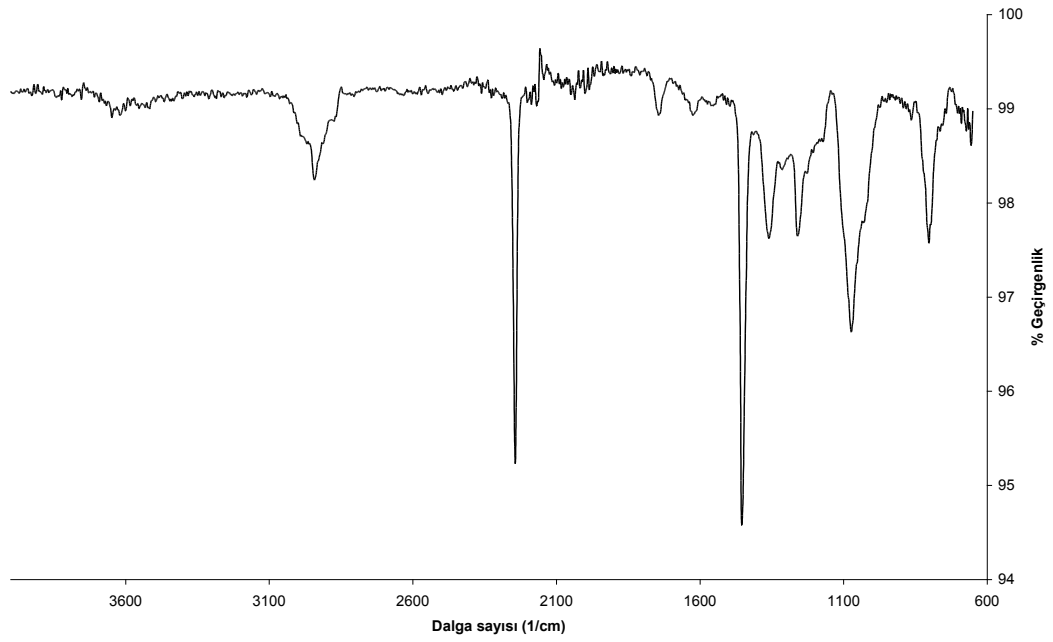


Şekil C.6 : Kopolimer EI6'nın FTIR spektrumu

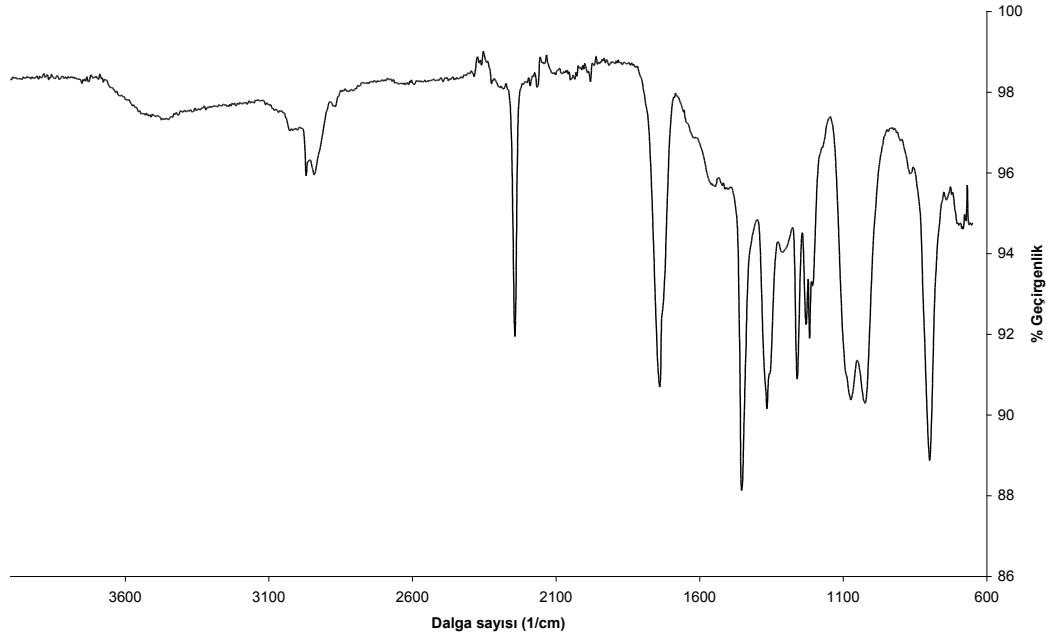
EK D



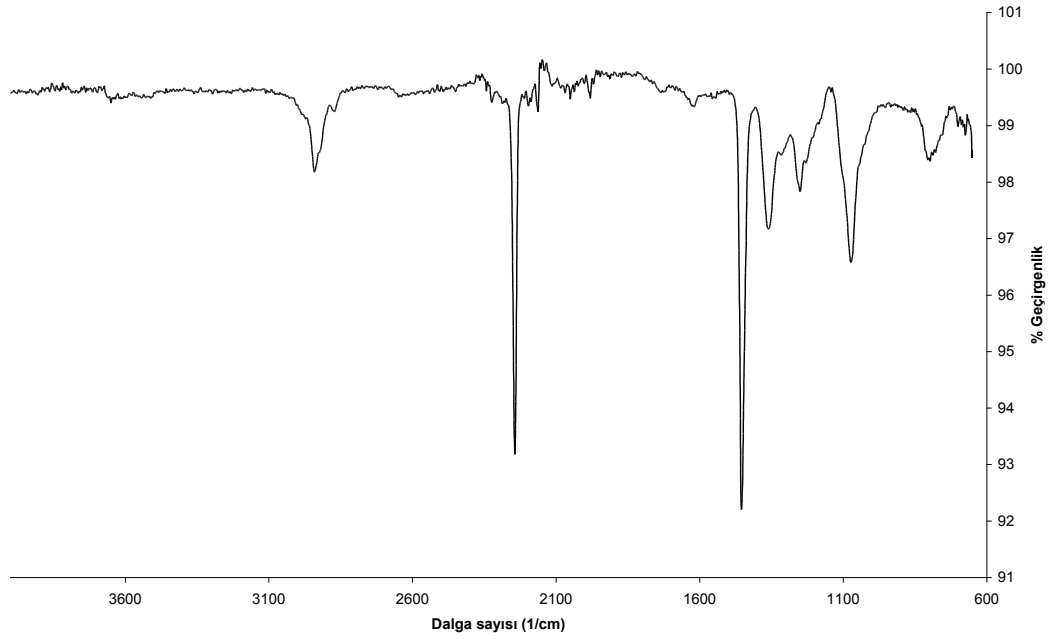
Şekil D.1 : 21 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



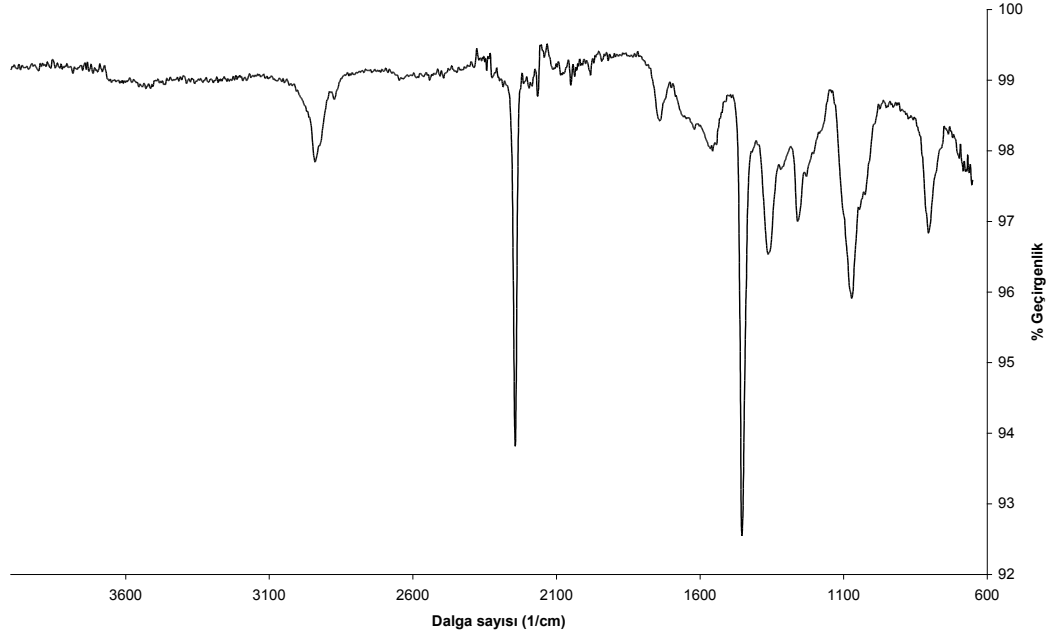
Şekil D.2 : 23 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



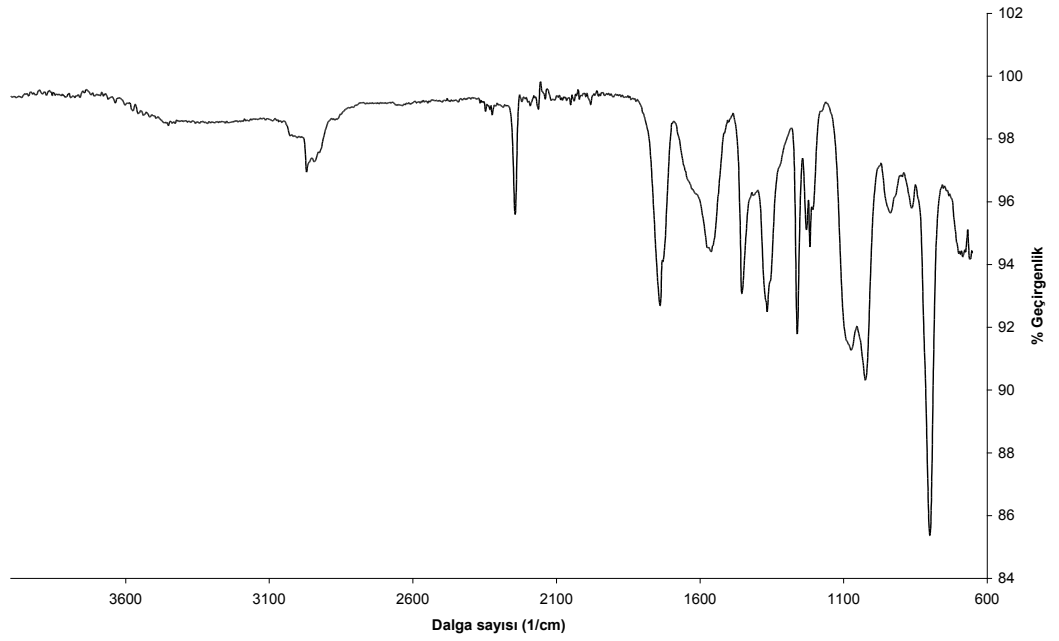
Şekil D.3 : 24 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



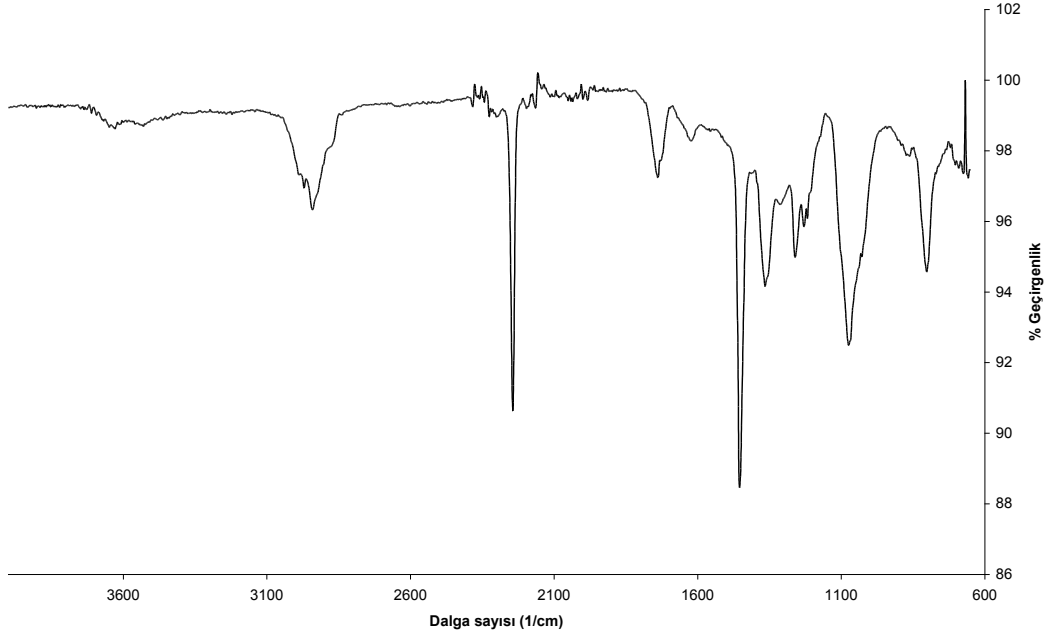
Şekil D.4 : 25 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



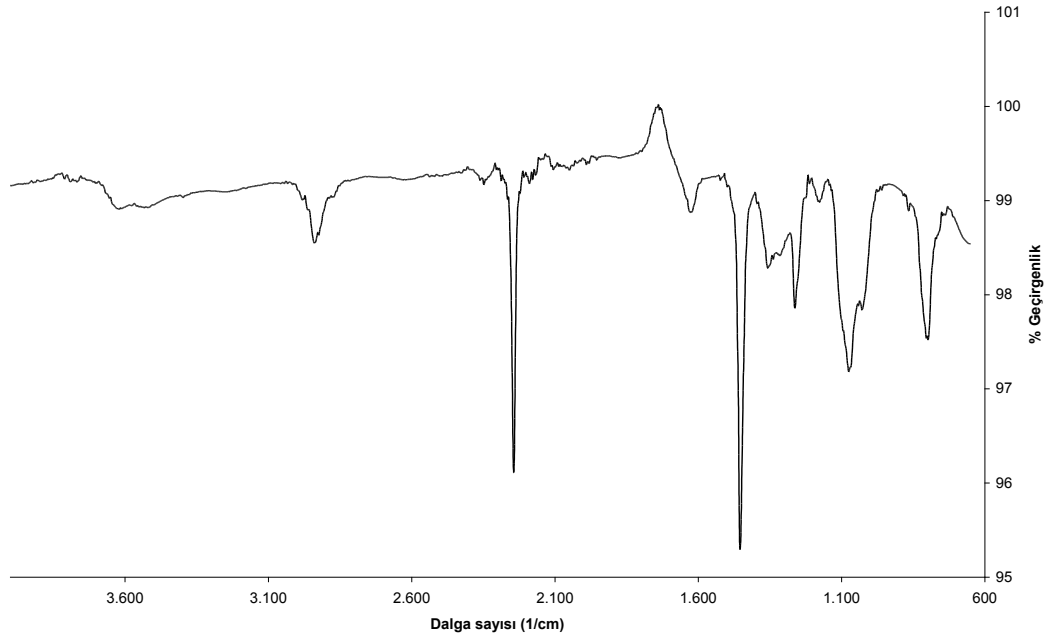
Şekil D.5 : 26 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



Şekil D.6 : 27 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



Şekil D.7 : 28 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu



Şekil D.8 : 29 no'lu kopolimerin FTIR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Serap KARAGÖZ
Doğum Yeri ve Tarihi: Tekirdağ, 1979
Lisans Üniversitesi: Trakya Üniversitesi Fen Edb. Fak. Kimya Bölümü.