

**SERYUMLA ORGANİK FONKSİYONEL UÇ GRUPLU POLİMERLERİN  
SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Kimyager Nesrin KÖKEN**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 3 ŞUBAT 1992**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 19 ŞUBAT 1992**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ahmet AKAR**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. A.Sezai SARAÇ**  
**Doç.Dr. Oya GALİOĞLU ATICI**

**ŞUBAT 1992**

## ÖNSÖZ

Yaptığım bu tez çalışmamda bana her türlü olanağı sağlayan, hiç bir zaman ilgisini ve desteğini esirgemeyen her konuda yardımcı olan ve ben yönlendiren Sayın Hocam Prof.Dr. Ahmet AKAR'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda beni yönlendiren, destek olan, ilgisini hiç bir zaman esirgemeyen Sayın Hocam Prof.Dr. Sezai SARAÇ'a ve bana her konuda desten olan tüm Organik Kimya Anabilim Dalı'nda görevli arkadaşlarım ve hocalarıma, bana yardımcı olan Araş.Gör. Belkıs USTA-MEHMETOĞLU'na tezimle ilgilenen AKSA'da görevli arkadaşlara ve tezimin daktilo edilmesi ve düzenlenmesinde yardımcı olan Zeynep KILIÇ'a teşekkür ederim.

ŞUBAT, 1992

NESRİN KÖKEN

## İ Ç İ N D E K İ L E R

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| ÖZET.....                                                                | V  |
| SUMMARY.....                                                             | VI |
| BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....                                              | 1  |
| BÖLÜM 2. TEDRİK KISIM.....                                               | 2  |
| 2.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi.....                                 | 2  |
| 2.2. Polimerleşme İçin Radikal Oluşum<br>Reaksiyonları.....              | 4  |
| 2.2.1. Peroksitler.....                                                  | 4  |
| 2.2.2. Azo Bileşikleri.....                                              | 5  |
| 2.2.3. Redoks sistemler.....                                             | 5  |
| 2.2.3.1. Peroksit Sistemleri.....                                        | 6  |
| 2.2.3.2. Peroksidisülfat Sistemi.....                                    | 7  |
| 2.2.3.3. Peroksidifosfat Sistemleri.....                                 | 9  |
| 2.2.3.4. $Ce^{+4}$ Redoks Sistemi.....                                   | 12 |
| 2.3. $Ce^{+4}$ /İndirgen Bileşik Sistemleri.....                         | 15 |
| 2.3.1. Seryum (IV) İyonlarının Yapı Ve<br>Oksidasyon Potansiyelleri..... | 15 |
| 2.3.2. Organik Maddelerin Oksidasyon<br>Mekanizması.....                 | 18 |
| 2.3.3. $Ce(IV)$ 'ün Polimerleşme Reaksiyon-<br>larında Kullanımı.....    | 20 |
| 2.3.3.1. Graft Kopolimerler.....                                         | 21 |
| 2.3.3.2. Blok ve Fonksiyonel Uç Gruplu<br>Polimerler Eldesi.....         | 22 |
| 2.4. Poliakrilonitril ve Kopolimerler.....                               | 25 |
| 2.4.1. Poliakrilonitrilin Endüstriyel<br>Olarak Eldesi.....              | 25 |
| 2.4.2. Akirilonitrilin Polimerleşmesi.....                               | 29 |
| 2.4.2.1. Homopolimerleşme.....                                           | 29 |

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.4.2.2. Emülsiyon Polimerleşmesi.....                                        | 30 |
| 2.4.2.3. Çözeltili Polimerleşmesi.....                                        | 30 |
| 2.4.3. Poliakrilonitrilin Fiziksel Özellikleri.....                           | 31 |
| 2.4.3.1. Erime Noktası.....                                                   | 31 |
| 2.4.3.2. Su İle AN ve PAN Etkilemişi.....                                     | 34 |
| 2.4.3.3. Akrilonitril Polimerleşmesine Suyun Etkisi.....                      | 35 |
| 2.4.3.4. Poliakrilonitril Elyafına Suyun Etkisi.....                          | 37 |
| 2.5. Fosfor ve Organofosfor Bileşikleri...                                    | 41 |
| 2.5.1. Fosforun elektronik Yapısı.....                                        | 41 |
| 2.5.2. Fosforun Oksidleri ve Asitleri.....                                    | 41 |
| 2.5.3. Organofosfor Polimerleri.....                                          | 46 |
| BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM.....                                                  | 49 |
| 3.1. Kullanılan Maddeler.....                                                 | 49 |
| 3.2. Kullanılan Aletler.....                                                  | 49 |
| 3.3. Polimerlerin Eldesi.....                                                 | 50 |
| 3.3.1. ATMP-Seryum Amonyum Nitrat Sistemiyle Akrilonitril Polimerleşmesi..... | 50 |
| 3.3.2. Akrilonitril/Vinil Asetat Kopolimer Sentezi.....                       | 50 |
| 3.3.3. Fosfor Tayini.....                                                     | 50 |
| 3.3.4. Viskozite Ölçümü.....                                                  | 51 |
| BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....                                   | 52 |
| 4.1. Ce(IV) Miktarının Etkisi.....                                            | 54 |
| 4.2. Sıcaklığın Etkisi.....                                                   | 54 |
| 4.3. Zamanın, Organik Madde Miktarının ve Monomerin Etkisi.....               | 58 |
| 4.4. Komonomerin Etkisi.....                                                  | 58 |
| 4.5. Seryum Stok Çözeltisinin Konsantrasyonunun Etkisi.....                   | 58 |
| 4.6. Polimerin Özellikleri.....                                               | 59 |
| 4.6.1. FTIR.....                                                              | 59 |
| 4.6.2. Molekül Ağırlığı.....                                                  | 59 |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                     | 62 |
| KAYNAKLAR.....                                                                | 64 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                 | 70 |

## ÖZET

Bu çalışmada, seryum amonyum nitrat ile organofosfor bileşikleri olan ATMP ve DTPMPA arasındaki redoks reaksiyonundan yararlanarak akrilonitrilin homopolimerleşmesi ve vinil asetat ve kopolimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme zamanının ve sıcaklığının, seryum ve monomer konsantrasyonunun, polimer verimine ve molekül ağırlığına etkisi incelenmiştir.

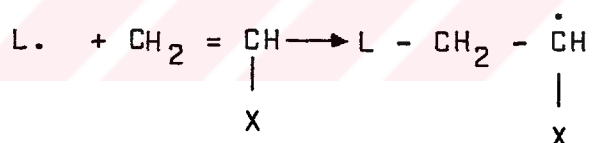
Elde edilen poliakrilonitrilin mol ağırlığının 600.000 gibi çok yüksek değerlere erişebildiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu yöntemle elde edilen polimerin fiziksel özellikleri, persülfat başlatıcılarıyla elde edilen polimerlerle karşılaştırılmıştır.

# SYNTHESIS OF POLYMERS WITH ORGANOFUNCTIONAL END GROUPS BY USING CERIUM

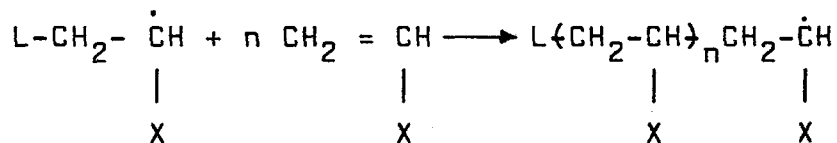
## SUMMARY

The redox reaction between Cerium Ammonium Nitrate and an organic reducing compound has been used for initiation of vinyl polymerization. In this polymerization system; cerium (IV) is reduced to cerium (III) by reducing compound which forms a radical. This radical initiates polymerization of vinyl monomer. The redox reaction, initiation and vinyl polymerization may be written as follows;

Initiation,

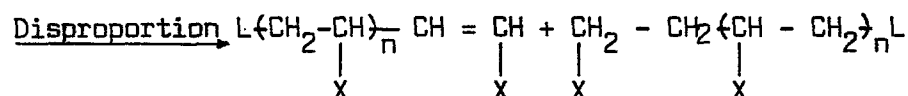
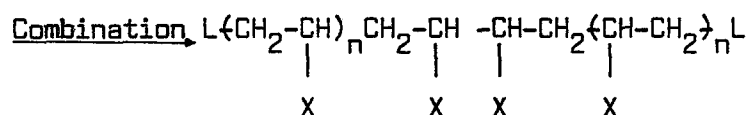
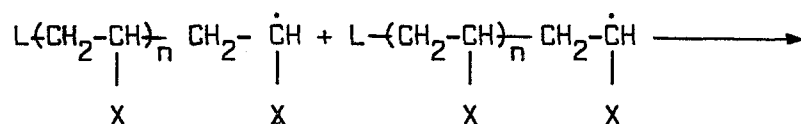
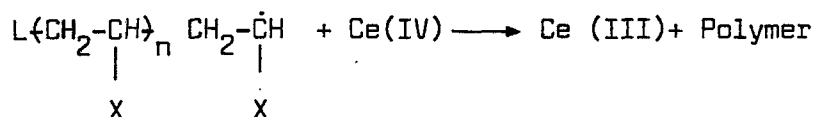


Propagation,

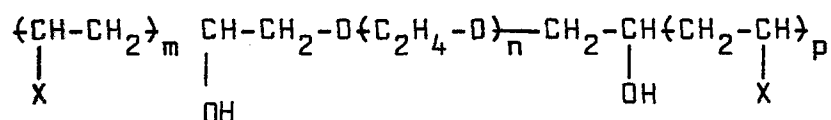
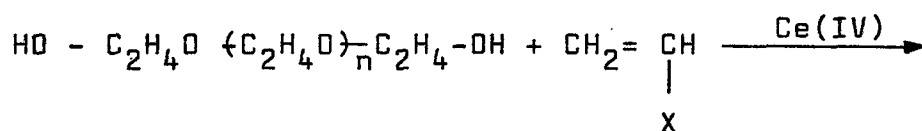


Termination,

Growing radicals can be terminated by Ce(IV) (linear termination) or by mutual termination reactions.



Organic compounds used in this redox system were alcohol, polyol, aldehyde, ketone, amine, amide, carboxylic acid, amino acid, hydroxy acids, tartaric acid and citric acid. Acrylonitrile, acrylamide, acrylic esters, styrene, and vinyl acetate were used as vinyl monomer. The resulting polymers were suggested to have corresponding chain ends. This method was also used for the preparation of block copolymer of polyacrylonitrile and polyoxyethylene (PEO) or polyoxypropylene (PPD). Block copolymers of water soluble cellulose derivatives-polyacrylamide or polyacrylonitrile and block copolymers of PEO with different molecular weight-polyacrylamide or polyacrylonitrile were also prepared by this method.



n: 20-140

X: CN, -CONH<sub>2</sub>

This method has been widely used for grafting vinyl monomers such as acrylonitril and acrylamide onto hydroxyl containing natural polymers such as cellulose and starch. The basic reaction is between Ce(IV) and  $\text{-CH}_2\text{OH}$  or  $\text{-}\underset{|}{\text{CH}}\text{-OH}$  groups of cellulose or starch.

Redox system of Ce(IV) -organic reducing compound has been used for block copolymerization and polymers with functional end groups in the department of chemistry, I.T.Ü..

In this work, acrylonitril polymerization and copolymerization with vinyl acetate by the redox system of Ce(IV)/organophosphorous compound. The organophosphorous compound were ATMP and DTPMPA. The resulting polymer was found to contain 1.3 % phosphorous. The reaction between ATMP or DTPMPA with cerium (IV) probably proceeded via a complex formation following a radical formation possible on nitrogen, methylene groups or phosphorous. This radical initiated the polymerization of acrylonitrile or the mixture of acrylonitrile/vinyl acetate (7/1) given polyacrylonitrile or poly (acrylonitrile -co-vinyl acetate) with organophosphorous (ATMP) chain ends.

The effects of polymerization temperature and time, cerium (IV) concentration and monomer concentration on the yield and molecular weight of polymer were studied.

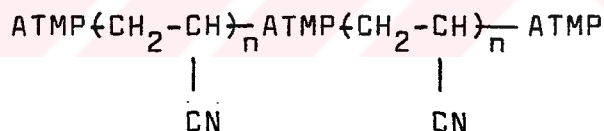
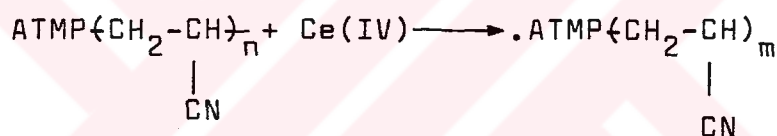
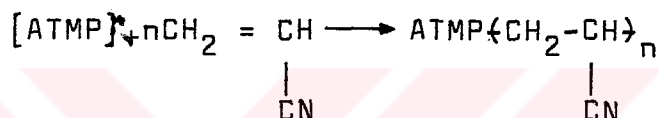
It was observed that increasing cerium (IV) concentration resulted an increase in both the yield and the molecular weight of polyacrylonitrile. This result was rather unexpected since increasing cerium (IV) concentration should result a decrease in the molecular weight of the polymer due to linear termination reaction by cerium (IV).

Molecular weight range of polyacrylonitrile produced in this redox system was between 200.000-650.000. These values were much higher than molecular weight of polymer produced with other redox



polymerization system. From the experimental results, following polymerization mechanism was put forward.

Cerium (IV) reacted with ATMP to produce [ATMP]· radical which initiate polymerization of acrylonitrile and polyacrylonitrile with ATMP chain ends was produced another cerium (IV) preferably reacted with ATMP chain ends of polyacrylonitrile following a chain extension polymerization yielded polyacrylonitrile with much higher molecular weight. This chain extension reaction probably increased with increasing cerium (IV) concentration. Polymerization mechanism may be written as follows;



This mechanism may explain the increase in both molecular weight and the yield with increasing cerium(IV) concentration and high phosphorous content (1.3 %) of high molecular weight of polyacrylonitrile.

The results are summarized in the following table.

TABLE: 1: Results of Polymerization of Acrylonitrile and Copolymerization of Acrylonitrile-vinyl acetate.

| Monomer | Cerium (IV)<br>Concentration<br>(mol/l) $\times 10^{-3}$ | Temperature<br>( $^{\circ}$ C) | Yield<br>(%) | molecular<br>Weight |
|---------|----------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------|---------------------|
| AN      | 4.2                                                      | 29                             | 50           | 616.000             |
| AN      | 6.3                                                      | 29                             | 55           | 667.000             |
| AN      | 8.2                                                      | 29                             | 50           | 520.600             |
| AN /VA  | 6.3                                                      | 29                             | 12           | 139.000             |
| AN/VA   | 6.3 *                                                    | 29                             | 20           | 254.400             |

\* Stock solution of cerium salt was reduced from 0.2 mol/lt to 0.05 mol/lt.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seryum (IV)-organik indirgen bileşik redoks sistemiyle vinil monomerlerin polimerleştirilmesi daha çok graft kopolimer elde edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Son yıllarda, bu yöntemle kopolimer üretimi ve fonksiyonel uç gruplu polimer sentezinde çok çalışılmıştır. Bu yöntemde, kullanılan organik indirgen bileşiğin özelliğinden gelen, su absorpsiyonu, antioksidan ve yanmazlık gibi özelliklerin polimere belli oranda aktarılması mümkün olabilmektedir.

Seryum ile yapılan bu tür polimerleşmede, organik molekül üzerinde bir radikal oluşur ve bu radikal ortamdaki vinil monomerin polimerleştirir. Oluşan polimerin zincir uçlarında organik molekül kökü bulunur.



(polimer)

L: Organik bileşik

M: Monomer

Bu çalışmanın amacı, polimere su absorpsiyonu ve yanmazlık özelliği sağlayacak organofosfor bileşik/Seryum (IV) redoks sistemiyle, akrilonitril ve akrilonitril/vinil asetat polimerleşmesini sağlamak ve zincir uçlarındaki organofosfor grubu bulunan bu polimerlerin fiziksel özelliklerini tesbit ederek aynı polimerlerin persülfat yöntemiyle elde edilenlerle karşılaştırmaktır.

## BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

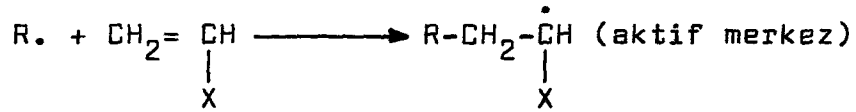
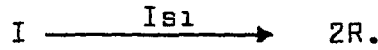
### 2.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi

Bir serbest radikal kaynağından ortaya çıkan serbest radikal başlatıcısı, monomerle tepkimeye girerek önce bir aktif merkez oluşturur ve bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek monomer molekülleriyle reaksiyona girer ve bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar.

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

#### Başlama

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



#### İlerleme

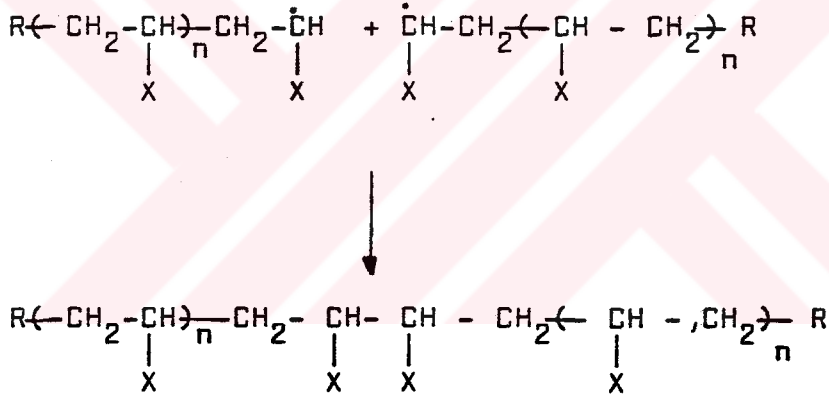
Meydana gelen aktif merkezlere ortamdaki monomer molekülleri hızla bağlanarak polimer zincirini oluşturur. Böyle bir polimer zincirinin oluşum süresi  $10^{-2}$  sn mertebesinde-dir.



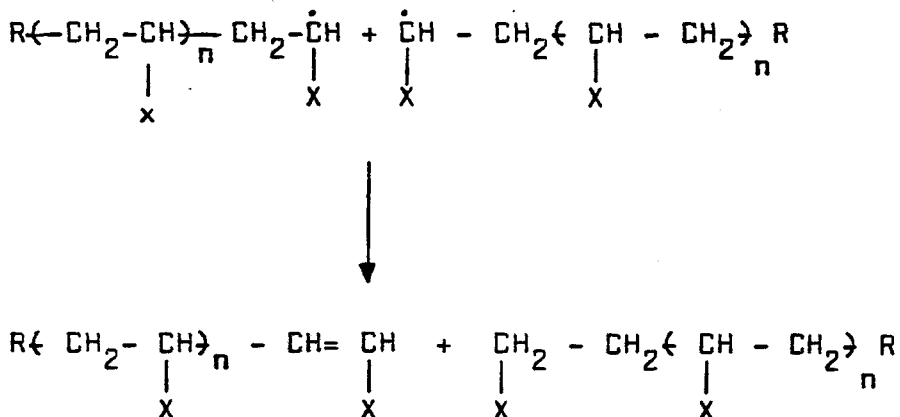
### Sonlanma

Ucunda radikal merkezi bulunan bu polimer zinciri-  
nin sonlanması reaksiyonları esas itibarıyla bölüşme ve  
birleşme olmak üzere iki türlü gerçekleşir. Bunun dışın-  
da şartlara bağlı olarak ortamdaki radikallerle reaksiyo-  
na girerek veya transfer reaksiyonlarıyla sonlanma reak-  
siyonu gerçekleşebilir.

#### a)- Birleşme



#### b)- Bölüşme



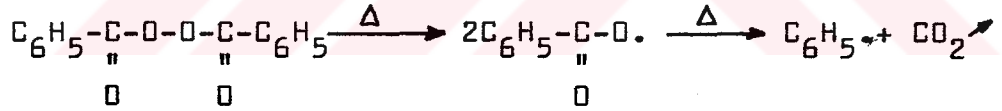
Bölüşme ve birleşme reaksiyonlarından hangisinin ne oranda meydana geleceği polimerleşme şartlarına ve monomerin cinsine bağlıdır.

## 2.2. Polimerleşme İçin Radikal Oluşum Reaksiyonları

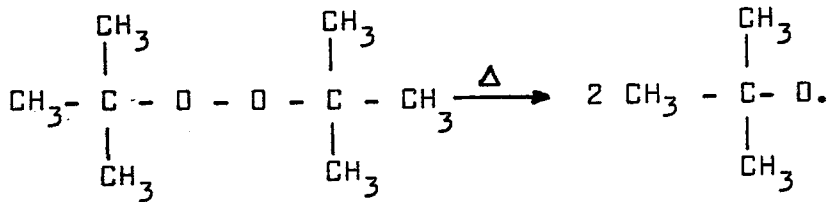
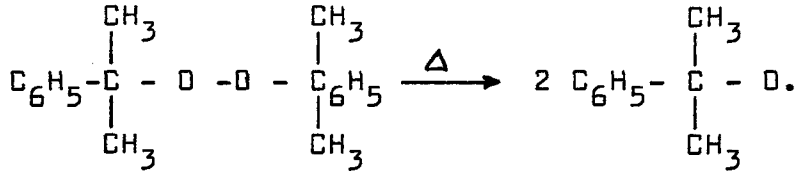
İyi bir radikal başlatıcı; ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerden daha fazla aktif olan radikaller veren birleşik demektir. Bu oluşan radikallerin, monomerle tepkimeye girip aktif merkez verecek kadar bir süre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

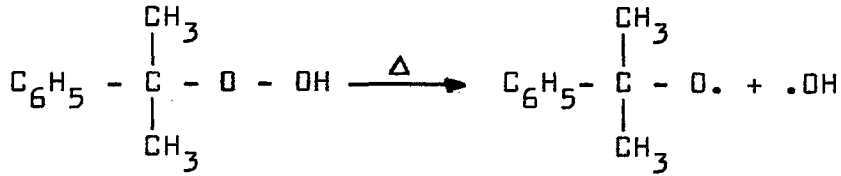
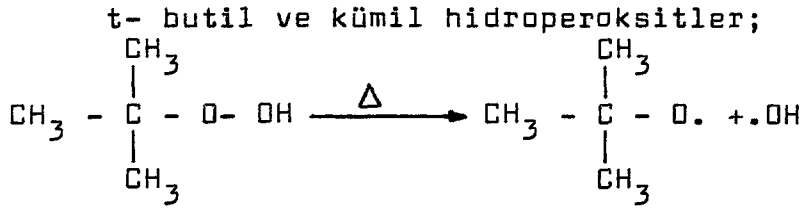
### 2.2.1. Peroksitler

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



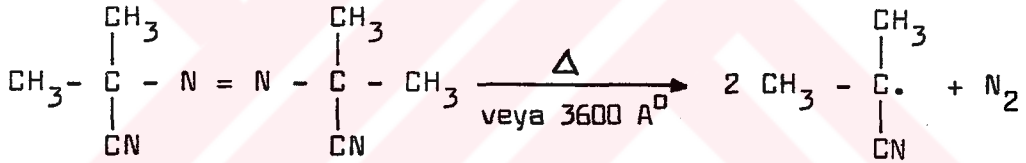
Alkil peroksitler ; (kümil ve t-butil peroksitler)





### 2.2.2. Azo Bileşikleri

2,2'-Azobisisobutironitril (AIBN) gibi azo bileşik-  
leri, ışınlandırma veya ısı etkisiyle parçalanarak radi-  
kal oluştururlar.

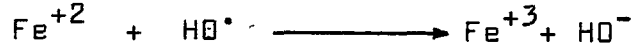


### 2.2.3. Redoks Sistemler

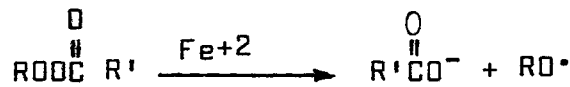
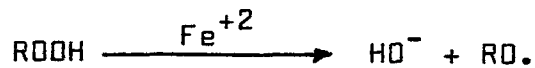
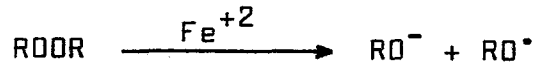
Bir çok indirgenme- yükseltgenme reaksiyonları ra-  
dikal üretir ve bu radikaller polimerleşmeyi başlatır.  
Bu tür başlama reaksiyonlarına, redoks başlama, redoks  
katalizatörü veya redoks aktivasyonu denilebilir. Bu  
tür başlamaların en önemli avantajı, çok geniş sıcaklık  
aralıklarında hatta 0°C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

### 2.2.3.1. Peroksit Sistemleri

Peroksitler, indirgen bir maddenin varlığında radikallerin yaygın kaynaklarıdır. Örnek olarak; demir iyonu ile hidrojen peroksit reaksiyonu. demir iyonu ile  $H_2O_2$  reaksiyon verdiğinde oluşan reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür.



Demir iyonu organik peroksitlerin değişik türlerini içeren diğer bileşiklerin (benzoil peroksit, hidrojen peroksit gibi) bozunmasını da hızlandırır.



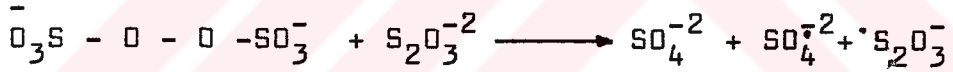
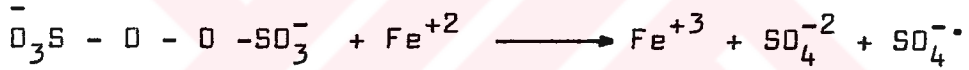


$\text{Cr}^{+2}$  ,  $\text{V}^{+2}$  ,  $\text{Ti}^{+3}$  ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$  gibi diğer indirgenler, bazı durumlarda demir iyonunun yerine kullanılabilir.

### 2.2.3.2. Peroksidisulfat Sistemi

Bazı araştırmacılar tarafından sulu ortamda persülfatların ısısal bozunmasında çeşitli maddelerin etkisi araştırılmıştır. Metaller, oksitlenebilen metaller, metal kompleksleri, sülfürün çeşitli oksiasitlerinin tuzları, hidroksilamin, hidrazin, tioller, polihidrik fenoller gibi çeşitli indirgeyici bileşiklerle persülfatların etkin hale gelmesi açıklanmıştır [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10].

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

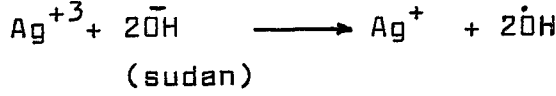
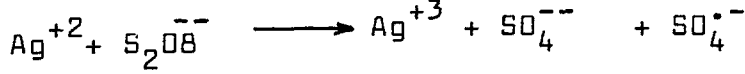
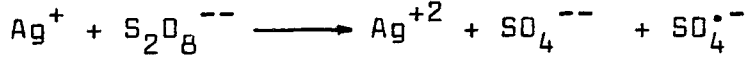


Diğer redox sistemleri;

$\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  ve  $\text{S}_2\text{O}_5^{-2}$  gibi indirgenlerle,

$\text{Ag}^+$  ,  $\text{Cu}^{+2}$  ,  $\text{Fe}^{+3}$  ,  $\text{ClO}_3^-$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi yükseltgenlerin bileşimini içerir.

$\text{Ag}^+ - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  çok kullanılan redox başlatıcısıdır [5,9].



Akrilonitrilin  $\text{Cu}^{+2}$ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'le başlatılmış polimerleşmesi Watanbe tarafından geliştirilmiş,  $\text{Ti}^{+3}$ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  redoks sistemiyle akrilonitrilin polimerleşmesi Kern tarafından çalışılmıştır [11].  $\text{Co}^{+2}$ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ile başlatılmış akrilonitrilin polimerleşmesi çalışılmış ve reaksiyon hızı yüksek metal ionunda aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

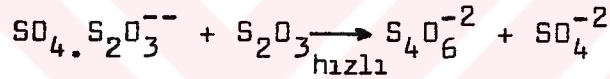
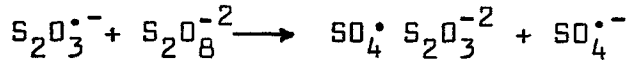
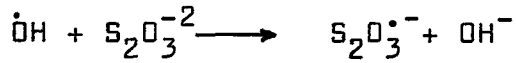
$$R_p \propto [\text{Akrilonitril}]^1 [\text{S}_2\text{O}_8^{--}]^0 [\text{Co}^{+2}]^{0.5}$$

Persülfat-bisülfat sistemi; akrilonitril [5,12], metil akrilat [13], stiren [14], klorotrifloroetilen [15] gibi monomerlerin polimerleşmesi için kullanılmıştır. Akrilonitrili polimerleştirmek için bu çiftler  $\text{Fe}^{+2}$  ile birlikte kullanılmıştır [15]. Bu redoks sisteminde esas adımın aşağıdaki gibi olduğu Berry ve Pettersen tarafından ileri sürülmüştür [15].



$\text{SO}_4^{\bullet-}$  ve  $\text{HSO}_3^{\bullet}$  'le başlamanın mümkün olduğu ve oluşan polimerde sülfat ve sülfonat sonlu grupların bulunduğu açıklanmıştır. Hatta bisülfat konsantrasyonunun persülfatdan çok daha az olduğu durumlarda, sülfonatin asıl sonlu grup olduğu gözlenmiştir [12]. Bu redoks sistemi kullanılarak akrilonitrilin-vinil asetatla kopolimerleşmesi gerçekleştirilmiştir [16].

Persülfat-tiosülfat redox çifti; akrilamid [17], akrilonitril [18], metil akrilat [18], metakrilamid[19] gibi monomerlerin polimerleşmesinde kullanılmış ve katalizlenmemiş persülfat-tiosülfat reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu belirtilmektedir.



$K_2S_2O_8$ -sitrik asit- $Ag^+$  redoks sistemi akrilonitrilin polimerleşmesi için kullanılmış polimerleşme hızının

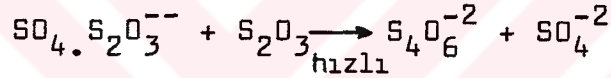
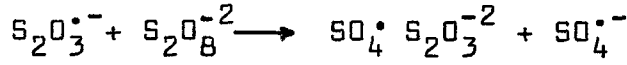
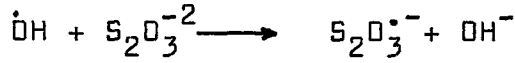
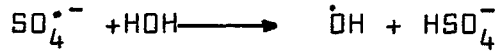
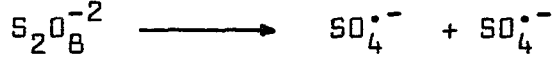
$$R_p \propto [Akrilonitril]^1 [K_2S_2O_8]^{0.5}$$

geçerli olduğu tespit edilmiştir [20].

### 2.2.3.3. Peroksidifosfat Sistemleri

Suda çözünebilen peroksidifosfat vinil polimerleşmesi için yeni bir başlatıcı olarak geliştirilmiştir.  $Ag^+$ ,  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$  asitlerle birlikte peroksidifosfat, akrilonitrilin polimerleşmesi için etkili bir redoks sistemi oluşturur [21]. Peroksidifosfat- $AgNO_3$  redoks sistemiyle başlatılmış akrilonitrilin polimerleşme hızı, monomerin yüksek konsantrasyonunda aşağıdaki mekanizmayla açıklanmıştır [22].

Persülfat-tiosülfat redox çifti; akrilamid [17], akrilonitril [18], metil akrilat [18], metakrilamid[19] gibi monomerlerin polimerleşmesinde kullanılmış ve katalizlenmemiş persülfat-tiosülfat reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu belirtilmektedir.



$K_2S_2O_8$ -sitrik asit- $Ag^+$  redoks sistemi akrilonitrilin polimerleşmesi için kullanılmış polimerleşme hızının

$$R_p \propto [Akrilonitril]^1 [K_2S_2O_8]^{0.5}$$

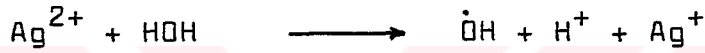
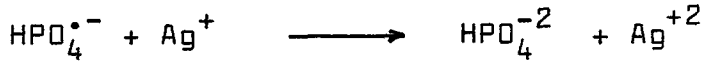
geçerli olduğu tespit edilmiştir [20].

#### 2.2.3.3. Peroksidifosfat Sistemleri

Suda çözünebilen peroksidifosfat vinil polimerleşmesi için yeni bir başlatıcı olarak geliştirilmiştir.  $Ag^+$ ,  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$  asitlerle birlikte peroksidifosfat, akrilonitrilin polimerleşmesi için etkili bir redoks sistemi oluşturur [21]. Peroksidifosfat- $AgNO_3$  redoks sistemiyle başlatılmış akrilonitrilin polimerleşme hızı, monomerin yüksek konsantrasyonunda aşağıdaki mekanizmayla açıklanmıştır [22].

$$R_p \propto [AN]^1 [PP]^{0.5} [Ag^+]^{0.5}$$

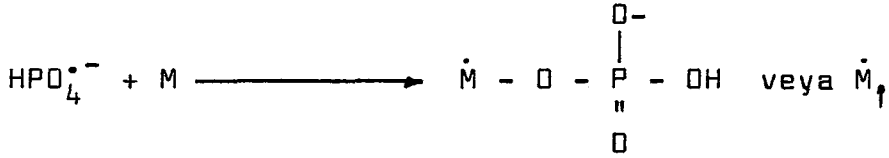
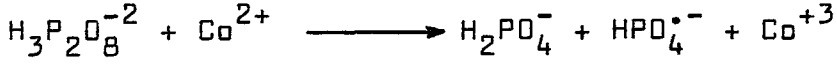
$H_2P_2O_8^{-2}$ 'nin peroksidifosfatın aktif türü olduğu kabul edilmektedir. Başlatıcı türleri  $\dot{O}H$  ve  $HPO_4^{\bullet-}$  'dür ve sonlanmanın yaygın olarak mutual olduğu düşünülmektedir.



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



Aynı monomerlerin peroksidifosfat  $\text{Co}^{+2}$  ile başlatılmış polimerleşmesinde farklı sonuçlar tespit edilmiştir. Monomere,  $[\text{PP}]$  ve  $[\text{Co}^{+2}]$  ye göre reaksiyon mertebesi artan konsantrasyonlarıyla artmaktadır  $[\text{H}^+]$ ; ve peroksidifosfatların protonlanmış türleri reaksiyon hızını artırır. Mekanizma şöyledir.



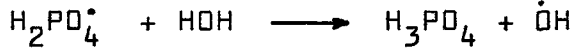
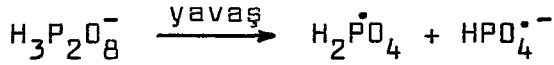
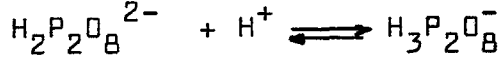
Hız denklemi;

$$R_p \propto [\text{Monomer}]^1 [\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{-2}]^{0.5} [\text{Co}^{+2}]^{0.5}$$

olarak açıklanmıştır.

$\text{Co}^{+2}$  veya  $\text{Co}^{+3}$  ile lineer sonlanma tesbit edilememiştir. Bu sistemi  $\text{S}_2\text{O}_8^{-2} - \text{Co}^{+2}$  sistemiyle karşılaştırdınca, redoks polimerleşmede yükseltgen  $\text{P}_2\text{O}_8^{-4}$  ve  $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$  nin oldukça farklı davrandığı açıkça görülür.

Asit ortamda peroksidifosfat kullanarak metil metakrilatın yine graft polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. [23]. Burada oluşan radikaller  $H_2\dot{P}O_4$ ,  $\dot{O}H$ ,  $HP\dot{O}_4^-$  şeklindedir ve yündeki gruplarla reaksiyona girerek yün üzerinde radikal oluşur ve polimerleşme gerçekleşir.



Polimerleşme hızı için aşağıdaki eşitlik verilmiştir.

$$R_p \propto [\text{yün}] [\text{Monomer}]$$

Aynı araştırmacılar peroksidifosfat-tioüre sistemini graft için kullanmışlar ve artan tioüre konsantrasyonu, graft ürün yüzdesinin azaldığını bulmuşlardır. Aynı redoks çifti ipek elyafı üzerine metil metakrilatı graft bağlamak içinde kullanılmıştır.[24].

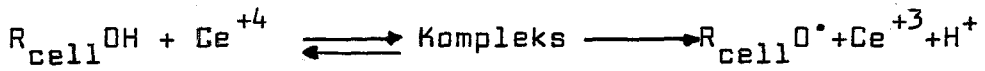
#### 2.2.3.4. $Ce^{+4}$ Redoks Sistemi

Seryum tek başına veya formaldehit [25], malonik asit [26], dekstran [27], dimetilformamid, nişasta [28], pinakol [29,30], aminler [31], alkoller [32,33], tioüre [34], asetofenon [35], tiomalik asit, 2-merkaptetanol [36], vb. içeren uygun indirgen bileşik karışımlarında kullanılmıştır.

Seryum (IV) ionuyla metil metakrilatın polimerleşmesinin başlama mekanizması araştırılmış ve mekanizmanın

seryum (IV) iyonuyla, kuvvetli asit ortama bağılı olduğu, anyonun yapısından bağımsız olduğu bulunmuştur [37]. Asit ortamda, suyun seryum (IV) iyonu, tarafından oksitlenmesiyle hidroksil iyonunun oluşumu temel reaksiyondur. Seryum sülfat kullanıldığında, bu hidroksil radikalleri polimerleşmeyi başlatır ve polimer molekülünde son gruplar olarak görülür. Seryum amonyum sülfat veya seryum sülfat ve amonyum sülfat kullanıldığında hidroksil radikalleri amonyum iyonuyla reaksiyona girer ve amonyum radikalleri oluşur. Bu radikaller, hidroksil ve amino sonlu polimer veren başlatıcılar olarak davranırlar.

Vinil monomerlerinin nişasta, yün, ipek, hamur, sellüloz, kollojenle graft kopolimerleşmesinde polimer zinciriyle seryum iyonunun reaksiyonu en çok kullanılan metottur. Nişasta ve sellüloza bazı monomerlerin graft bağlanması gerçekleştirilmiştir [38]. Aynı araştırmacılar, ilk olarak, bir elektron transferiyle seryum iyonunun alkollerini oksitlediğini gözlemişlerdir. Sellüloz polihidrik bir alkoldür ve aşağıdaki gibi Ce iyonlarının bir elektron transferi sağlamasıyla oksitlenmektedir.



Benzil alkol [39], diaseton alkol [39], gliserol [33], propan 1,2-diol [40], etilen glikol [32], 3-klore-1 propanol [41] gibi çeşitli alkoller, seryum iyonu ile homopolimerleşme ve graft kopolimerleşme için redoks sistemleri oluşturmak amacıyla kullanılmıştır.

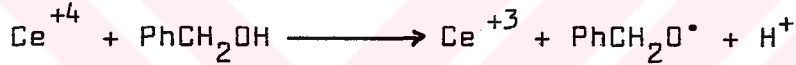
Imoto  $\text{Ce}^{+4}$  - monomer kompleks oluşumunun temel işlem olduğuna inanırken, Mino, seryum iyonu-alkol sisteminde  $\text{Ce}^{+4}$ -alkol kompleksinin bölünmesiyle serbest radikallerin oluştuğunu savunmuştur [42].  $\text{Ce}^{+4}$ -pinakol sisteminde,



$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  serbest radikalinin başlatıcı tür olduğunu savundular. Mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür.



Genellikle  $\text{Ce}^{+4}$  - alkol redoks sisteminde, seryum iyonu ile indirgen bileşiğin oksidasyonu ile başlatıcı serbest radikal oluşturulur. Akrilonitrilin,  $\text{Ce}^{+4}$ -benzil alkolle başlatılmış polimerleşmesinde, polimerleşme hızının direkt olarak monomer  $[\text{M}]$ ,  $[\text{Ce}^{+4}]^{1/2}$  ve  $[\text{PhCH}_2\text{OH}]$  konsantrasyonu ile değiştiği bulunmuştur ve serbest radikal oluşumu aşağıdaki gibi gösterilmiştir.



Son yıllarda çalışılan  $\text{Ce}^{+4}$  - diaseton alkolle başlatılmış, akrilonitrilin seyreltik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de polimerleşmesinde, polimerleşme hızı  $[\text{diaseton alkol}]^{1/2} [\text{Ce}^{+4}]^{1/2} [\text{AN}]^{1.5}$  ile orantılı olduğu açıklanmıştır.  $\text{Ce}^{+4}$  - gliserolle başlatılmış akrilonitrilin polimerleşmesinde polimerleşme hızı aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür [39].

$$R_p \propto [\text{AN}]^{1.5} [\text{Ce}^{+4}]^{0.5} [\text{Gliserol}]^{0.5}$$

$\text{Ce}^{+4}$  - propan 1,2-diol sisteminde normal sonlanma ihtimalinin kural dışı olduğu ve seryum (IV) iyonu ile linear sonlanmanın meydana geldiği açıklanmıştır.

Seryum iyonuyla akrilonitrilin polimerleşmesinde sekonder ve tersiyer aminlerin polimerleşme hızını arttırdığı, primer aminlerin reaksiyon hızını arttırmadığı bulunmuştur[31] Bu, sübstitüentlerin elektron verme kabiliyetine bağlı olduğu için seryum iyonlarıyla aminler arasında bir redoks reaksiyonunda hızlandırıcı sonuçlara neden olmuştur. Polimerleşme hızı aşağıdaki gibi açıklanabilir.

$$R_p = K_1 [ \text{amin} ] [ \text{monomer} ] + K_c [ \text{monomer} ]^2$$

Aminlerin reaktiflik sırası;

trietanolamin > trietilamin > dietanolamin > dietilamin' dir.

Ce<sup>+4</sup> - tiomalik asit sistemi akrilamidin polimerleşmesinde kullanılmış ve asit ortamda, başlatıcı serbest radikalleri oluşturmak için bozulan sarımsı bir kompleksin oluşumu gözlenmiş ve bimoleküler sonlanma mekanizması açıklanmıştır [43].

### 2.3. Ce<sup>+4</sup>/ İndirgen Bileşik Sistemleri

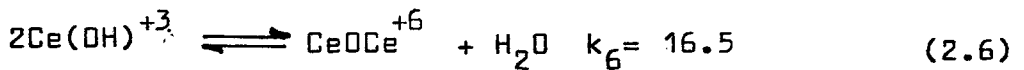
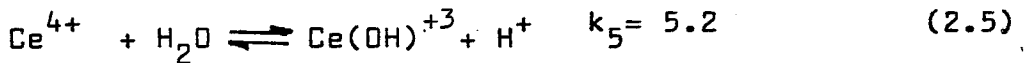
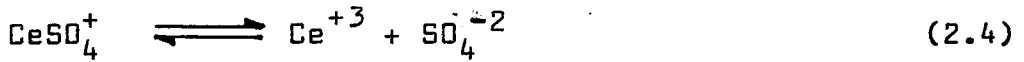
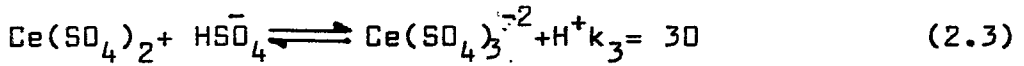
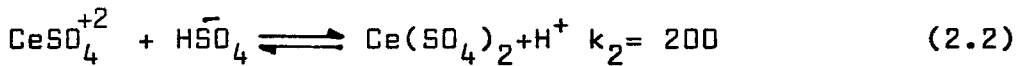
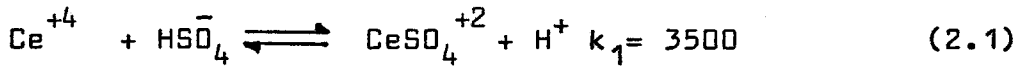
#### 2.3.1. Seryum (IV) İyonlarının Yapısı ve Oksidasyon Potansiyelleri

Seryum tuzlarının yaygın olarak değerlikleri +3 ve +4 tür [44]. Bu yapıların hibridize olmamış en olası elektronik yapıları  $5s^2 5p^6 4d^{10} 4f^1$  ve  $5s^2 5p^6 4d^{10}$  olarak verilmiştir [45]. Bu yüzden monomerik halde bulunan seryum (IV) iyonu tek elektron alışverişi ile oksidasyonu gerçekleştirebilen bir yapıya sahiptir. Seryum (IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ligandın durumuna bağlıdır. Birçok anorganik maddenin oksidasyonu yanında,

organik maddelerin de oksidasyonunda kullanılan Seryum (IV) metal iyonu yükseltgenler içinde en kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahip olanlardan birisidir [46]. Seryum (IV)-(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ortamda bulunan liganda bağlı olarak değişir. Örneğin, 1N perklorik asitle -1.70 V, nitrik asitle -1,61V, sülfürik asitte -1.44V ve hidroklorik asitte ise -1,28 V şeklindedir.

Asit derişikliğinin 1N'den 8 N'e yükseltilmesi halinde oksidasyon potansiyeli nitrik asitte -1,56 V, sülfirik asitte -1.42 V'a düşer, perklorik asitte ise -1,87 V'a yükselir [45]. Perklorik asit derişimin potansiyeli arttırıcı etkisi, seryum (IV)'ün hidroliz ürünlerinin oluşumuyla, sülfürik ve nitrik asit derişiminin potansiyeli azaltıcı etkisi ise seryum (IV) iyonlarının sülfat ve nitrat iyonları ile kompleks oluşturmasıyla açıklanabilir [45].

Bisülfat ayrışması ve dengesi için (2.1-2.4 reaksiyonları)'nın tesbiti yapıldığında sülfürik asit içindeki standart potansiyeli (Eo) - 1,74 V olarak hesaplanmıştır.



Ce(IV)'ün hidrolizi (reaksiyon 2.5) ve hidroliz

ürününün dimerizasyonu için (reaksiyon 2.6) verilmiştir. Perklorik asitteki standart elektrot potansiyeli -1.75V olarak bilinmektedir. Bu değer sülfürik asitteki değerle iyi bir uyum sağlar.

Ce(IV)'ün dengesi (2.1, 2.3, 2.5 ve 2.6 reaksiyonları) spektrofotometrik olarak saptanmıştır. Bu reaksiyonlar organik maddelerin oksidasyonunun açıklanmasında önemlidir [45].

Ce (IV)'sülfürik asit ortamında,  $\text{CeSO}_4^{+2}$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  ve  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{+2}$  kompleksleri, perklorik asit ortamında,  $\text{Ce}(\text{OH})^{+3}$  ve  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$  hidroliz ürünleri ve  $\text{Ce}^{+4}$  iyonu halinde bulunur [47]. Yüksek Ce(IV) derişimi durumunda seryum (IV) iyonunun iki dimer hali  $(\text{CeO}(\text{Ce}))^{+6}$  ve  $(\text{HO}(\text{CeO}(\text{CeOH}))^{+4}$  olup, molekül ağırlığı 40000'e ulaşan polimer hali saptanmıştır [48]. Kinetik ve spektrofotometrik ölçümler asit derişimlerinde  $\text{H}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$  kompleksinin oluştuğu varsayılmıştır. Nitrik asit ortamında Ce(IV) ve nitrat dengesi dimerizasyon, hidroliz ve Ce(III) ile assosiasyondan dolayı karmaşık bir haldedir.

Bu durum Ce(III) varlığında Ce(IV) oksidasyonlarında ayrıca bir karmaşıklık oluşturmaktadır. Bu yüzden nitrik asit ortamında Ce(IV)'ün ne tür kompleksler verebileceği hakkında bir açıklama yapılamamıştır. Ancak çeşitli nitrik asit ortamlarında birçok Ce (IV)-nitrat komplekslerinin varolabileceği hakkında komplekslerin kararlılık (stabilite) sabitlerini içeren çalışmalar yapılmıştır [49].

Bu çalışmalara göre; Ce(IV) 0.005 mol.  $\text{dm}^{-3}$  aralığında en olası türün  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^{+4}$  ve Ce (IV) 0.006 mol.  $\text{dm}^{-3}$  aralığında ise binükleer  $\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_6^{+2}$  kompleksinin oluştuğu açıklanmıştır. Monomerik  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3^{+4}$  ve dimerik

$\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_6^{+2}$  türlerinin denge sabiti yaklaşık 81 olarak bulunmuştur.  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  nitrat iyonu içeren çözelti ortamında yapılan hidroliz çalışmalarında,  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  lük  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{HNO}_3$   $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  ortamında Ce (IV) iyonunun hidroliz olmadığı bulunmuştur. Burada,  $\text{Ce}(\text{OH})^{+3}$  ya da karışık hidroksi- nitrat kompleksleri bunların dışında bırakılmıştır. Bu nedenlerden dolayı en mümkün Ce(IV) türlerinin ne olacağı hakkında bir fikirde bulunmak güçtür.

Bilinen Ce(IV) tuzları [50,51] üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar Ce(IV) iyonunun koordinasyon sayısının sekiz olduğunu göstermiş [52], sülfat ve nitrat tuzlarından elde edilen veriler, bu iyonların oksijen atomlarının 1'den fazla koordinasyon konumuna yerleştiğini göstermiştir [53].

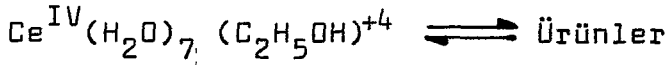
Çözelti ortamında ise gözücü ya da ortamdaki iyonlar koordinasyon konumlarına yerleşerek, koordinasyon sayısını sekize tamamlamaktadır [45].

### 2.3.2. Organik Maddelerin Oksidasyon Mekanizması

Sülfürik asit, perklorik asit ve nitrik asit ortamlarında Seryum (IV) ile organik maddeler arasında çok sayıda çalışma yapılmıştır.

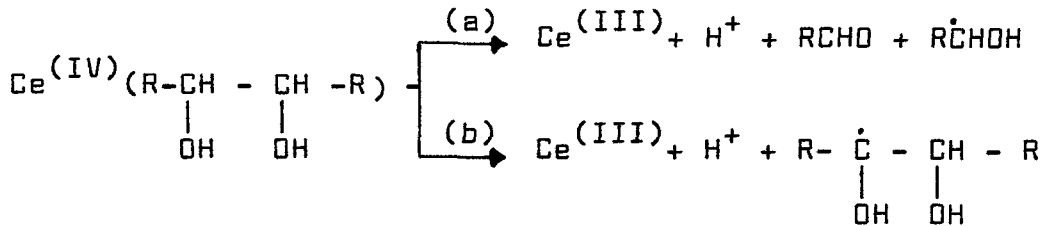
Genel olarak, alkol ve glikollerin Seryum (IV) ile oksidasyonlarının oluşan koordinasyon komplekslerinin bozunumu yolu ile olduğu inancı yaygındır [54,55,56,57]. Glikol ve benzeri maddelerin oksidasyonlarında tepkime için, organik madde ve Ce(IV) arasında böyle bir koordinasyon kompleksinin oluşumunun gerekli olduğu öne sürülerek, bu kompleksin hız saptayan adımda serbest radikal ve seryum (III)'ü oluşturarak bozunduğu, serbest radikalin ise ikinci bir seryum (IV) ile hızlı olarak oksidasyona uğradığı varsayılmıştır [58,59].

Seryum (IV) çözeltilerinde, etanol eklenmesiyle görünür spektrumda değişim olması ortamda seryum (IV), alkol komplekslerinin var olduğunu gösterir [60]. Ayrıca kinetik bilgiler kompleks varlığını destekler. Aşağıda kompleks oluşum mekanizması gösterilmiştir [61].



Perklorik asit çözeltisinde seryum (IV),  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8^{+4}$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7^{+3}$ , ve  $[(\text{H}_2\text{O})_7\text{CeOCe}(\text{H}_2\text{O})_7]^{+6}$  şeklinde var olabilir [54]. Ce(IV) dimerleri, düşük konsantrasyonlarda oluşur ve etanolün oksidasyonu önemsizdir. Kinetik değerlerden aktif oksidantın  $\text{Ce}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7^{+3}$  değil de  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8^{+4}$  olduğu ileri sürülmüştür.

2,3 -butandiol ve etilen glikolün oksitlenmesini gözönüne alırsak etilen glikolle kompleks oluşumu gözlenirken, 2,3-butandiolde kompleks oluşumu gözlenmemiştir. Reaksiyon aşağıdaki gibi yürüyebilir.



Denkleme göre R hidrojen veya alkil grubu olabilir. Reaksiyonun (a) yolunu yoksa (b) yolunu takip edeceği, aktif kompleksteki radikal kararlılığından bağımsızdır.

Karbonil bileşikleri içinde, alifatik ketonların seryum (IV) ile oksidasyonu en çok ilgi toplayan çalışma alanlarından biri olmuş, bunu alifatik aldehitlerin oksidasyonu izlemiştir. Aromatik aldehitlerin oksidasyonu üzerinde çok az [62,63] oranda çalışılmış olmasına karşın, yapısında aromatik ve alkil gruplarını birlikte içeren ketonlar ve diaril ketonlar üzerinde oksidasyon çalışmasına rastlanmamıştır.

Aromatik aldehit ve ketonların bir-elektronlu metal iyonu yükseltgenlerle oksidasyonunda izlenen yol, metal iyonu ile karbonil grubu arasında koordinasyon kompleksi oluşumu, ardından ise  $\alpha$ -hidrojeninin kaybıdır. Organik ara ürün ise, eşdeğer ikinci bir yükseltgenle tepkimeye girerek asetal, ketal ya da benzeri ürünler elde edilir.

Alifatik ve aromatik karboksilli asitlerin seryum (IV) ile oksidasyonu ancak yüksek sıcaklıklarda ve perklorik asit ortamında [46,64,65] ya da katalizör kullanılarak, karboksilli asitlerin oksidasyonu ise, oda sıcaklığında sülfürik asit ortamında gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.3. Ce(IV)'ün Polimerleşme Reaksiyonlarında Kullanımı

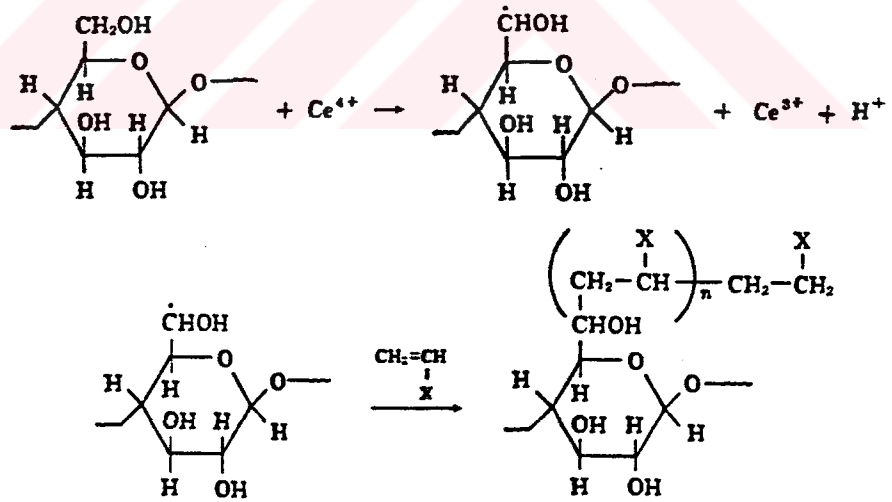
Ce(IV) tuzları bir indirgeyici grupla birlikte redoks reaksiyonuna girerek vinil monomerlerin radikal polimerleşmesinde kullanılabilir. Temel reaksiyon Ce(IV)'ün indirgen bileşikle bazen kompleks üzerinden giderek bir radikal vermesi ve bu radikalın vinil polimerleşmesini sağlamasıdır. Bu arada Ce + 4 değerlikten +3'e indirgenir.

İndirgen bileşik olarak çok çeşitli bileşikler kullanılmıştır. Bunları amaçlarına göre gruplandırırsak aşağıdaki türde polimerleri elde etmek mümkün olur.

- 1)- Graft kopolimer sentezi
- 2)- Blok kopolimer sentezi
- 3)- Fonksiyonel uç gruplu polimer sentezi.

### 2.3.3.1. Graft Kopolimerler

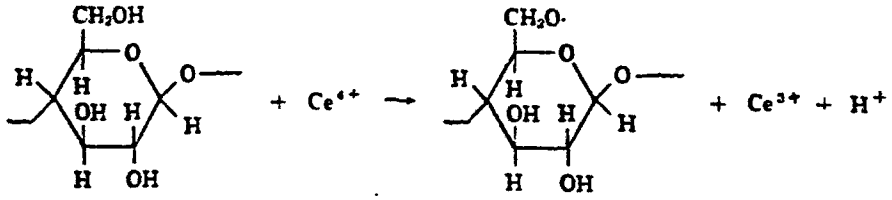
Selüloz ve nişasta gibi yapısında  $-CH_2OH$  veya  $-CHOH$  bulunan bileşikler,  $Ce(IV)$  kullanarak graft kopolimerler gerçekleştirilebilir. Reaksiyonun birinci aşamasında seryum selüloz veya nişasta üzerindeki  $-OH$  gruplarıyla etkileşmeye girerek bir radikal oluşturur. Oluşan bu radikal ortamdaki vinil monomerini polimerleştirir. Bu konuda yüzlerce araştırma yapılmış olup çok çeşitli monomerlerin graft yapılması çalışılmıştır. Selüloz  $Ce(IV)$  redoks sistemiyle graft kopolimerleşmesinin aşağıda gösterildiği şekilde yürüdüğü düşünülmektedir[66].



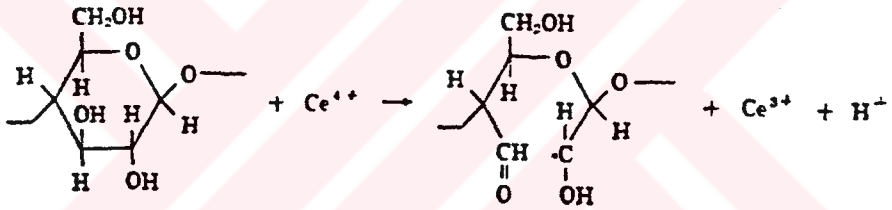
Radikallerin başka türlü oluşabileceğide ileri sürülmektedir. Bu radikallerin  $C_6$  karbon atomu yerine  $C_2$  veya  $C_3$  de veya bu karbon radikalinden de çok



bir oksijen radikalinin oluşumudur.



Diğer bir oksidasyon olasılığı anhidroglukozun glikolik kısmının oksidasyonudur.

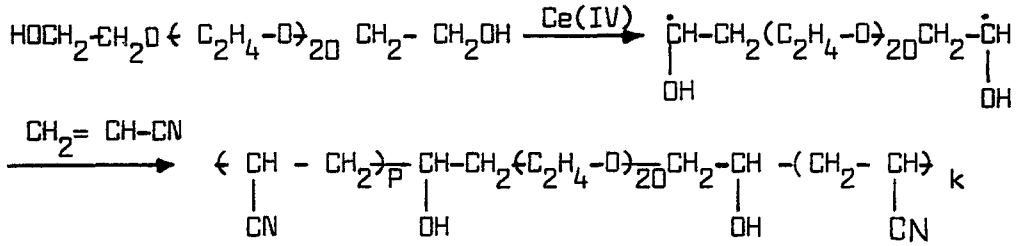


Hangi mekanizma olursa olsun sonuçta homopolimer yerine daha çok grafit kopolimer olma olasılığı ortaya çıkar.

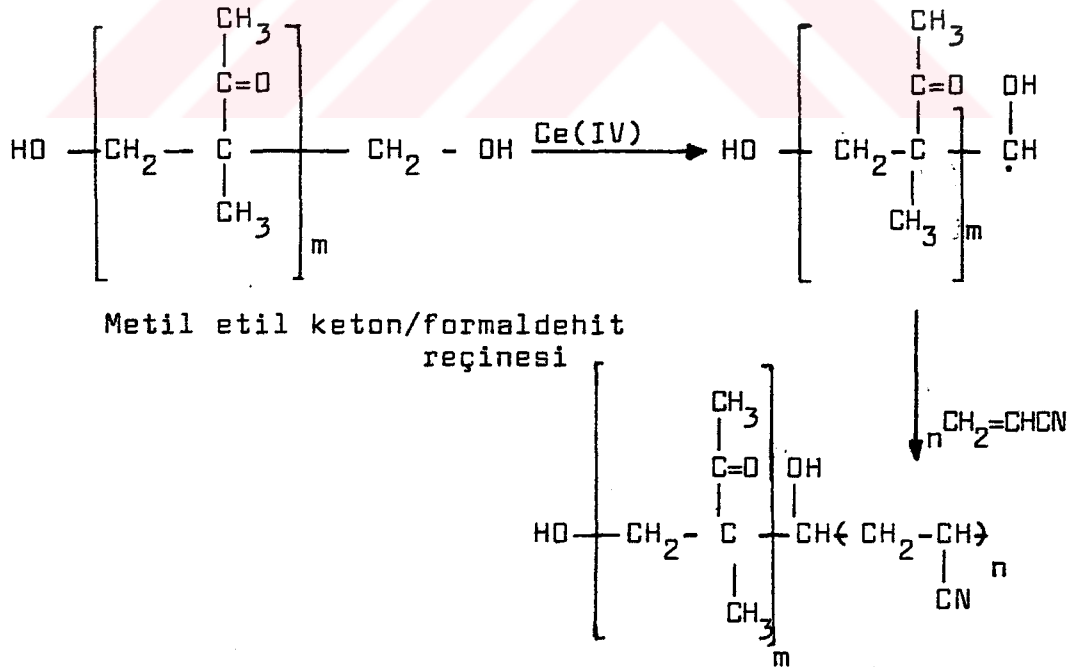
#### 2.3.3.2. Blok ve Fonksiyonel Uç Gruplu Polimerler Eldesi

Son yıllarda  $Ce(IV)$ , grafit kopolimer yanında, blok kopolimer ve fonksiyonel uç gruplu polimerler eldesinde de kullanılmaya başlanmıştır.

Polioksietilen (PEO) ve polioksipropilen (PPO) gibi her iki ucunda -OH grubu içeren bileşikler Ce(IV) kullanarak blok kopolimer elde edilmiştir. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak blok kopolimerin özelliklerini değiştirmek mümkündür [67]. Polimerleşmenin aşağıdaki gibi yürüdüğü ileri sürülmektedir.

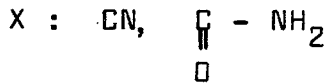
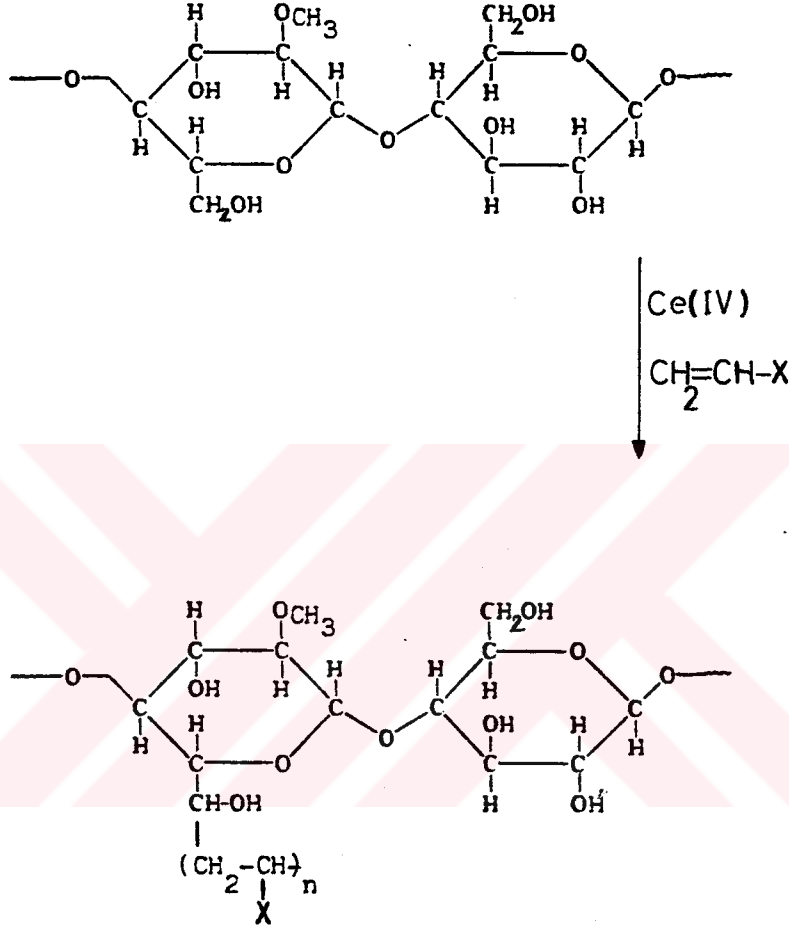


Ayrıca çeşitli metilol grupları içeren ketonik reçineler indirgen bileşik olarak kullanılmış ve ketonik reçine/ poliakrilonitril (PAN) kopolimeri sentez edilmiştir [68].



İndirgen bileşik olarak suda çözünen polietilen glikol veya selüloz türevleri (metil) selüloz, hidroksi

propil selüloz) kullanılarak Ce(IV) tuzları yardımıyla akrilonitril (AN) ve akrilamid polimerleşmesi yapılarak blok/graft kopolimerler sentezlenmiştir [69].



#### Fonksiyonel uç gruplu polimerler

İndirgen bileşik olarak alınan bileşik eğer redoks reaksiyonuna giren grubun haricinden başka fonksiyonel gruplar da içeriyorsa veya birden fazla indirgen grup varsa; oluşan polimerde zincir uçlarının biri veya ikisinde bu fonksiyonel uç gruplar bulunur. Seryum (IV) indirgen bileşik redoks sisteminde indirgen bileşik

olarak alkol [41], poliol [40,70], keton [26], aldehit [71] amin [72],amid [73], karboksilli asit [26,74] dikarboksilli asit, hidroksi asit, amino asitler,malonik asit, sitrik asit, glikolik asit, laktik asit, mandelik asit [75], tartarik asit [76] vinil monomerleri polimerleştirmede kullanılmıştır. Oluşan polimerlerin zincir uçlarında bu maddelerin fonksiyonel gruplarının olduğu iletkenlik,potansiyometrik titrasyon yöntemleriyle tespit edilmiştir.

## 2.4. Poliakrilonitril ve Kopolimerler

### 2.4.1. Poliakrilonitrilin Endüstriyel Olarak Eldesi

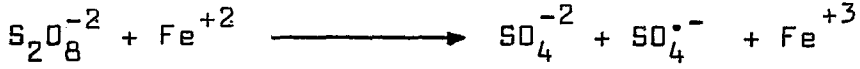
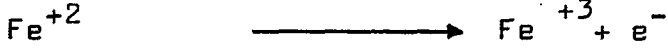
Bünyelerinde en az % 85 akrilonitril bulunduran elyaflar akrilik elyaflar olarak adlandırılırlar. Ak- rilonitrilin yanında kullanılan ikinci veya üçüncü kom- ponent ise, vinil asetat, metil akrilat, metil metakri- lat, vinil klorür veya vinil bromür olabilir.

Oksidasyon-redüksiyon mekanizmasının yürümesi için akrilonitrilin polimerizasyonunda  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kullanılı- maktadır.  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'un reaksiyonda kullanılış mekaniz- ması aşağıdaki gibidir. (Reaksiyonda  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  / ve  $\text{HSO}_3^-$  iyonları kullanılır).

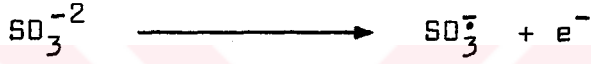


$\text{Fe}^{+2}$  iyonunun fazla olduğu ortamda persülfatın redoks reaksiyonu yukarıdaki gibi olur. Az miktardaki

$Fe^{+2}$  nin varlığında ise; (Polimerizasyon reaksiyonlarında ppm/b.o.m. şeklindedir).



şeklinde bir reaksiyon olur ve  $SO_4^{\bullet -}$  radikali oluşur. Oluşan  $Fe^{+3}$  iyonu  $SO_3^{-2}$  yi okside eder ve  $SO_3^{\bullet -}$  radikali ni oluşturur.



Kinetik denklemleri şöyle yazabiliriz.

$$R_1 = \frac{-d(S_2O_8^{2-})}{dt} = k_1 \cdot (Fe^{+2}) (S_2O_8^{-2})$$

$$R_2 = \frac{-d(SO_3^{-2})}{dt} = k_2 (Fe^{+3}) (SO_3^{-2})$$

$$R_{p \text{ ise}} \left[ \frac{k_1 \cdot k_2 (Fe) (S_2O_8^{-2}) (SO_3^{-2})}{k_1 (S_2O_8^{-2}) + k_2 (SO_3^{-2})} \right]^{1/2}$$

şeklindedir.

Mekanizmada hangisinin daha çok olduğu molekül başına düşen asit son gruplarının ortalama sayısı ile incelenir. Asit son gruplarının (S) konsantrasyonu genellikle mol veya beher gram polimer içinde ekivalent değer olarak verilir.

$$S \text{ (eq/gr)} = \frac{(M.)}{\text{polimer gram}}$$

(SAG=kuvvetli  
asit grup)

Üretilen polimer= dönüştürülen monomer molü X mono-  
mer molekül ağırlığı  
[ AN için M=53 gr]

$$S \text{ (eq/gr)} = \frac{M.}{53(M)} \text{ olarak yazılabilir.}$$

veya kinetik olarak,

$$S = \frac{1}{53} \cdot \frac{d(M.)/dt}{-d(M)/dt} = \frac{R_i}{53 R_p} \quad (R_i = R_1 + R_2 + R_t)$$

$$S = \frac{R_1 + R_2 + R_t}{53 R_p}$$

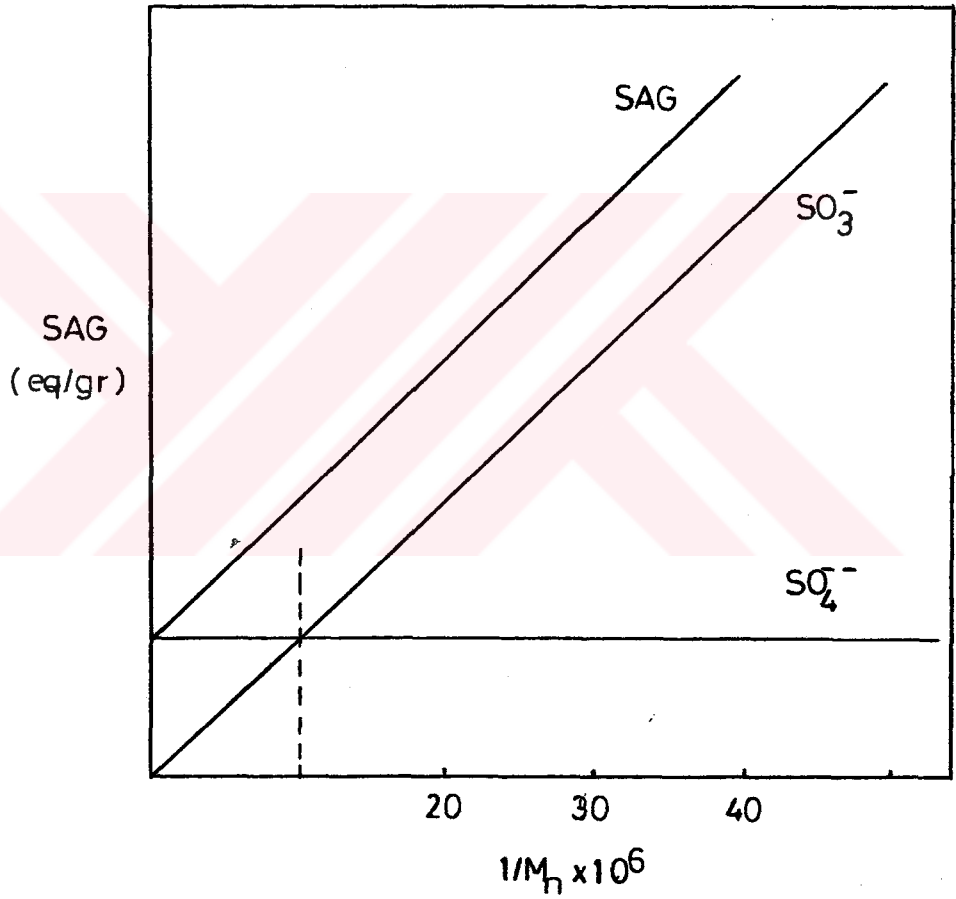
$$S = \frac{K_1 (Fe^{+2}) (SO_4^{2-})}{53 K_p (M.) (M)} + \frac{K_2 (Fe^{+3}) (SO_3^{-2})}{53 K_p (M.) (M)} + \frac{kt (HSO_3^-)}{53 K_p (M)}$$

Burada (S) hem sülfatik, hem sülfonik grupları içerir. Sülfatik grupları  $S_4$ , sülfonik grupları  $S_3$  ile gösterirsek,

$$S_4 = \frac{1}{\overline{M}_{n_0}} \text{ (eq/gr)} \quad S_3 = \frac{1}{\overline{M}_n} \text{ şeklinde olur.}$$

$$S = S_3 + S_4 \text{ tür.}$$

Bu durum asit son gruplarının molekül ağırlığı ile son derece uyum içinde olduğunu göstermektedir.



ŞEKİL: 2.1. Molekül Ağırlığının Kuvvetli Asit Gruplarına Etkisi.

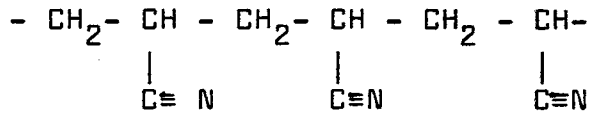
## 2.4.2. Akrilonitrilin Polimerleşmesi

### 2.4.2.1. Homopolimerleşme

Saf akrilonitril başlatıcısız veya ışıksız kendiliğinden polimerleşmez; fakat polimerleşme serbest radikaller veya anyonik başlatıcılar varlığında hızla gerçekleşir. Oksijen çok güçlü bir inhibitördür ve perokside dönüşür. Eğer, oksijen tükenme tesiri yaparsa, polimerleşme peroksitlerin termal bozunmasına doğru çok yüksek oranda gerçekleşebilir ve patlama olabilir.

Benzoil peroksit, hidrojen peroksit gibi peroksit başlatıcıları; 2,2'-azobisisobutyronil ve 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitril) gibi azo bileşikleri 100°C'nin altındaki aşırı olmayan sıcaklıklarda kullanılabilir. Redox kataliz sistemleri düşük sıcaklıktaki sulu ortamda kullanılabilir. Başlama, ışık ve radyasyon ile başlatılır [77].

Poliakrilonitrilde, monomer ünitelerinin baş-kuyruk bağlanması gerçekleşir.



Bilinen polimerleşme metotlarıyla, poliakrilonitrilin yaklaşık olarak eşit oranda sindiotaktik ve izotaktik konfigürasyonları oluşur [78].

Polimerleşme bulk, emülsiyon, süspansiyon ve çözeltilerde gerçekleştirilir.



#### 2.4.2.2. Emülsiyon Polimerleşmesi

Aşağıdaki örnekte, redoks kataliz düşük sıcaklıklardaki (20-60°C) hızlı polimerleşmeyi sağlamak için kullanılır . Daha yüksek sıcaklıkta diğer başlatıcı sistemlerin kullanılması ile elde edilene göre daha iyi renkli bir polimer ürünü sağlanır.

|                                                                 |                                                        |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Su                                                              | 270 kısım                                              |
| Emülsifier<br>(% 23 sülfonlanmış kumar<br>reçinesi sodyum tuzu) | 26 kısım                                               |
| Amonyum persülfat                                               | 0.6 kısım                                              |
| Amonyum bisülfat                                                | 0.5 kısım                                              |
| Sodyum dihidrojen fosfat                                        | 0.8 kısım                                              |
| Seyreltik $H_2SO_4$                                             | Çözeltiyi PH'ı 4.6'ya ayarlamak için istenildiği kadar |

Bu çözeltinin 100 kısmı ve akrilonitrilin 50 kısmı bir reaktörün içine beslenir. Reaktör daha sonra  $N_2$  ile tasfiye edilir, yıkanır ve 2 saat 40°C'de polimerleştirilir, % 85 dönüşüm sağlanır [79]. Polimerleşme tamamlandıktan sonra, polimer bir tuzla koagüle edilerek ele geçirilir.

#### 2.4.2.3. Çözelti Polimerleşmesi

Çözelti işlemi çok daha kestirme bir işlemdir. Genellikle direkt ıslak veya kuru spinning (bükme) elyaf üretimi için uygun polimerleri hazırlamada kullanılır. Çözelti polimerleşmesinde reaksiyon genellikle çözücüsü içinde gerçekleştirilir. DMF poliakrilonitril için en iyi çözücülerden biridir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu durumda, polimerleşme için toplam aktivasyon enerjisi 86,6 kJ/mol [80] olarak tespit edilmiştir. Diğer önemli çözücüler, dimetil asetat, dimetilsülfoksit etilen veya propilen karbonat ve konsantre edilmiş NaSCN.  $HNO_3$  ,  $H_2SO_4$  , ve  $ZnCl_2$  sulu çözeltileridir.

### 2.4.3. Poliakrilonitrilin Fiziksel Özellikleri

Nitril gruplarının kuvvetli polaritesi ve yoğun hacmi onları çevreleriyle etkileşmeye yetkili kılar. Azot atomu üzerindeki paylaşılmamış elektron çifti, elektron alan-veren kompleks oluşumu ve hidrojen bağları için uygundur. Ayrıca nitril üçlü bağındaki  $\pi$ -orbitalli elektronları, diğer etkileşimler için de uygundur. Örneğin; geçiş-metal ionlarıyla,

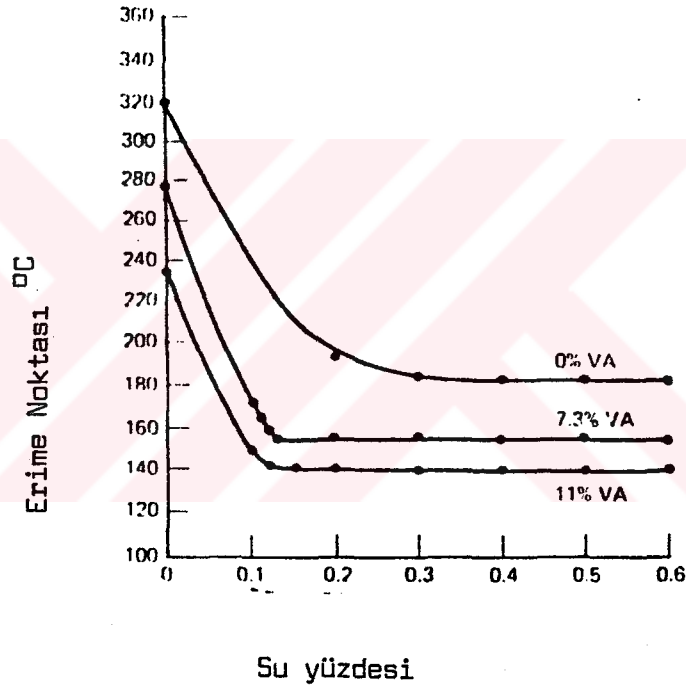
Polar nitril grupları; molekül içi itme kuvvetlerini ortaya çıkararak molekülün gelişigüzel helis konformasyonunda olmasına neden olur. Fakat polimer molekül-leri arasındaki molekül-ler arası (intermoleküler) kuvvetlerin oluşmasını sağlar. Böylece poliakrilonitrilin fiziksel özelliklerini ortaya çıkarır.

Poliakrilonitrilin polar yapısı; onun çok iyi bilinen sertlik, pek çok kimyasal ve solventlere, ışık, ısı ve mikroorganizmalara karşı dayanıklılık, yavaş yanma ve yanmazlık, gazlara karşı düşük geçirgenlik özelliklerini sağlar [81]

#### 2.4.3.1. Erime Noktası

Erime noktasına ulaşmadan poliakrilonitril bozunduğu için, erime noktasının tespitinde oldukça özel yaklaşımlar sağlanır. Dilatometri ile  $317^{\circ}\text{C}$ 'lik bir erime noktası elde edilmiştir [82]. Bozunma öncesindeki erimeyi sağlamak için dakikada  $40^{\circ}\text{C}$ 'lik bir ısıtma hızı kullanılarak  $326^{\circ}\text{C}$ 'lik bir değer DTA ile ölçülmüştür [83]. Geniş açılı X-ışını ve çift taramalı ölçümlerle,  $1000^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$  dan büyük bir ısıtma oranında  $320 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'lik bir erime noktası saptanmıştır [84].

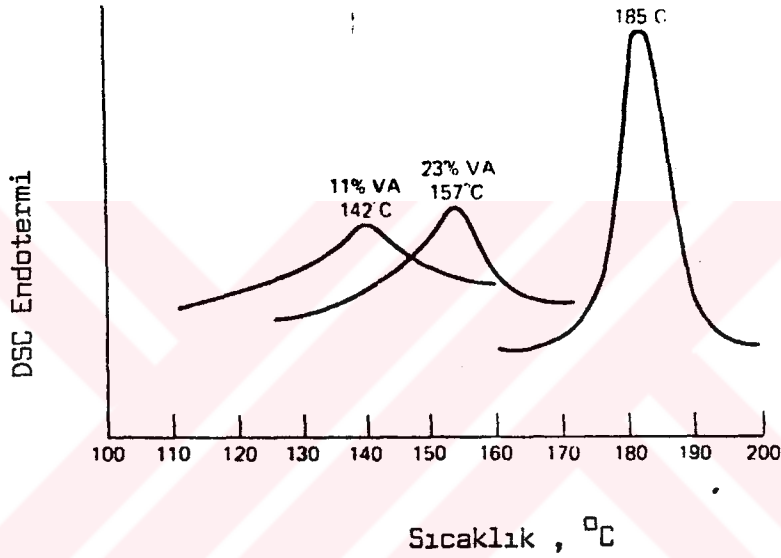
Akrilonitril polimeri ve vinil asetat (VA) kopolimerlerinin erime noktasını azaltmak için su kullanıldığı bilinmektedir; ölçüm sırasındaki bozunma çok az miktarda olmaktadır ve DSC polimerlerin yapılarını belirlemek için etkili olarak kullanılmaktadır [85,86]. Sürekli su eklenmesi polimerin erime noktasını kritik su konsantrasyonuna ulaştırıncaya kadar azaltır, bunun üzerindeki değerlerde erimiş polimer sudan ayrılır dolayısıyla erime noktasında daha fazla azalma görülmez (Şekil 2.2.).



ŞEKİL: 2.2. Akrilonitril-vinil asetat kopolimeri için su miktarının erime noktasına bağıllığı [86].

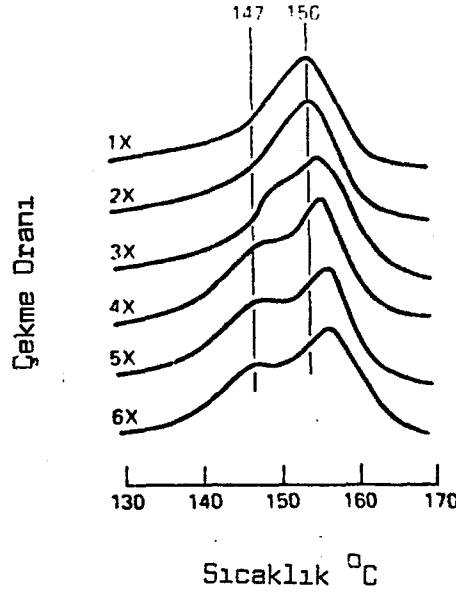
Hem minimum erime noktası hem de kritik su konsantrasyonu komonomer miktarının artmasıyla azalır. Su tarafından düşürülmüş erime noktası Flory teorisiyle uyumludur ve nitril-nitril bağının parçalanması sonucu nitril-su etkileşiminden olduğu tahmin edilmektedir [87]. Komonomer varlığında erime noktası ve erime ısısındaki

düşmenin; kristallenmeyen komonomerin amorf bölgelere karşılık gelmesinden ziyade, kristal yapıya bozuk yöre halinde girdiğine yorumlanabilir [88] (Şekil 2.3). Bu modele kristal hata modeli denir. Böylece azalmaların derecesi; kristal kafesini stabilize eden moleküller arası dipol-dipol bağlarının kuvvetli ve düzenliliğinin ölçümü olarak yorumlanabilir.



ŞEKİL: 2.3. İki kısım suyla karıştırılmış akrilonitril-vinil asetat kopolimerlerinin erime endotermi.

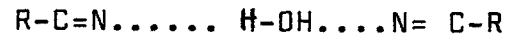
Elyafın çekme oranı 1'den 6 kata ulaştığı zaman, erime ısısı 1.88 den 2.5 kJ/mol'e ulaşır ve 147°C 'de ikinci bir endoterm görülür, ilk endoterm 156°C'de görülmüştür (Şekil 2.4). Bu değişimler elyafın gevşemesine kadar reversibledir. İkinci endotermin görünüşü yüksek gerilimde kristal fazdaki bir parçalanma olarak izah edilmiştir; elyafın amorf bölgesindeki polimer zincirlerinin yönlendirilmesinde, dipol-dipol bağlarının formasyonu erime ısısındaki artışı yansıtır.



ŞEKİL: 2.4. Farklı çekme oranlarında % 7 vinil asetat içeren akrilonitril kopolimer elyafının erime endotermi.

#### 2.4.3.2. Su İle AN ve PAN Etkileşimi

Su molekülü ile organik nitril grupları arasında hidrojen köprüsü oluşur.



Eğer az miktarda bir nitril bileşiği suya eklenirse heterodimer yapısı, suyun nitrile oranı 0.1'den küçükse heterotrimer yapısı meydana gelir. Poliakrilonitril durumunda heterotrimer yapısı fiziksel çapraz bağ oluşumuna neden olur. Poliakrilonitrilin derişik çözeltilisine çok az miktarda su katılmasıyla gözlenen Jel oluşma etkisi bu kavramdan dolayıdır [89]. Hidrojen köprüsü oluşumunda,  $C \equiv N$  bağındaki  $\pi$ -orbitalleri veya azottaki serbest elektron çiftlerinden bağlanacağı hakkındaki tartışmalar sürmektedir.

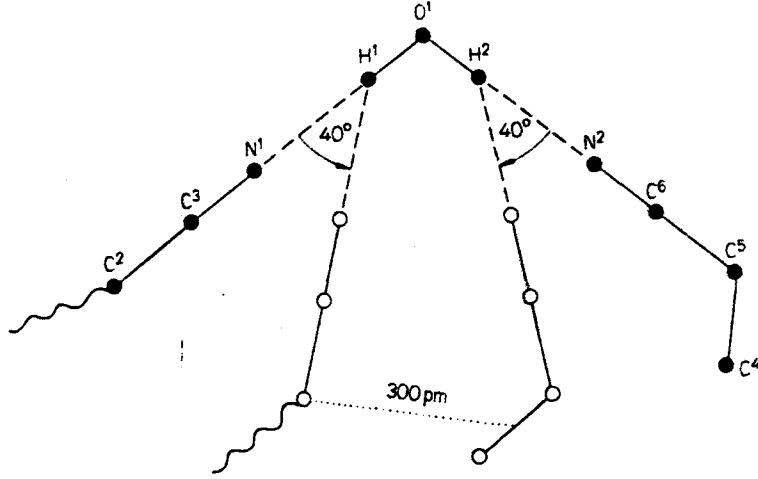
### 2.4.3.3. Akrilonitril Polimerleşmesine Suyun Etkisi

Akrilonitril; radikal polimerleşmesinde ilerleme hız sabiti (kp) çözücüye en çok bağılı olan monomerdır. DMF ve DMSO da 25°C'deki kp değerleri sırasıyla 400 ve 1910 l. mol<sup>-1</sup>sn<sup>-1</sup> olmasına rağmen (diğer monomerler de de bu değerlerdedir) su içersinde 2.8x10<sup>4</sup> l. mol<sup>-1</sup>sn<sup>-1</sup> dır. Bu değer iyonik polimerleşmedeki polimerleşme hızlarına yakındır. Sudaki polimerleşme hızının çok yüksek olması, su ile nitril grubu arasındaki etkileşimden olduğu ile sürülmüştür. Fakat alkolle de hidrojen köprüsü vermesine rağmen alkol içersindeki polimerleşmesinde yüksek hızlar tespit edilememiştir [90]. Bu nedenle su molekülünün büyüyen poliakrilonitril radikalinin ucundaki nitril grubu ve monomerin nitril grubuyla H-köprüsü verdiği ileri sürülmüştür.

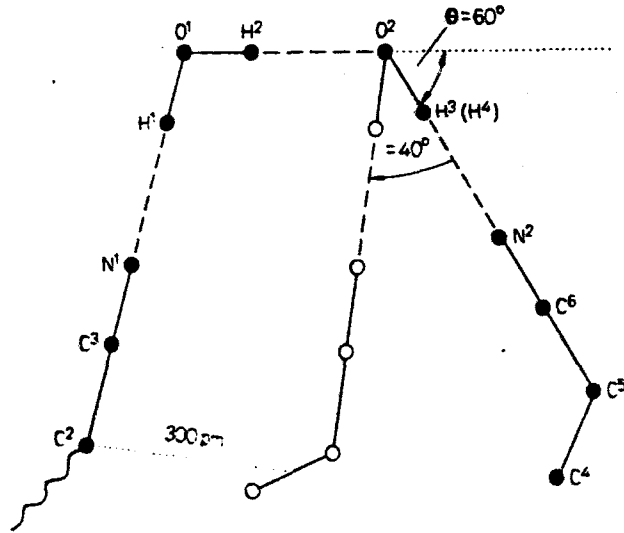
Bu düzenleme radikalın çevresindeki lokal monomer konsantrasyonunun artmasına neden olur. Ayrıca büyüyen radikali ve monomeri delokalizasyon etkisiyle daha aktif hale getirebilir. Bu durum aşağıdaki tablo ve şekillerde daha açık bir şekilde ortaya konulmuştur.

TABLO: 2.1. Poliakrilonitril, akrilonitril, su ve hidrojen bağlarındaki bağ açıları ve uzunlukları.

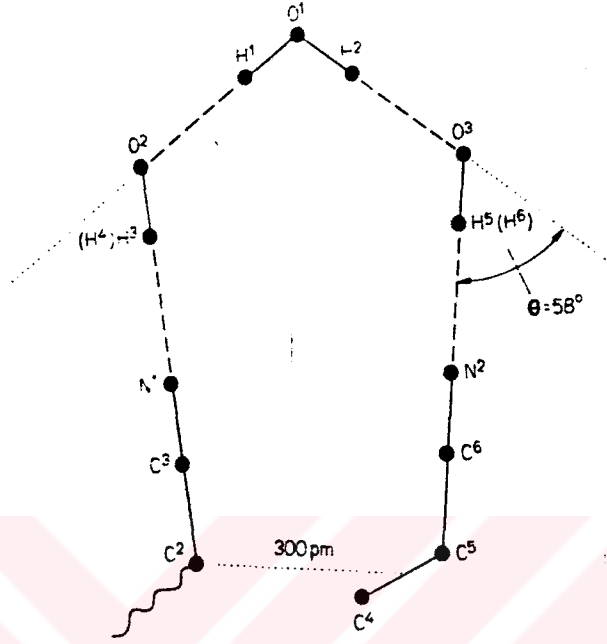
| Bağ                                                                    | Uzunluğu | Bağ açısı                                      | Dereceler |
|------------------------------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------|-----------|
| $P_n - C^1H_2 - HC^{2*} - C^3N^1 + C^4H_2 = C^5H - C^6N^2$ $P_{n+1}^*$ |          |                                                |           |
| C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>                                         | 143      | C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup> | 122.4°    |
| C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup>                                         | 143      | C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -N <sup>1</sup> | 180°      |
| C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup>                                         | 134      | C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup> -N <sup>2</sup> | 180°      |
| C-N                                                                    |          |                                                |           |
| H-O                                                                    | 95.7     | H - O - H                                      | 104.5°    |
| O...H                                                                  | 204      | O...H-O                                        | 180°      |
| N...H                                                                  | 212      | N...H-O                                        | 180°      |



ŞEKİL: 2.5. Tek bir su molekülüne birlikte bağlanmış büyüyen poliakrilonitril radikali  $P_n C^1 H_2 - \overset{*}{C}^2 H$  ve monomer  $C^4 H_2 = C^5 H$



ŞEKİL: 2.6. Dimer halindeki suya bağlanmış büyüyen radikal ve monomer



ŞEKİL: 2.7. Bir su trimerine bağlanmış büyüyen radikal ve monomer.

#### 2.4.3.4. Poliakrilonitril Elyafına Suyun Etkisi

Suyla  $-C\equiv N$  grubu arasındaki kuvvetli etkileşim, PAN elyafının özellikleri üzerinde çok etkilidir. Az miktarda su katıldığı zaman nitril polimerlerinin erime noktasını düşürerek,  $180^{\circ}C$ 'de eritilerek elyaf yapımına olarak sağlanır. Bu durumda I.R. de  $2234\text{ cm}^{-1}$  deki  $-C\equiv N$  grubu piki kaybolur. Onun yerine  $2050$  'de yeni bir pik ortaya çıkar. Bu su-nitril etkileşimden meydana gelen bir kaymadır.

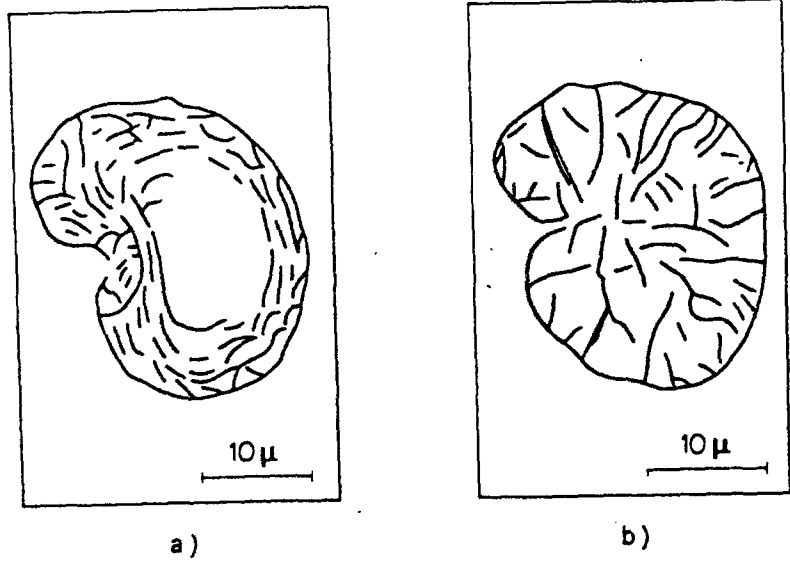
Normal basınç altında su PAN'de çok iyi bir plastifiyan etkisi gösterir. Yani stresse karşı direnci azalır. Diğer yandan DMF ve DMSO gibi, su PAN için



bir solvent değildir. Birkaç su molekülünün birbirleriyle kuvvetli hidrojen köprüleri yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle elyafın içine ve içindeki agregat halindeki suyun difüzyonu zorlaşır.

Buna rağmen suyun elyaf içersine hareketi plasti-fiyon etkisini ortaya çıkaracak düzeyde olur. Polimer zincirlerinin hareketi , camlaşma sıcaklığının 35-50°C düşürülmesiyle artar. Bu çok önemli bir durumdur. Çünkü elyafın boyanması ancak Tg'nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu sıcaklıklarda polimer segmentlerinin mobilitesi artarak, boyanın elyaf içindeki difüzyonuna izin verir. Ticari olarak üretilen PAN kopolimeri elyaflarında Tg 80°C civarındadır. Böylece suyun k.n.'nin biraz altındaki bu sıcaklıklarda boyama mümkün olur. Diğer yandan akrilik elyafı tatmin edici boyama hızına ulaşmadan önce bir relaksasyon prosesinden geçmelidir ve bu sırada su çok önemli bir rol oynar. Elyaf oluşum prosesinde (Spinning -çekme ve kurutma) elyaf çok yüksek derecede bir düzenlilik içerir. Elyafın çok düzenli bir yapıda olması sağlanır ve boya penetrasyonu için uygun değildir. Çoğunlukla aşırı ısınmış istim ile yapılan ısıtma işlemi, çok daha gözenekli bir yapı oluşması sağlanır. Bu gözenek dağılımı ısıtma işlemin yapılışına da bağlıdır. Şekil 2.8'de şematik olarak bu farklılıklar görülür.

Kuru ısıtma işlemi de elyaf içi boş olur ve gözeneklerin yönü çevreseldir. Su buharı ile yapılan uygulamada ise boşluk yoktur ve gözenekler merkeze doğrudur.



ŞEKİL 2.8. 130°C'de akrilik elyafa(AN/MMA kopolimeri) ısı uygulanmış bölümün şematik görünümü;  
a)- Azot altında, b)-Su buharıyla.

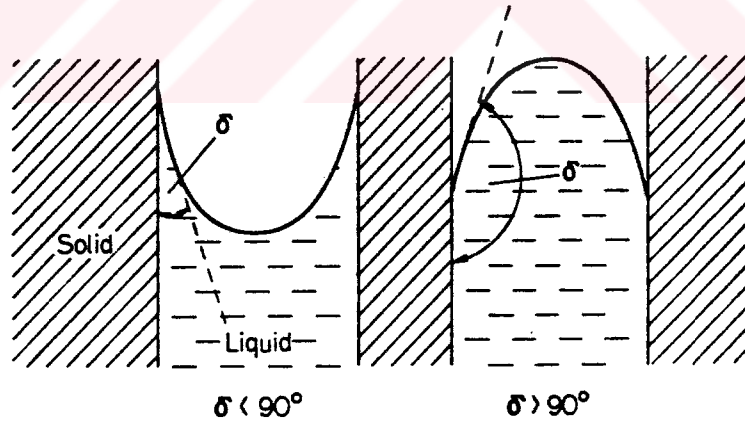
Nitril-su etkileşimi giymedeki rahatlık açısından çok önemlidir. Giymedeki rahatlıkta aranan özelliklerin en önemlilerinden bazıları; kolay ıslanabilme, iyi nem transferidir. Vücut nemi çok hızlı ve hemen absorblanmalı, kumaştan, geçerek kolayca uçmalıdır. Gerçi elyafın yapısı, kumaşın yapısı ve şekli, çapı, büyüklüğü bu özellikleri etkileyen önemli faktörlerdir. Ama hepsi de elyaf yüzeyiyle su arasındaki etkileşime dayanmalıdır. Bu açıdan akrilik elyaf; naylon poliestere kıyasla daha üstündür ve pamuk, viskona benzer. Bu özellik, katı yüzeyle su arasındaki temas açısının hesaplanmasından ortaya çıkmıştır [91]. (Tablo 2.2). Aynı sıvıyla temas eden iki katının yüzeyindeki temas açısı, o katının hangisinin sıvıyı daha çekici olduğunu belirtir. Temas açısı ne kadar küçük olursa çekim o kadar büyük olur (Şekil 2.9).

TABLO: 2.2. Bazı Polimer Malzemeleri İçin Su ve Elyaf Arasındaki Temas Açıları [91].

| Elyaf malzemeleri (a)    | Temas açısı(derece) |
|--------------------------|---------------------|
| Polietilen, polipropilen | 92                  |
| Yün                      | 91                  |
| Polyester                | 75                  |
| Naylon                   | 70                  |
| Poliakrilonitril         | 48                  |
| Koton                    | 47                  |
| Viskon                   | 40                  |
| İşlenmiş yün (b)         | 26-78               |

(a) 22°C de, alkol ve etherle ekstrakte edilmiş, % 67 bağılı nem.

(b) Çeşitli uygulamalar.; örneğin % 16 hidroklorik asit, sülfürlü diklorid veya alkollü potasyum karbonat

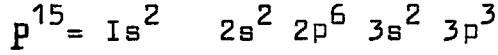


ŞEKİL: 2.9. Bir kapilerde temas açısının hesaplanması.

## 2.5. Fosfor ve Organofosfor Bileşikleri

### 2.5.1. Fosforun elektronik Yapısı

Fosfor kimyası; orbitallerin elektronik yapısı ve değerlikleriyle daha iyi anlaşılabilir.



Fosfor bağları ya 3P orbitalleri ya da çeşitli 3s-3p hibritleri içerir. Ayrıca d orbitalleri kullanışlı olduğu için spd hibritleri mümkündür.

### 2.5.2. Fosforun Oksidleri ve Asitleri

Fosfor oksidlerinde oksidasyon sayıları çoğu zaman +3 ve +5 dir ( $P_2O_3$ ), ( $P_2O_5$ ) molekülleri yapısal olarak gösterilen kaba formüllerin iki katı şeklinde bulunurlar: ( $P_4O_6$ ,  $P_4O_{10}$ ). Bunlardan başka + 4 oksidasyon basamaklı  $P_2O_4$  bilinmektedir. Bu oksidlerden birçok asidler türer. Bunların oksidasyon sayıları +3, +4,+5 olup, bilinmeyen  $P_2O$  dan türeyen +1 oksidasyon sayılı P içeren asid de vardır.

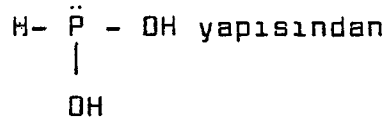
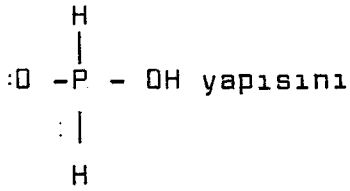
Diğer taraftan Peroksomonofosfat asidi ( $H_3PO_5$ ) ve Peroksodifosfat asidi ( $H_4P_2O_8$ ) bilinmektedir. Fosfor oksidlerinden türeyen asidler Tablo 2.3'de özetlenmiştir.

TABLO: 2.3. Fosfor Oksidlerinden Türeyen Asidler

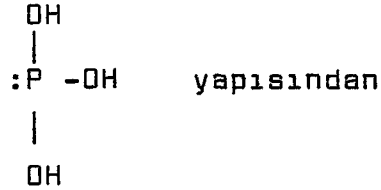
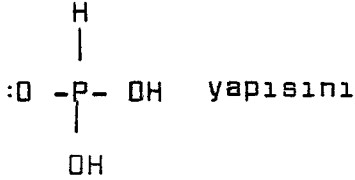
| Oksidasyon sayısı | Formül      | Asidin adı                           | Asid anhidridi |
|-------------------|-------------|--------------------------------------|----------------|
| 1+                | $H_3PO_2$   | Hipofosfit asidi                     | $P_2O$         |
| 3+                | $H_3PO_3$   | Fosfit asidi                         | $P_4O_6$       |
| 3+                | $H_4P_2O_5$ | Disfosfit asidi                      | $P_4O_6$       |
| 4+                | $H_4P_2O_6$ | Hipofosfat asidi                     |                |
| 5+                | $H_3P_3O_9$ | Trimetafosfat asidi                  |                |
| 5+                | $H_4P_2O_7$ | Difosfat asidi<br>(Pirofosfat asidi) | $P_4O_{10}$    |
| 5+                | $H_3PO_4$   | Ortofosfat asidi                     | $P_4O_{10}$    |

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

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



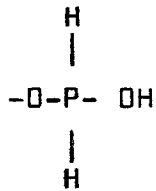
daha fazla tercih edecek ve fosfit asidi ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )



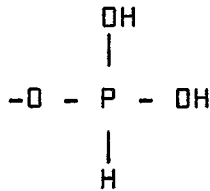
daha fazla tercih edecektir.

Soldaki yapıların doğru olması durumunda,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  yalnızca bir monobazik asid ve  $\text{H}_3\text{PO}_3$  de bir dibazik asid olacaktır.

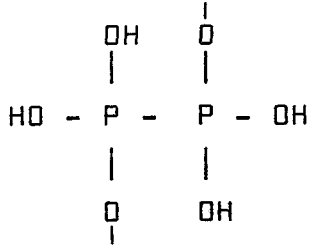
Hidrojen atomu bazı asidlerde doğrudan O atomuna, bazılarında ise P atomuna bağlıdır. Dibazik fosfitasidinde ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) hidrojen atomlarından yalnız ikisi metallerle yer değiştirebilir. Monobazik hipofosfit asidinde ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) yalnız tek H atomu metallerle yer değiştirebilir. Fosfat asidlerinin yapıları aşağıda gösterilmiştir.



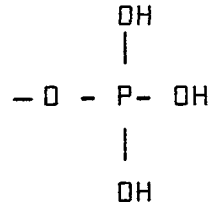
Hipofosfit asidi  
( $\text{H}_3\text{PO}_2$ )



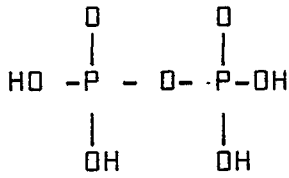
Fosfit asidi  
( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )



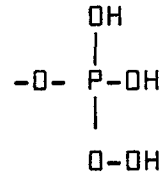
Hipofosfat asidi  
( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ )



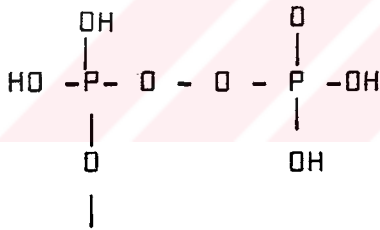
Ortafosfat asidi  
( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )



Piro veya Difosfat asidi  
( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )



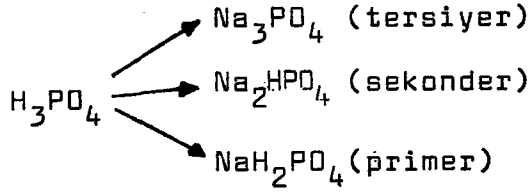
Peroksomonofosfat asidi  
( $\text{H}_3\text{PO}_5$ )



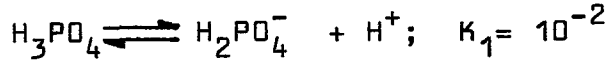
Peroksodifosfat asidi  
( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ )

#### Fosfat Asidinin Tuzları

Fosfat asidi tuzlarına doğada sık rastlanır, örneğin Apatit ve Fosforit. Ortafosfat asidinin üç protonu metal-lerle, basamak basamak yer değiştirebilir. Böylece pri-mer, sekonder ve tersiyer tuzlar oluşur.

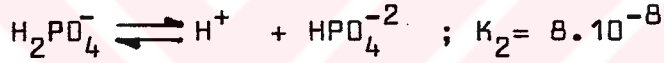


Fosfat asidinin suda dissosiasyonu basamaklı olur. İlk basamakta orta güçte bir asid olarak;

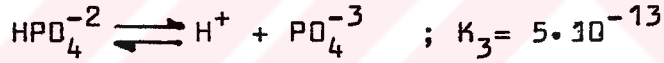


dengesini verir.

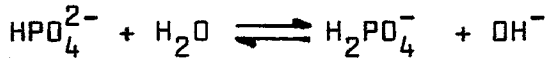
Primer fosfat iyonu ise zayıf bir asid gibi suya bir proton verir:



Sekonder alkalimetal fosfatları ise;



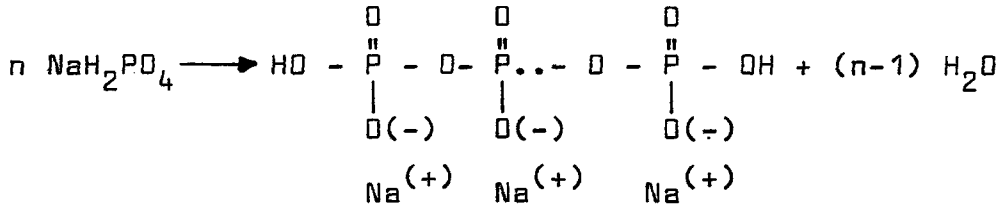
denkleminde göre dissosiasyon olurlar ki, görüldüğü gibi sekonder tuzlar bazik reaksiyon verirler. ( $K_3$  çok küçük)



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

Asidli fosfatlardan su ayrılmasıyla polifosfatlar ele geçer. Sekonder fosfatlar bu halde difosfat verirler. Primer fosfatlar ısıtılırsa su kaybı ile polifosfatlar oluşur.





### 2.5.3. Organofosfor Polimerleri

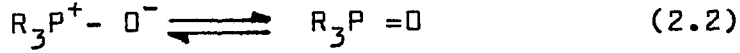
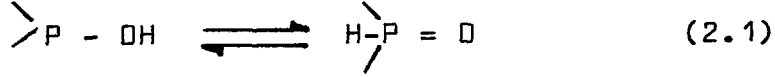
Organofosfor polimerleri ve kopolimerleri alev geciktirici etkilerinden dolayı önem kazanmaktadır. Organofosfor monomerleri ve polimerleri hazırlamak için bilgiler, pek çok yayınlar ve organofosfor bileşiklerinin polimer kimyasında, hatta polimer jurnallarda bilimsel yayınlar vardır [92].

Fosfor polimerleri; erime ve yumuşama noktasını azaltmada, polimerde plasticizing effect(plastikleşme etkisine)'e sahip olan P-O-C grupları nedeniyle alev geciktiricilerden başka diğer ilginç alanlarda da kullanılmaktadır. P-OH ve  $\text{R}_3\text{P}^+\text{X}^-$  grupları sudaki çözünürlüğü arttırır ve bazda çözünürlük önemli derecede artar.

En kararlı fosfor bileşiklerine, fosfin oksitler ve bir P-C bağıyla fosfonatlar örnek olarak verilebilir. P-O ve P-N bağılı bileşikler hidrolitik olarak kararsızdırlar. Fosfonatlar genellikle pratik olarak en uygun olanlarıdır.

P-O bağı genellikle lokalize  $\pi$ -bağları içerir. (X ışını verileriyle  $\text{I}_3\text{P}=\text{O}$  da saptanmış). Diğer yandan, P-O bağıının karakteristik n-bağı,  $(\text{HO}_3)\text{P}=\text{O}$  da bütün P-O bağıının üzerinde dağılmıştır.

Zayıf ve orta derecedeki dn-pn bağı eşitlik(2.1)'deki dengeyle sağlanmaktadır. Ayrıca boş d orbitalleri, eşitlik(2.2)'de gösterilen oksijen atomunun çoklu bağ karakterini ortaya çıkarır.



Fosfor değerlik artışı gösterebilir; 5 veya 6 koordinasyon numarasına sahip olduğu da ispatlanmıştır. Batı tipik fosfor bileşiklerinin oksidasyon sayıları Tablo 2.4 'de görülmektedir.

Fosfor içeren polimerler; çift bağlı fosfor mono-merlerinin polimerleşmesiyle, reaktif fosfor bileşiklerinin polioller, karboksilik asitler, aminler, olefinler, diolefinler, izosiyonatlar ve diğer fonksiyonel grupların kondenzasyonu veya tek başına polimerleşmesiyle (halka açılması) elde edilebilir.

TABLO: 2.4. Bazı Fosfor Bileşiklerinin Oksidasyon Sayıları

| Bileşik                                                                               | Oksidasyon Sayısı | Adı                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------|
| $(\text{HO})_3\text{PO}$                                                              | +5                | Fosforik asit              |
| $(\text{RO})_3\text{PO}$                                                              |                   | Trialkil fosfat            |
| $\text{Cl}_3\text{PO}$                                                                |                   | Fosfor oksiklorid          |
| $\text{Cl}_5\text{P}$                                                                 |                   | Fosfor pentaklorid         |
| $(\text{RO})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{Cl}$            |                   | Dialkil klorofosfat        |
| $(\text{OH})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{H}$             | +3                | Fosforos asid              |
| $\text{PCl}_3$                                                                        |                   | Fosfor triklorid           |
| $(\text{RO})_3\overset{\text{O}}{\text{P}}$                                           |                   | Trialkil fosfit            |
| $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-(\text{OH})_2$            |                   | Alkilfosfonik asid         |
| $(\text{RO})_2\overset{\text{O}}{\text{P}}-\text{Cl}$                                 |                   | Dialkil klorofosfit        |
| $(\text{RNH})_3\overset{\text{O}}{\text{P}}$                                          |                   | Trialkil fosfor triamid    |
| $\text{H}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{OH}$               | +1                | Hipofosforos asid          |
| $\text{R}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{OH}$               |                   | Dialkil fosfinik asid      |
| $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{OH}$<br> <br>H      |                   | Alkil fosfonos asid        |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{OR}$ | -1                | Alkil dietilenfosfinat     |
| $\text{R}_3\text{PO}$                                                                 |                   | Trialkil fosfin oksit      |
| $\text{R}_2\text{POH}$                                                                |                   | Dialkilfosfinos asit       |
| $\text{H}_3\text{P}$                                                                  | -3                | Fosfin                     |
| $\text{R}_3\text{P}$                                                                  |                   | Trialkilfosfin             |
| $\text{R}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$                                                     |                   | Tetraalkilfosfonyum klorid |

## **BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM**

### **3.1. Kullanılan Maddeler**

Seryum amonyum nitrat (Merck)

Nitrik asit (Merck)

Akrilonitril (Aksa)

Vinil asetat (Aksa)

Metanol (Merck)

Sülfürik asit(Merck)

Perklorat asit(Merck)

ATMP, HEDP, DTPMPA

Seryum Çözeltisinin Hazırlanması

10.964 g seryum amonyum nitrat; 100 ml 1M  $\text{HNO}_3$  çözelti çözeltisinde çözülerek 0.2M seryum amonyum nitrat stok çözeltisi hazırlanır ve buzdolabında saklanır.

### **3.2. Kullanılan Aletler**

Isı kontrollü manyetik karıştırıcı (Kermanlar)

Mekanik karıştırıcı (Ika)

FT-IR spektrofotometre (JASCO 5300)

Canon Fenske viskozimetresi

### 3.3. Polimerlerin Eldesi

#### 3.3.1. ATMP-SERYUM Amonyum Nitrat Sistemiyle Akrilonitril Polimerleşmesi

26g AN 350 ml suda çözülür, bir balona konur. Çözeltiye 53 g organik indirgen madde ilave edilir. Karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılır. 0.2 M seryum amonyum nitrat çözeltisinden 10 ml damlatma hunisiyle damla damla damlatılır. Belli bir polimerleşme süresi sonunda oluşan beyazımsı polimerler süzülür. Sıcak suyla birkaç kez yıkanır. Akrilonitrili tamamen uzaklaştırmak için polimerler metanolle yıkanır. Oda sıcaklığında vakumda kurutulur.

#### 3.3.2. Akrilonitril/Vinil Asetat Kopolimer Sentezi

32,5 ml akrilonitril, 6 ml vinil asetat 500 ml'lik yuvarlak bir balona konur. Karışım 350 ml suda çözülür. Çözeltiye 26 g ATMP ilave edilir. Mekanik karıştırıcı - da hızla karıştırılır. 0,2M seryum amonyum nitrat çözeltisi damla damla damlatılır. Yaklaşık dört saat sonunda oluşan polimerler süzülür. Suyla ve sıcak suyla birkaç kez yıkanır. Monomerleri tamamen uzaklaştırmak için polimer metanolle yıkanır. Oda sıcaklığında kurutulur.

#### 3.3.3. Fosfor Tayini

0,5 g tartılan polimer üzerine 2 ml su, 2 ml  $H_2SO_4$ , 4 ml  $HClO_4$  ilave edilir. Tamamen çözünene kadar ısıtılır. Üzerine 10 ml  $HNO_3$  (Merck) ilave edilir, ısıtılır. Kahverengi duman çıkışı bitince, 2 ml  $HClO_4$  ilave edilir. 15 dakika kadar beyaz duman çıkışı olduktan sonra soğutulur ve çözelti 250 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltiden 50 ml alınarak bir erlene konur. Üzerine 20 ml  $HNO_3$  ilave

edilerek 40-50°C'ye ısıtılır. Sıcakken 50 ml amonyum molibdat çözeltisi konur. Kuvvetilce çalkalanır. Bir gece bekletildikten sonra süzülür. Süzüntü nötral olana kadar KNO<sub>3</sub> çözeltisi (10 g/lt) ile yıkanır. Çökelti 100 ml'ye sulandırılır. Çözünene kadar NaOH ilave edilir. Fenolftalein (PP) ilave edilir ve 0.1N HCl ile titre edilir.

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

### 3.3.4. Viskozite Ölçümü

0.002 g polimer 20 ml DMF 'de çözülerek akış zamanları 25°C'de Cannon - Fenske viskozimetresinde ölçülmüştür.

t: çözeltinin akış zamanı

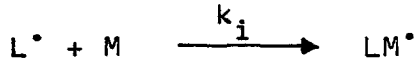
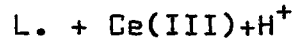
t<sub>0</sub>: Çözünün akış zamanı

$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

#### BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Organik indirgen bileşik /Ce(IV) redoks sistemiyle yapılan polimerleşmede oluşan polimerin zincir uçlarından biri veya ikisinde organik indirgen bileşik kökü vardır. Eğer sonlanma, bölüşmeyle olursa zincirin bir ucunda, birleşmeyle olursa zincirin her iki ucunda da organik indirgen bileşik kökü bulunur. Akrilonitrilin homopolimerleşmesinde her iki tür sonlanmanında meydana geldiği bilinmektedir. Bu durumda, oluşan polimer zincirlerinin bir kısmının tek ucunda organofosfor kökü ve bir kısmının her iki ucunda organofosfor kökü bulunmalıdır.

Polimerleşme reaksiyonlarını kısaca şöyle gösterebiliriz. Başlama:



İlerleme:

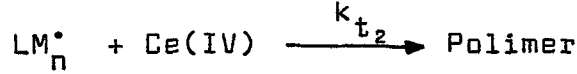


Sonlanma:

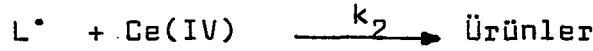
- Normal sonlanma



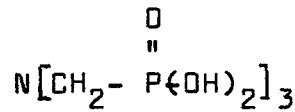
- Seryum ile sonlanma



Diğer reaksiyonlar:

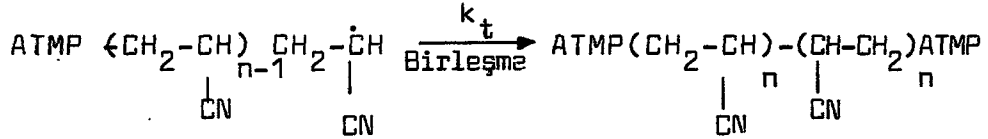
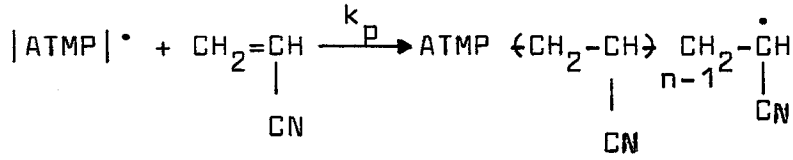
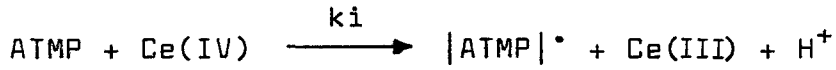


Organik bileşik (ATMP)'nin yapısındaki N atomu üzerindeki serbest elektron çifti üzerinden radikalın meydana geldiği düşünülebilir. Benzeri bir çalışma daha önce yapılmış; tersiyer aminlerin Ce(IV) redoks sisteminde polimerleşme hızını arttırdığı bulunmuştur [31]. Diğer yandan moleküldeki fosforun oksidasyon seviyesi +3'dür. Dolayısıyla bu oksidasyon ortamında fosforun oksitlenerek +5'e çıkma ihtimali de vardır. Birinci durumda organik bileşik polimere azot üzerinden bağlanmıştır. İkinci durumda ise fosfor üzerinden bağlanmış olabilir. Diğer yandan moleküldeki aktif metillen gruplarının oksitlenmesi veya redoks reaksiyonuna girmesi sonucu karbon üzerinden polimere bağlanmış olabilir. Reaksiyonları kısaca aşağıdaki gibi gösterebiliriz.



ATMP



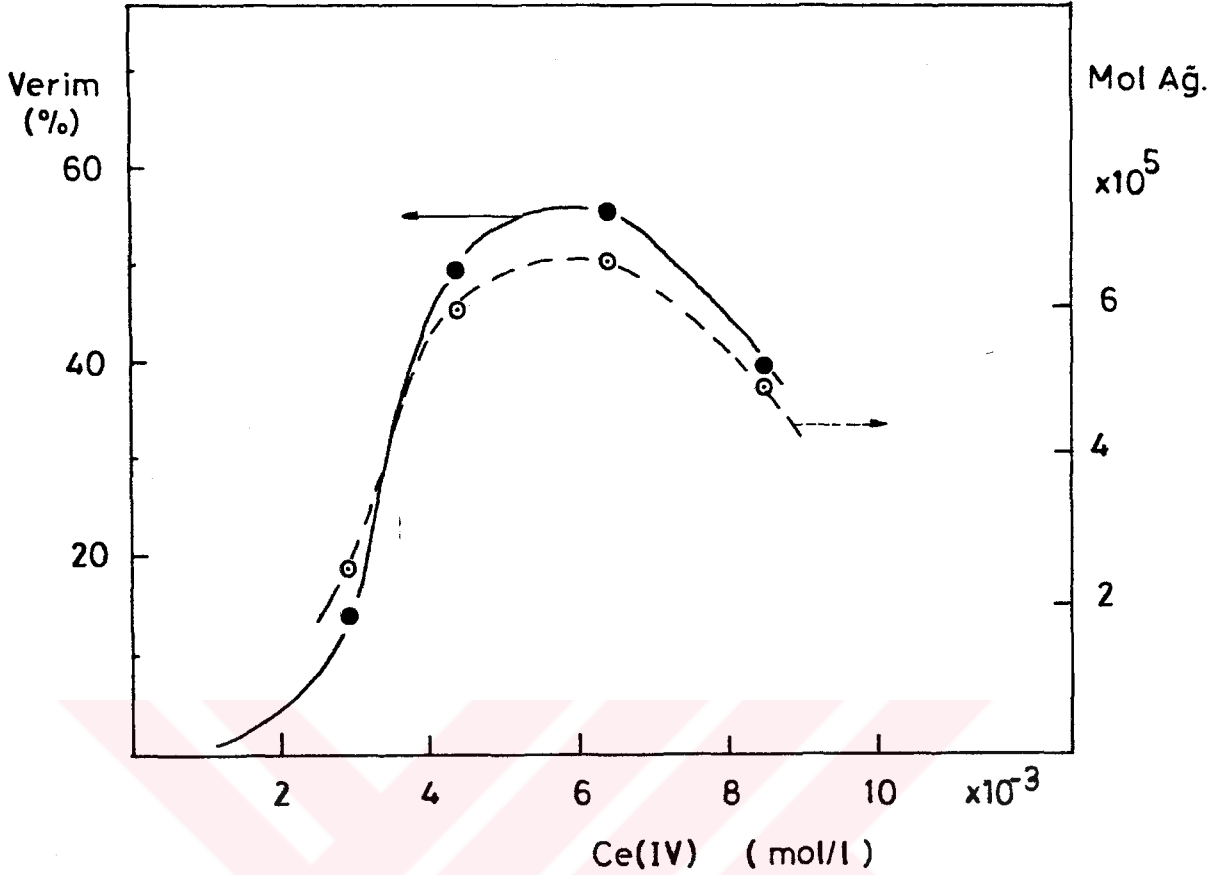


Organik indirgen bileşik/ Ce(IV) sistemiyle AN'nın polimerleştirilmesini daha iyi anlamak için; polimerleşme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Bunlar sırasıyla; sıcaklığın etkisi, Ce(IV) konsantrasyonunun etkisi, zamanın etkisi, organik bileşik miktarının etkisi, monomer konsantrasyonunun etkisi, vinil asetat, komonomerinin etkisi, karıştırma hızının etkisi incelenmiş ve çalışılmıştır.

#### 4.1. Ce(IV) Miktarının Etkisi

Polimerleşme verimine seryum miktarının etkisi Şekil 4.1'de görülmektedir.

Önceleri artan seryum iyonu konsantrasyonu ile polimerleşme verimi artmaktadır. Ce(IV) konsantrasyonunun ( $6.4 \times 10^{-3}$  mol/l'ten daha yüksek değerlerinde verimde azalma tespit edilmiştir. Benzeri sonuçlar daha önce de görülmüştür [75]. Seryum konsantrasyonunun artmasıyla muhtemelen seryumla sonlanma reaksiyonu ve polimerleşmeyi başlatan radikalın (L<sup>•</sup>) seryumla reaksiyonu gündeme gelmektedir. Daha önce poliollerle yapılan çalışmada seryum konsantrasyonu  $2 \times 10^{-2}$  mol/l'ten daha fazla olduğunda reaksiyon hızının düştüğü görülmüştür ve bunun nedeni seryum ile sonlanma reaksiyonunun daha fazla gerçekleştiği şeklinde açıklanmıştır [33]. Bu nedenle polimerleşme çalışmalarında Ce(IV) konsantrasyonu  $4.3 \times 10^{-3}$  mol/l alınmıştır.



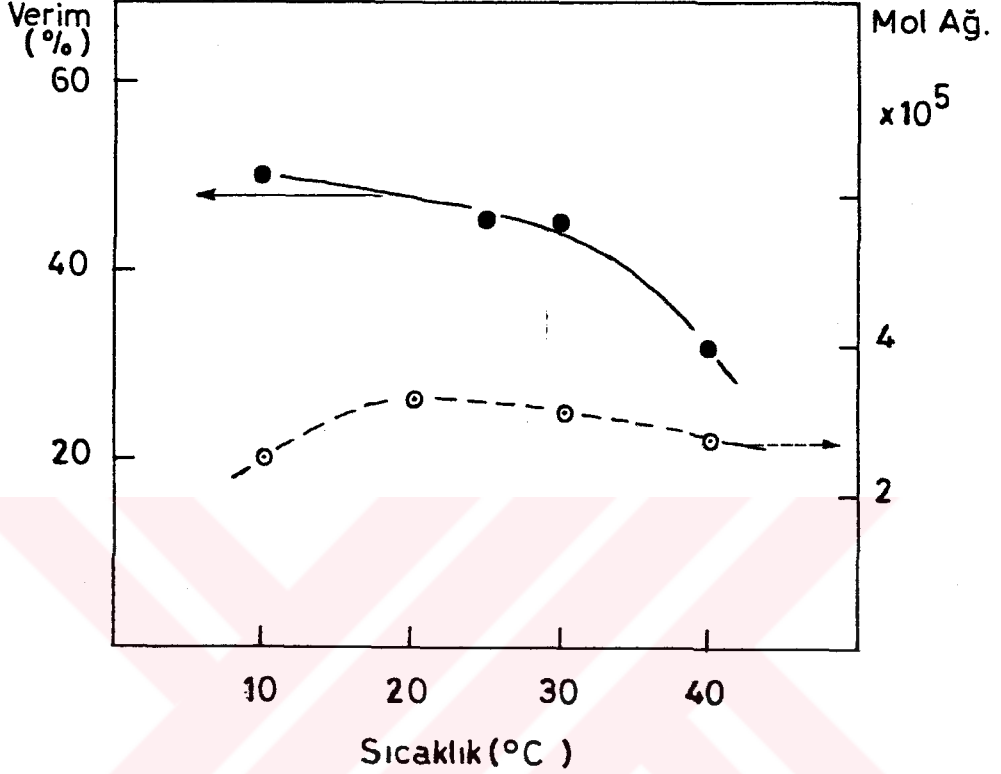
ŞEKİL: 4.1. Kullanılan Toplam Ce(IV) Miktarının Polimerleşme Verimine Etkisi.

#### 4.2. Sıcaklığın Etkisi

Polimerleşme farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek, sıcaklığın polimerleşme verimine etkisi incelenmiş ve Şekil 4.2'deki sonuçlar bulunmuştur.

Sıcaklık arttıkça polimerleşme verimin artmadığı aksine çok az bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni organik bileşikle seryum arasındaki redoks reaksiyonunun devam ederek organik bileşiği oksitlemesinin polimerleşme reaksiyonundan daha hızlı olmasıdır. Yani, sıcaklık arttıkça  $k_2$  ve  $kt_2$ 'nin  $k_o$ ,  $k_p$  ve  $k_i$ 'den daha hızlı arttığı anlamına gelir. Ve sonuçta polimerleşme hızı düşmektedir. Dolayısıyla Ce(IV) ionunun organik

bileşiğı oksitleyerek radikal vermesi ve bunu takiben polimerleşmeyi sağlamasından çok; organik bileşiğı oksitlemekte ve ayrıca lineer sonlanmaya neden olmaktadır.



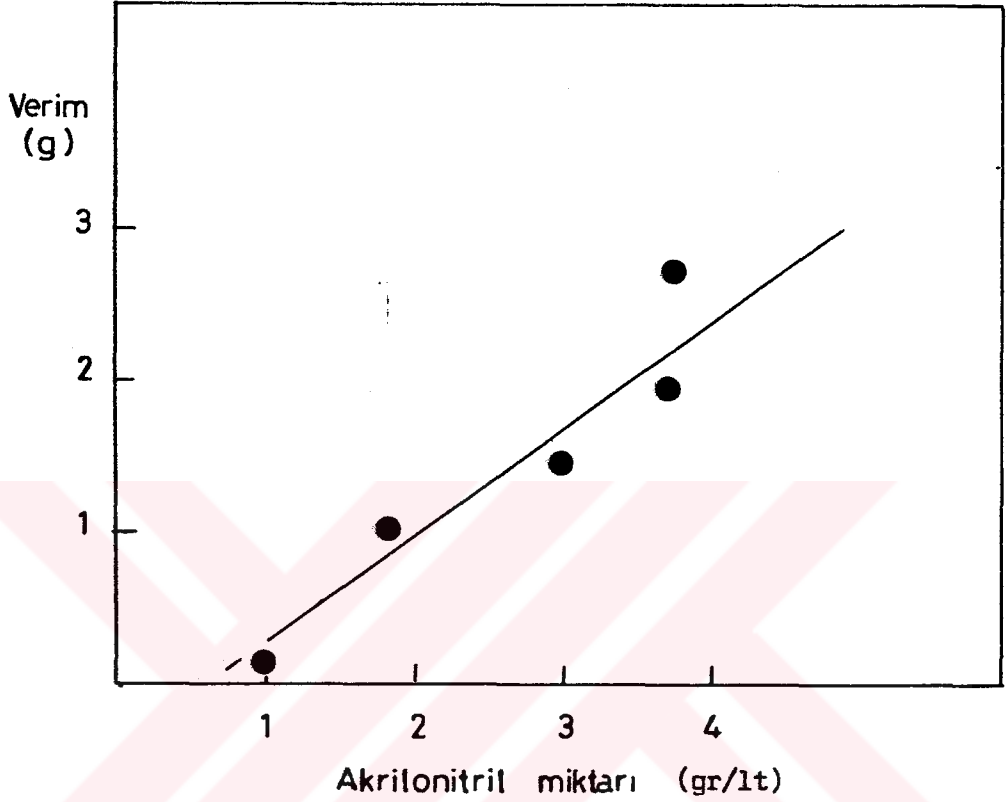
ŞEKİL: 4.2. Sıcaklığın Polimerleşme Verimine Etkisi.

#### 4.3. Zamanın, Organik Madde Miktarının ve Monomerin Etkisi

Reaksiyon ortamına seryum çözeltisinin yavaş yavaş eklenmesi sona erdikten sonra, yaklaşık bir saat sonunda polimerleşme hemen hemen tamamlanmaktadır. Fakat karşılaştırılabilir sonuçlar alınması için 4 saate yakın bir polimerleşme süresi uygulanmıştır.

Organik madde miktarı 0,065 mol/lt, 0,2mol/lt aralığında değiştirildiğinde polimerleşme veriminde gözlenebilir bir farklılık ortaya çıkmamaktadır.

Monomerin konsantrasyonu arttıkça polimerleşme verimi artmaktadır (Şekil 4.3).



ŞEKİL: 4.3. Monomer Konsantrasyonunun Polimerleşme Verimine Etkisi.

Diğer yandan monomer konsantrasyonun üst limiti sudaki çözünürlüğü ile sınırlıdır. Ayrıca; belli bir seryum konsantrasyonu ve organik madde konsantrasyonu için polimerleştirilecek AN miktarı bu zaman dilimi içinde sınırlıdır.

Her bir polimer zinciri bir seryumla başlatıldığı ve seryumla sonlanma reaksiyonlarıda olduğu için bütün seryumların polimerleşmeyi başlatması reaksiyon şartları açısından mümkün değildir. Dolayısıyla Ce(IV)/organik

indirgen bileşik ve monomer üçlü oranı önem taşır.

#### 4.4. Komonomerin Etkisi

Vinil asetat (VA) ile yapılan kopolimerleşmede VA/AN mol oranı (0,12/1) alınarak yapılan polimerleşmede homopolimerleşmeye göre verimde farkedilir bir azalma görülmüştür. Homopolimerde verim % 50 iken aynı şartlarda ve zaman diliminde kopolimer verimi % 10 civarındadır. Verimin % 20'ye çıkarılması kullanılan seryumun seyreltilmesiyle sağlanmıştır (Bölüm 4.5).

#### 4.5. Seryum-Stok Çözeltisinin Konsantrasyonunun Etkisi

Seryum stok çözeltisinin konsantrasyonunun polimerleşme veriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu durum muhtemelen seryumla organik bileşik arasındaki reaksiyonun çok hızlı olmasındandır. Polimerleşme sırasında ortama seryum ilave edildiği zaman çok hızlı bir reaksiyonla çözeltinin rengi kaybolmakta ve beyaz renkli PAN çökmektedir. Seryum ilavesi ne kadar yavaş da olsa 0,2 M'lik seryum çözeltisinde bu olay gözlenmiştir. diğer yandan seryum stok çözeltisinin konsantrasyonunun azaltılması bu tür hızlı değişimleri nispeten ortadan kaldırmış ve polimerleşme daha ılımlı başlamıştır. Derişik çözelti kullanılması polimerin aglomer halinde çökmesine neden olmuş, derişimi azaltılan seryum konsantrasyonunda homojen, toz halinde polimer ele geçirilmiştir. Aşağıdaki Tablo 4.1'de görüldüğü gibi hem homopolimerleşmede hem de kopolimerleşmede verim de çok büyük artışlar sağlanmıştır.

TABLO: 4.1. Seryum Stok Çözeltisinin Konsantrasyonunun Polimerleşme Verimine Etkisi.

| Ce(IV) Stok Çözelti konsantrasyonu(mol/lit) | Monomer | Organik Madde | Verim % |
|---------------------------------------------|---------|---------------|---------|
| 0.2                                         | AN      | ATMP          | % 28    |
| 0.05                                        | AN      | ATMP          | % 50    |
| 0.2                                         | AN/VA   | ATMP          | % 10    |
| 0.05                                        | AN/VA   | ATMP          | % 20    |
| 0.2                                         | AN      | DTPMPA        | % 15    |
| 0.05                                        | AN      | DTPMPA        | % 42    |

#### 4.6. Polimerlerin Özellikleri

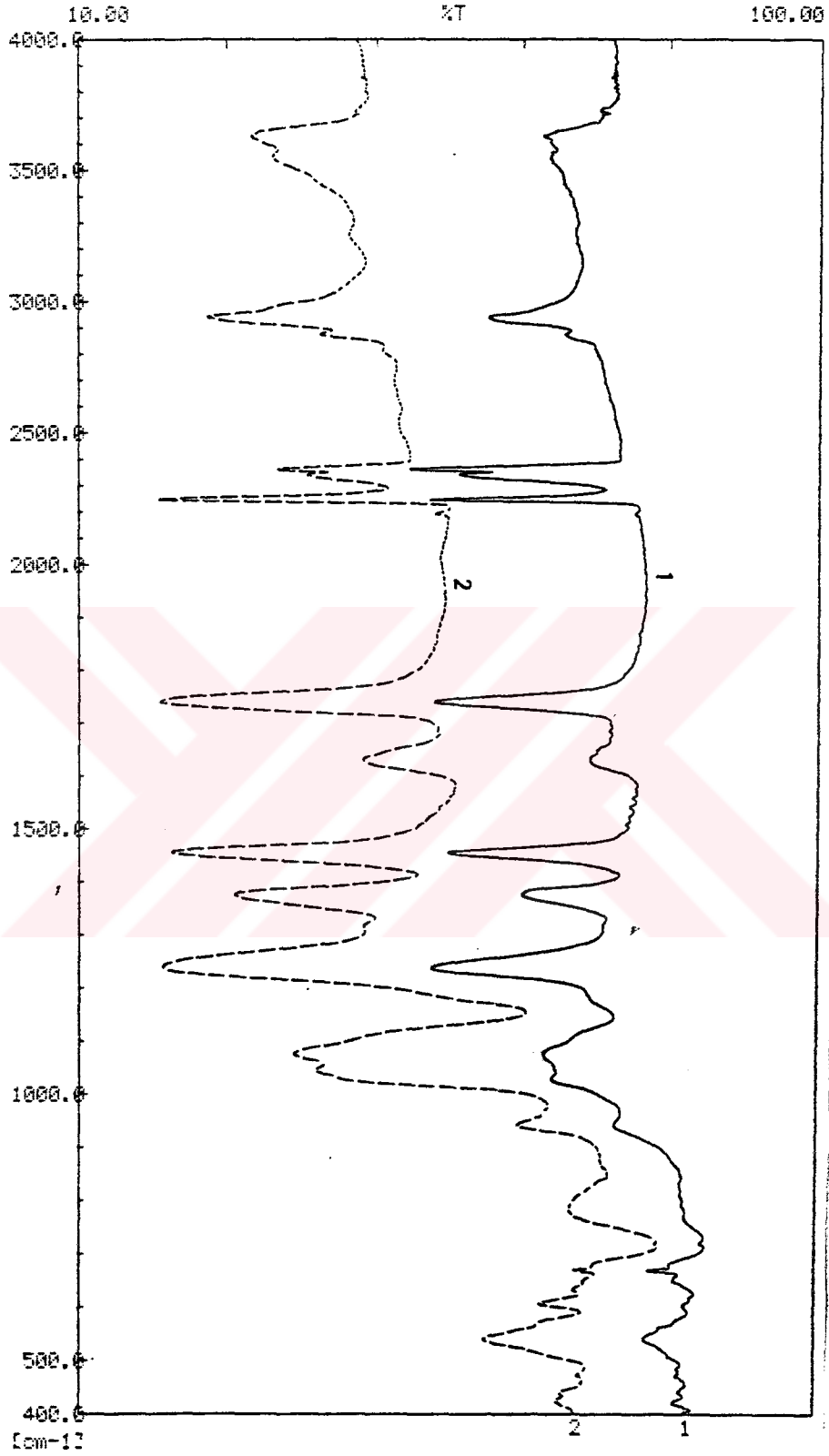
##### 4.6.1. FTIR

Poli(akrilonitril-kö-vinil asetat)'ın FTIR spektrumları şekil 4.4'de görülmektedir.  $2350 \text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin C=N piki açıkça görülmektedir. Kopolimerde  $1740 \text{ cm}^{-1}$  de, ester grubuna ait karbonil gerilme titreşimi görülmektedir. Endüstriyel olarak persulfatlarla elde edilen kopolimer ile karşılaştırıldığında, spektrumlarda bir farklılık tesbit edilememiştir.

##### 4.6.2. Molekül Ağırlığı

$25^{\circ}\text{C}$ 'da ölçülen akış sürelerinden hesaplanan  $\eta_r$  ve  $\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$  değerlerinden, aşağıdaki formüller kullanılarak ml ağırlıkları bulunmuştur.

$$|\eta| = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0.28 \cdot \eta_{sp}}, \quad |\eta| = 2.33 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0.75}$$



ŞEKİL: 4.4. IR Spektrumları

1: Ticari Akrilonitril/vinil asetat kopolimeri.

2: Bu Çalışmada seryumla gerçekleştirilen akrilonitril/vinil asetat kopolimeri.

Deney sonuçları Tablo 4.2'de görülmektedir. Tablodan anlaşılacağı gibi, seryum ile yapılan redoks polimerleşmesinde , daha önce yapılan çalışmalardan farklı olarak, çok yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezi gerçekleşmiştir. Polimerde yapılan fosfor analizleriyle polimerdeki fosfor miktarı % 1.3 olarak bulunmuştur. Organofosfor bileşiğinin molekül yapısı gözönüne alınırsa, fosforlu grupların yalnız polimer zincir ucunda olmadığı fakat zincir aralarında olması gerektiği ortaya çıkarır. Muhtemel olarak, zincir ucundaki organofosfor kökü tercihan ikinci bir seryum ile reaksiyon vermekte ve radikal oluşmakta ve polimerleşme gerçekleşmektedir. Bir çeşit zincir büyümesi olmaktadır.

Seryum konsantrasyonuna bağlı olarak verim ve mol ağırlığı değerleri benzer değişim göstermektedir (Şekil 4.1). Bu durum, beklenmedik bir sonuçtur. Çünkü, seryum konsantrasyonu arttıkça, seryumla lineer sonlanması-  
nın artması ve mol ağırlığının düşmesi gerekmektedir. Halbuki, seryum konsantrasyonu arttıkça, mol ağırlığı ve dönüşüm paralel olarak önceleri artmaktadır.

TABLO: 4.2. Seryum (IV) Organofosfor Bileşik Redoks Sistemiyle Elde Edilen Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

| Monomer | Verim(%) | Verim/Ce(IV)<br>% Dönüşüm/mol | $[\eta]$ | M <sub>w</sub> |
|---------|----------|-------------------------------|----------|----------------|
| AN      | 50       | 11.620                        | 5.1224   | 616.000        |
| AN/VA   | 12       | 2.800                         | 1.677    | 139.000        |
| AN      | 55       | 8.600                         | 5.442    | 667.000        |
| AN      | 50       | 11.600                        | 4.516    | 520.600        |
| AN/AN   | 20       | 4.600                         | 2.640    | 254.400        |



## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1)- Organofosfor bileşikleri olan ATMP ve DTPMPA ile seryum (IV) arasındaki redoks reaksiyonundan yararlanarak vinil monomerleri polimerleştirilmiştir.

2)- Elde edilen polimerin mol ağırlığı çok yüksektir. Mol ağırlığı 650.000 olan poliakrilonitril elde etmek mümkün olmuştur.

3)- Seryum konsantrasyonu arttıkça hem verim artmakta hemde mol ağırlığı artmaktadır. Bu sonuçta beklenmedik bir gözlemdir.

4)- Sıcaklık ve zamanın polimerleşme verimine ve mol ağırlığına etkisinin önemsiz olduğu fakat monomer konsantrasyonunun etkisinin önemli olduğu ortaya çıkmıştır. Monomer konsantrasyonu arttıkça verim lineer olarak artmaktadır.

5)- Elde edilen polimerlerde, fosfor miktarı % 1.3 bir değer çıkması, organofosfor bileşiğinin hem zincir uçlarında hemde aralarda zincir iskeletine bağlı olduğu anlamına gelmektedir. Dolayısıyla organofosfor grup içeren poliakrilonitril sentezi başarılı olmuştur.

Bu çalışmadan ortaya çıkan sonuçlardan, organofosfor-seryum (IV) redoks sistemiyle vinil polimerleşmesinin gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bu konuda daha önce hiç bir çalışma yapılmadığı için konunun daha detaylı çalışılmasında yarar vardır.

Fosfor miktarının yüksek çıkması, bileşik-Ce(IV) redoks reaksiyonunun mekanizması ve polimerleşme mekanizması detaylı incelenmelidir. Oluşan bu polimerlerin fiziksel özelliklerinde ortaya çıkacak farklılıkların tesbit edilmesi ve endüstriyel uygulama olanaklarının araştırılması bu konuda yapılacak çalışmalar olarak düşünülebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] KERN, W., Makromol, Chem. 1, 199(1948).
- [2] SCHULZ, R.C., CHERDON, II., and KEREN, W., Makromol Chem. 24.141 (1947).
- [3] ROSKIN, E.S., Zh.Prikl. Khim. 30,1030(1957) Chem. Abstr. 51,18692 (1957).
- [4] MARVEL, C.S., et al, J.Polymer Sci. 3,181(1948).
- [5] BERRY, K.L., and PETERSON, J.H., J.Am.Chem. Soc. 73,5195 (1951).
- [6] LIGHT, J.C., and SANTONICOLA, A.T., J.Polymer Sci. 36,549 (1959).
- [7] RODRIGUEZ, F., and GIVEY, R.D., J. Polymer Sci., 55,713 (1961).
- [8] OKAMURA, S. and MOTOYAMA, T., J.Polymer Sci,58,221 (1961).
- [9] PALIT, S.R., and GUHA, T., J.Polymer Sci.A-1,1877 (1963).
- [10] VERMA, D.S., and SARKAR, R.K., Angew. Makromol Chem. 37,167,177 (1974).
- [11] WATANABE, M., and KIUCHI- H., J. Polymer Sci,58, 103, (1962).
- [12] YTSUDDO- J. Appl Polymer Sci. 5,104(1961).
- [13] NAKAJIMA, A., TAKAYA, N., and HOTEN, M., Chem. Abstr. 68,105640 (1968).
- [14] NARKIS, M., and KOHN, D.H., J.Polymer Sci.(5),1033 (1967).
- [15] Prog.Polym. Sci. Vol.8, p.83(1982).

- [16] PEEBLES, L.H., J.Appl. Polymer Sci. 17,113(1973).
- [17] RIGGS, J.P., and RODRIFUEZ, F., J.Polymer Sci. A-1,5(12), 3167 (1967).
- [18] Prog.Polym. Sci. Vol.8.p.84(1982).
- [19] CHADDHA, S.C., GHOSH, P., MUKHERJEE, A.R. and PALIT, S.R., J.Polymer Sci. A-2,4441 (1964)
- [20] ROY, A.K., PATNAIK, S., SAMAL, R.K. and NAYAK, P.L. J Macromol Sci. Chem. A12(8)1241(1978)
- [21] HARIHARAN, S.S. and MEENAKSHI, A., Makromol.Chem. 180(10), 2513(1979).
- [22] HARIHARAN, S.S. and MEENAKSHI, A., J. Polymer Sci. Polym. Lett. 15(1), 1(1977).
- [23] NAYAK, P.L., LENKA, S. and MISHRA, M.K., J. Appl. Polym. Sci. 25(1),63(1980).
- [24] NAYAK, P.L., LENKA, S., and MISHRA, M.K., J. Polymer Sci. 18(7),2247(1980).
- [25] SUBRAMANIAM, S.V., and SANTAPPA, M., Makromol, Chem. 112,1(1968).
- [26] SUBRAMANIAM, S.V., and SANTAPPA, M., J.Polymer Sci. A-1 6(3), 493(1968).
- [27] WALLACE, R.A., and YOUNG, D.G.,J. Polymer Sci.A-1 4(5), 1179(1966).
- [28] KIMURA, S., and IMOTO, M., Chem Abstr. 55,14972c. (1961).
- [29] MIND, G., KAIZERMAN, S., and RASMUSSEN, E., J.Am. Chem. Soc.81,1494 (1959).
- [30] NARITA, H., OKAMOTO, S. and MACHIDA, S., J.Polymer Sci. A-1,8,2725(1970).
- [31] SAHA, S.K. and CHOUDHARY, A.K., J.Polymer Sci.A-1 10(3), 797 (1972).
- [32] KATAI, A.A., KULSTHRESTHA, V.K. and MARCHESSANTT, R.H. J.Polymer Sci. C-1, 403(1963).

- [33] ROUT, A., ROUT, S.P. SINGH, B.C. and SANTAPPA, M.  
Makromol, Chem. 178(3), 639(1977).
- [34] PRAMANICK, D., and CHATTERJEE, A.K., J. polymer  
Sci. A-1, 18, 311 (1980).
- [35] SWAYAM, A.R., ROUT, P., MULLICK, N., and SINGH,  
B.C., J. Polymer Sci. A-116, 391 (1978).
- [36] HUSSAIN, M.M., and GUPTA, A., j. Makromol, Sci.  
Chem. A11(72), 2177(1977).
- [37] PRAMANICK, D., and SARKAR, S.K. Colloid and Poly-  
mer Sci. 254 (11), 989 (1976).
- [38] MIND, G., and KAIZERMAN, S., J. Polymer Sci. 31,  
242 (1958).
- [39] RAD, K.N., SONDU, S., SETHURAN, B., and RAD, T.N.  
Polymer Bull. 2(1), 43(1980).
- [40] MOHANTY, N., PRADHAN, B., and MOHANTAY, M.C., Eur.  
polymer J. 15(8), 743(1979).
- [41] MIND, G., KAIZERMANN, S. and RASMUSSEN, E., J.  
Polymer Sci. 38, 393(1959).
- [42] KIMURA, S. and IMOTO, M., Makromol Chem. 42, 140  
(1960).
- [43] MISRA, G.S., DUBEY, G.P., Polymer Bull. 1(10),  
671(1979).
- [44] CONNICK, R.e., J. Chem. Soc.(Suppl.2) 5235, 1949.
- [45] WIBERG, K.B., Oxidation in Organic Chemistry, Part  
A, Akademik Perss, New York, (1965).
- [46] SMITH, G.F., Cerate Oxidimetry, G. Frederic Smith,  
Chemical Co., Columbus, Ohio, 1942.
- [47] SHERRILL, M.S., KING, C.B., and SPOONER, R.C.,  
J. Am. Chem. Soc. 65, 170(1943).  
J. JMO and R.M. NOYES, J. Am. Chem. Soc.,  
97, 5422, (1975).  
A.MC. AVLEY, Coord. Chem. rev. 5, 245, (1970).  
HO. T.L., Synthesis 347 (1973).
- [48] HEIDT, L.J., and SMITH, M.E., J. Am. Chem. Soc. 70  
2476 (1948), ARDON, M., and STEIN, G.,  
J. Chem. Soc. 104(1056).

- [49] NAGORI, R.R., MAHENDRA, M., and MEHROTRIA, R.N.,  
Indian, J.Chem. 2899,11(1981).
- [50] WOLF, L., and BARNIGHAUSEN, H., Acta Cryst.13,778  
(1963). HOARD, J.L., and SILVERTON,  
J.V., Inorg. Chem. 2, 235 (1963).
- [51] LUNDGEN, G., Rec. Trav.Chim. 75,585,(1956).
- [52] PAULING, L. Nature of the Chemical Bond, Cornell  
Univ. Press, Ithaca, New York, 1960
- [53] PENNY, W.G. and ANDERSON, J.S. Trans-Faraday Soc.  
33, 1363 (1937).
- [54] ARDON, M., J. Chem. Soc. 1811(1957).
- [55] DUKE, F.R., and FORIST, A.A., J.Am.Chem. Soc.71,  
2790(1949).
- [56] LITTLER, J.S., J.Chem. Soc., 4135 (1959).
- [57] GUILBAULT, G.G., and MC CURDY, W.H., J.Phys.Chem.  
67,283(1963).
- [58] HINTZ, H.L., and JOHNSON, D.C. J.Org.Chem.32,556  
(1967).
- [59] DUKE, F.R., J.Am. Chem. Soc.69,2885(1947).
- [60] MEYERS, R.J., and JACOBY, R., ANORG, Z., Chem.27,  
359 (1901).
- [61] ARDON, M., J.Chem. Soc.1811(1957).
- [62] WIBERG, K.B. and FORD, P.C., J.Am. Chem. Soc.91,  
124 (1969).
- [63] WIBERG, K.B., and RICHARDSON, W.H., J.Am. Chem.  
Soc. 84,2800(1962).
- [64] WILLARD, H.H., and YOUNG, P., J.Am.Chem. Soc.84,  
2800,(1962).
- [65] SMITH, G.F., and DUKE, F.R., Ind.Eng.Chem.Anal.  
Ed.13,558(1941).
- [66] FANTA, C.F., and BAGLEY, E.B., in Encyclopedia of  
Polymer Science and Technology, H.F.  
Mark, Ed.,Wiley, New York, 1977,Suppl.  
Vol.2,p.665.

- [67] GABRIELIAN, G.A., and ROGOVIN, Z.a., Adv.Polym. Sci., 25,100(1977).
- [68] AKAR, A., GALIOĞLU, O., GÖÇMEN, A., and SARAÇ, A.S J.Appl. Polymer, Sci. 39,1657-1663 (1990).
- [69] GALIOĞLU, O., AKAR, A., SARAÇ, A.S., SOYDAN, B., (Yayında).
- [70] SARAÇ, A.S., Int.J.Chem.Kinet.17,1333(1985).
- [71] AHMED, K.R., NATARAJAN, L.V., and ANWARUDDIN, Q., Makromol Chem., 179,1193(1978).
- [72] LEE, E.S., SHIN, J.H., and MAH, S., Han'guk Samyu Konghakhoechi, 24,1(1987) (Chem. Abstr., 107,134722y).
- [73] Br. Pat. 855,235(1960).
- [74] NOVITSKAYA, M.A., and KONKIN, A.A., Vysokomolekul Soedin, 7,1719(1965) (Chem. Abstr. 64,3710 g).
- [75] SARAÇ, A.S., ÖZEROĞLU, C., ERBİL, C. I Azerbaycan Türkiye Polimer Semp. Polimer 91 Bildiri Özetleri, Bakü, P.29, (11.7.1991).
- [76] SARAÇ, A.S., GÖÇMEN, A., and BAŞARAN, B., J.Soln. Chem. 19,9(1990).
- [77] BATTY, N.S., and GUTHRIE, J.t., J. Appl Polym.Sci 25(11),2539(1980).
- [78] MATSUZAKI, K., URJU, T., OKADA, M., and SHIROKI, H. J.Polm.Sci. Polym.Chem. Er.6,1475. (1968).
- [79] PAT, U.S., 2,462,354, (Feb. 22, 1949), BRUBOKER, M.M. (To E.I. du Pont de Memorus Co, Inc.)
- [80] SUGIAYAMA, K., MACROMEL, J., Sci. Chem. Ed.A13, (1),13(1979).
- [81] HERICI, G., OLIVE and OLIVE, S., Adv.Polym.Sci. 32,123.(1979).
- [82] KRIGBAUM, W.R., and TOKITA, N., J. Polym. Sci.43 467 (1960).

- [83] DUNN, P., and ENNIS, B.C. J. Appl, Polym. Sci.  
14 1794(1970).
- [84] HINGRICHSEN, V.G., Angew, Makromol Chem. 20,(285)  
121(1970),
- [85] FRUSHOUR, B.G., Polym Bull(Berlin) 4.30(1981).
- [86] FRUSHOUR, B.G., Polym.Bull.(Berlin)7.1(1982).
- [87] FLORY, P.J.,J.Chem.Phys.17(3)223, (1949).
- [88] EBY, R.K., J.Apply Phys 34(8)2442(1963).
- [89] KOBAYASHI, H., Kagaku (Kyoto) 23,315 (1953).
- [90] OLIVE, H.G. OLIVE, S. Polym. Bull 1.47 (1978).
- [91] STEWART, J.C., WHEWELL, C.S., Text Res.J.30,903.  
912 (1960).
- [92] SANDER, R.Stanley, KARD- W. Polymer Syntheses 1,  
367-368, (1974).



## ÖZGEÇMİŞ

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

1990 yılı Ekim ayında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyet Fakültesi, Organik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmasını sürdürmektedir.