

74090

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZO BAĞI İÇEREN POLİTETRAHİDROFURAN

SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. GÜRKAN HIZAL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 Eylül 1988

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Aralık 1988

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Bahattin BAYSAL

Doç. Dr. Yurdun FIRAT

ARALIK 1988

Y. G.

Yükseköğretim Kurulu



Dya, Alp, anne ve babama.

ÖNSÖZ

Bugün polimerlerin günlük yaşamımızda girmediği hiçbir alan kalmamış gibidir. Bu hızlı gelişme birçok problemide beraberinde getirmiş olmakla birlikte, çözüm bu konuda yapılacak araştırmalara bağlı görülmektedir. Bu neden, halen kullanımda olan polimerlerin yerine geçecek istenilen özellikleri taşıyan polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine gerçekleştirilen artan boyutlardaki araştırmalar gibi bu çalışmanın da amacını oluşturmaktadır.

Bu tezin gerçekleşmesinde üstlendiği danışmanlığın yanı sıra gösterdiği yakın ilgi için hocam Doç. Dr. Yusuf Yağcı'ya, başta değerli hocam Prof. Dr. A. Cevdet Aydoğan olmak üzere Prof. Dr. Ahmet Akar ve organik kimya ana bilim dalında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm yardımları ve gösterdiği özveri için, tezimin daktilosunu gerçekleştiren eşim Oya Hızal'a ve beni daima destekleyen anne ve babama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM II. KURAMSAL BİLGİLER VE KAVRAMLAR	3
II.1. KONDENZASYON POLİMERİZASYONU	3
II.2. KATILMA POLİMERİZASYONU	4
II.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu	5
II.2.1.1. Serbest radikal başlatıcılar	5
II.2.2. Anyonik polimerizasyon	7
II.2.3. Katyonik polimerizasyon	8
II.2.3.1. Katyonik halka açılması polimerizasyonu	10
II.2.3.2. Katyonik başlatıcılar	12
II.2.3.3. Tetrahidrofuranın katyonik denge polimerizasyonu	15
II.3. KOPOLİMERLER	16
II.3.1. Graft kopolimerler	17
II.3.2. Blok kopolimerler	17
II.4. FONKSİYONEL POLİMERLER	18
BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	21
III.2. KULLANILAN YÖNTEMLER	23
III.3. KULLANILAN ALETLER	27
III.4. DENEYSEL SONUÇLAR	29
III.4.1. Tetrahidrofuranın gümüşhekzafloroantimonat ve 4.4'-Azobis(siyanopentanoilklorür) başlatımlı katyonik denge polimerizasyonu	29
III.4.1.1. Sıcaklığın denge dönüşümüne etkisi	29
III.4.1.2. Sıcaklığın polimerizasyon hız sabitine etkisi	31
III.4.1.3. Polimerizasyonun aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi değerlerinin belirlenmesi	33
III.4.1.4. Başlatıcı konsantrasyonunun polimerizasyona etkisi	34
III.4.1.5. Gümüştuzu asit klorür oranının polimerizasyona etkisi	36
III.4.2. Tetrahidrofuranın gümüştetrafloroborat ve ACPC başlatımlı katyonik denge polimerizasyonu	36
III.4.2.1. Sıcaklığın denge dönüşümüne etkisi	36
III.4.2.2. Sıcaklığın polimerizasyon hız sabitine etkisi	38
III.4.2.3. Polimerizasyonun aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi değerlerinin belirlenmesi	39

III.4.3. Azo bağı içeren pTHF'in karakterizasyonu	40
III.4.3.1. Moleköl ağırlığının sıcaklık ve zamanla değişimi	40
III.4.3.2. Gümüştuзу asit klorür başlatıcı sistemiyle elde edilen politetrahidrofuranın moleköl ağırlığının spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi	40
III.4.4. Azo bağı içeren tetrahidrofuranların ısısıl bozunması	45
BÖLÜM IV. SONUçLARIN DEğerLENDİRİLMESİ	47
'KAYNAKLAR	52
EKLER	56
ÖZGEğMİş	62

ÖZET

Bu çalışmada yumuşak polieter zinciri (soft segment) içeren blok kopolimerlerin eldesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla tetrahidrofuranın azo bağı içeren bir diaset klorür (4-4', azobis(süyanopentanoil)klorür) ve gümüş tuzları yardımıyla başlatılmış katyonik polimerleşmesi değişik koşullarda incelenmiştir.

Gravimetrik yöntemler yardımıyla tetrahidrofuranın katyonik polimerizasyonu için farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca polimerizasyonun termodinamik parametreleri belirlenmiştir.

Polimerler, U.V., I.R., ¹H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerin yanı sıra G.P.C. ve viskozite yöntemleri kullanılarak da karakterize edilmiştir.

Polimerizasyonun öne sürülen azo oksokarbenyum mekanizması doğrultusunda gerçekleştiği ve dönüşümün kullanılan karşı iyondan bağımsız olduğu saptanmıştır.

Bu yöntem ile elde edilen azo bağı içeren politetrahidrofuran polimerlerinin blok kopolimer sentezinde kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla yapılan ısıl bozunma deneyleri sonucunda her bir politetrahidrofuran zincirinin ısıl yada fotokimyasal aktif azo bağı içerdiği ortaya çıkmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZO-LINKED POLYTETRAHYDROFURAN

SUMMARY

In the applications-oriented polymer research the trend is to concentrate more and more on the improvement of established polymerization techniques and to develop composites from already available polymers. Such composites can be produced either by simply mixing two or more polymers together (Polymer Blends) or by joining the appropriate polymer via covalent bonds. The former is easier, most direct and cheaper way of producing new materials. However, the properties of such mixtures are very dependent on the miscibility of the components. Immiscible polymer blends generally display disappointing mechanical performances due to lack of interfacial adhesion and to uncontrolled phase-separation processes. The latter leads, principally to either block or graft copolymers which because of the large number of possible structural variations, represent an enormous scientific challenge to understand the details of such systems.

The other way of obtaining a polymer consisting of two different monomers is to copolymerize the monomers. Depending on the reactivities of two monomers, the copolymerization tends to yield either statistical or alternating copolymers. However, since the properties of products, such as T_g , gas permeability and mechanical strength are determined by average composition, any improvement made by increasing the amount of monomer (M_1) leads to a consequent loss in the desirable properties of the comonomer (M_2).

The preparation of block copolymers was greatly stimulated by the development of living (i.e. terminationless) anionic polymerization technique. Preparing block copolymers using an anionic mechanism is certainly the best way of obtaining monodisperse copolymers, free of homopolymers, with well defined and predetermined structure and molecular weight. However, the living anionic polymerization technique although attractive, has some limitations.

If the mechanism of propagation can be transformed from one best suited to the first monomer to that best suited to the second monomer so on, then all monomers may be polymerized for the preparation of block copolymers. Further consideration of this concept indicates that each transformation requires three distinct steps; the first introducing the functional group into polymer by living polymerization of first monomer using appropriate mechanism, the second involving termination of polymer, isolating the polymer and then dissolving it in an appropriate solvent

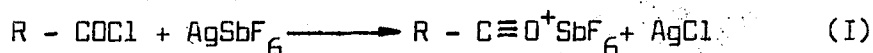
containing the second monomer. The third step is an reaction on the functional group of the polymer to transform it into an active specie capable of polymerizing the second monomer.

Polytetrahydrofuran has many desirable properties which have been utilized by industry in polyurethane and polyester thermoplastic elastomers. In these applications; slow crystallization tendency of polytetrahydrofuran at room temperature is overcome by copolymerization, and difficulties in cross-linking are circumvented by introduction of copolymeric segments capable of forming networks. As a homopolymer, polytetrahydrofuran is currently too expensive to use with general-purpose or even specially elastomers, but as the soft segment of a thermoplastic elastomers, polytetrahydrofuran is widely used industrially. In these applications it is valued as a precursor leading to elastomers with outstanding hydrolytic stability, good low-temperature flexibility, outstanding thermal stability at elevated temperatures.

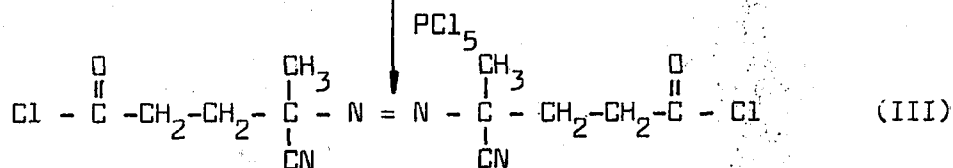
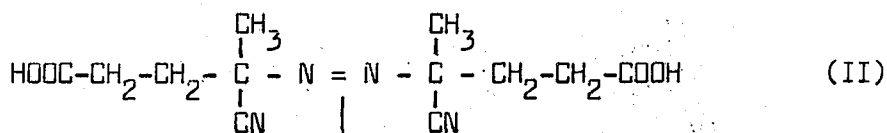
The aim of this study is to investigate a new method to prepare block copolymer of polytetrahydrofuran by cation to radical and reverse transformation polymerization.

The cationic polymerization of tetrahydrofuran proceeds as a living system if the conditions are properly selected. In such a system each polymer chain has an oxonium ion as a chain end. If a bifunctional initiator is used, a bifunctional living PTHF is obtained.

It has been shown that oxocarbenium ions with low nucleophilic counterions can easily be prepared by reacting an acid chloride with a stoichiometric amount of silver salt, such as silverhexafluoroantimonate (AgSbF_6), silvertetrafluoroborate (AgBF_4), and silverhexafluorophosphate (AgPF_6).



The diacid chloride was prepared by reacting 4,4'-azobis(cyanopentanoic acid) with phosphorus pentachloride.



The method used in this study involves a two-stage procedure. First, synthesis of polytetrahydrofuran containing one azo linkage in the main chain by the use of difunctional azo-oxocarbenium initiator and then the decomposition of the azo linkage produces

94 %, and for silvertetrafluoroborate at -20° , 0° , and $+10^{\circ}$ C respectively.

In order to obtain the propagation rate constant, the data were plotted $1/[I]_p \cdot \ln ([M]_0 - [M]_p) / ([M]_0 - [M]_p)$ versus time. The straight lines obtained in all cases. The propagation rate constant were determined from the slopes of straight lines. Following k_p values were obtained:

k_p ($L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)

T($^{\circ}$ C)	-20	0	+10
AgSbF ₆	4.7×10^{-4}	3.69×10^{-3}	1.16×10^{-2}
AgBF ₄	1.6×10^{-4}	1.27×10^{-3}	4.55×10^{-3}

These values are quite comparable to that previously founded values for the cationic polymerization of tetrahydrofuran using oxocarbenium salts.

The results for the silverhexafluoroantimonate and silverhexafluoroborate indicated that (1) no termination occurs (upto 25 % conversion) (2) initiation takes place quickly and quantitatively.

Arrhenius plots give activation energies of $E_a = 57.6 \text{ K.J. mol}^{-1}$ for silverhexafluoroantimonate and of $E_a = 65 \text{ K.J. mol}^{-1}$ for silvertetrafluoroborate respectively.

The equilibrium concentration M_e is related to temperature according to the equation of Dainton and Ivin as shown below;

$$\ln [M_e] = \frac{\Delta H_p^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta S_p^{\circ}}{R} \quad (\text{VII})$$

The heat of polymerization (ΔH_p°) and corresponding entropy values (ΔS_p°) were calculated;

	$\Delta H_p^{\circ} (\text{K.J. mol}^{-1})$	$\Delta S_p^{\circ} (\text{J. mol}^{-1} \text{ degree}^{-1})$
AgSbF ₆	-24	-86.7
AgBF ₄	-29.7	-81.2

It is interesting to note that the reported values of equilibrium monomer concentration $[THF]_e$ (3.1 mol.L^{-1}) for the polymerization of tetrahydrofuran initiated by $C_6H_5CO^+SbF_6^-$ at 25° C also fits with our values which implies that the azo-oxocarbenium initiation shows the general behaviour of oxocarbenium type of initiation.

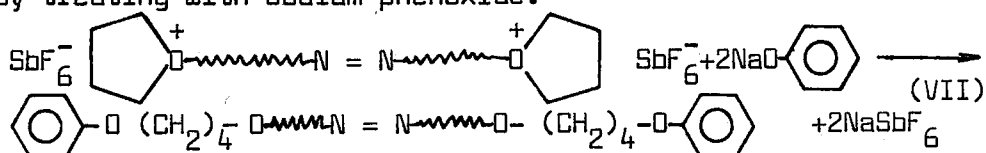
When silvertetrafluoroborate was used in the system a decrease in the rate of polymerization and broadening of molecular weight distribution were observed.

The monomer conversion and polymer viscosity increased with

increasing concentration of initiator system.

G.P.C. chromatograms, indicate that the average molecular weight increases with both increasing reaction time and temperature and molecular weight distribution becomes broader.

Conformation of the structures of the polymer was obtained from the detailed characterization of polytetrahydrofuran end-capped with phenoxy groups. For this purpose polymerization of tetrahydrofuran was initiated by 4,4'-azobis(cyanopentanoil chloride) / silverhexafluoroantimonate initiation system at 0°C. After few minutes, propagating chain end were converted into phenyl ether by treating with sodium phenoxide.



The end-standing phenoxy groups exhibit a strong U.V. absorption at 272 nm. Knowing the extinction coefficient and assuming that a polymer chain contains two phenoxy groups the value of number average molecular weight can be calculated. ¹H-NMR is another efficient method of determination of number average molecular weight. There is a satisfactory agreement between the number average molecular weight obtained by all methods mentioned above.

This clearly indicated that the every polytetrahydrofuran contains one azo linkage in the main chain and two phenoxide function at the both chain ends.

Even more convincing evidence for the presence of the azo linkage was obtained from the thermal degradation of polymers produced by means of azo oxocarbenium initiation. The thermolysis of azo group was almost completed after 6 hour heating at 60°C.

The agreement between number of chain scission per molecule and expected azo content is remarkable.

It is concluded that block copolymerization by cationic and radical routes is versatile and two-stage method applicable to most nucleophilic and vinyl monomers. The overall structure of the block copolymer is determined by a well-defined structure of prepolymer which itself requires knowledge of the reactivities of the components and of the reaction kinetics. The cationic "Living" polymerization technique of tetrahydrofuran can be used for the synthesis of well defined prepolymers. The azo functionality can be introduced efficiently, upon initiation by using an azo-oxocarbenium salt as initiator.

BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ

Bilindiği gibi polimerlerin günlük yaşamımızda malzeme olarak kullanımı katlanan boyutlarda artmaktadır. Üniversitelerde ve endüstride son yıllarda yapılan araştırmalar, yeni fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerlerin geliştirilmesinin yanı sıra kullanımda olan polimerlerin özelliklerinde istenilen değişikliklerin sağlanmasında yöneliktir. İstenilen yeni özelliklerin sağlanması veya geliştirilmesi, bu özellikteki polimerlerin karıştırılması (Blending) ve kopolimerizasyon gibi yöntemlerle yapılmaktadır. Polimerlerin fiziksel karıştırılması yöntemi en ucuz ve kolay bir yol olarak gözükmekle beraber, faz ayrılması gibi nedenlerden dolayı ancak sınırlı polimerlere uygulanabilmekte ve istenilen pratik kolaylık elde edilememektedir.

Rastgele (Random) ve dönüşümlü (Alternating) kopolimerlerin kullanımında da bazı sakıncalar vardır. Örneğin rastgele kopolimerlerdeki kimyasal yapı, uzunluk ve kopolimeri oluşturan monomer sıraları kopolimerizasyon parametrelerine, başlatıcıya ve monomerlerin başlangıçtaki oranına bağlıdır. Bu nedenle bir özelliği geliştirmek için değiştirilen oran diğer var olan iyi bir özelliğin azalmasına veya yok olmasına neden olmaktadır. Yukarıda kısaca söz edilen nedenlerden dolayı iki veya daha fazla farklı özelliklerdeki polimerik yapı zincirlerinin (Segment) kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu blok ve graft kopolimerlerin kullanımı önem kazanmaktadır.

Anyonik ve katyonik "Yaşayan polimerizasyon" sistemlerinde zincir transferi ve sonlanma reaksiyonlarının olmaması ve ilk monomer tükendikten sonra ortama eklenecek farklı monomerle de polimerizasyonun sürdürülebilmesi gibi üstünlüklerin olması, elde edilen polimerin moleküler yapısı ve molekül ağırlığı gibi parametreleri kontrol kolaylığı sağlamaktadır. Bu nedenle, en azından bir aşamanın yaşayan polimerizasyon olduğu çeşitli iki aşamalı blok kopolimer sentezleri önem kazanmaktadır [1].

Bu çalışmada yumuşak polieter zinciri (Soft segment) içeren blok kopolimerler eldesi için yeni bir yöntem geliştirildi. Katyonik ve serbest radikal polimerizasyon sistemlerinin aşamalı uygulanması ile gerçekleşen sentetik yöntemin birinci aşaması olan tetrahidrofuran'ın (THF) katyonik polimerizasyonu ayrıntılı olarak incelendi. Yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemiyle, ikinci aşamada başlatıcı olarak kullanılacak işlevsel grubun polimer içine yerleştirildiği bu aşamanın sonuç blok kopolimerin özelliğinde etkisi olacağı açıktır.

Bu amaçla tetrahidrofuranın azo bağı içeren bir diasit klorür 4-4'-Azobis(siyano pentanoil klorür) ve gümüş tuzları yardımıyla başlatılmış katyonik polimerizasyonu değişik koşullarda incelendi ve termodinamik parametreleri bulundu. Ayrıca bu yöntem ile elde edilen polimerlerin ikinci aşamaya model oluşturmak üzere ısısız parçalanma davranışları incelendi.

BÖLÜM II. KURAMSAL BİLGİLER VE KAVRAMLAR

Polimerizasyon reaksiyonları, ilk olarak 1929 yılında Carothers tarafından, kullanılan monomer yapıları arasındaki farklılıklara bağlı olarak kondenzasyon ve katılma polimerizasyonları olarak ikiye ayrılmıştır [2]. Daha sonra Flory polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizmalarını da dikkate alarak Carothers'in yaptığı sınıflandırmaları daha belirginleştirmiştir [3].

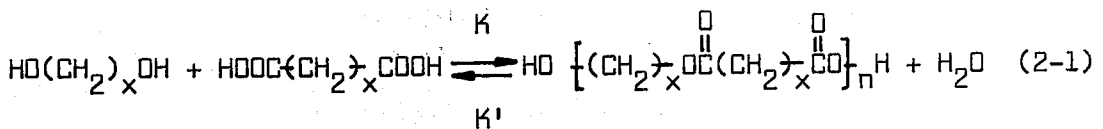
II.1. KONDENZASYON POLİMERİZASYONU

Kondenzasyon polimerizasyonunda, monomer molekülleri kondenzasyon reaksiyonları ile birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü meydana getirirler. Ancak bu sırada (H_2O , NH_3 , HCl vb.) bazı küçük moleküller oluşur.

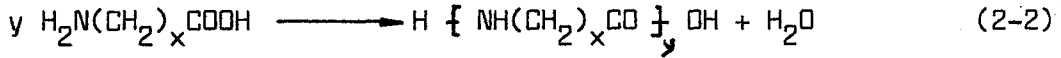
Bir başka anlamda kondenzasyon polimerizasyonu, reaktif fonksiyonel gruplar içeren monomerlerin moleküller arası reaksiyonlar vererek polimer molekülünü oluşturmasıdır. Bu nedenle elde edilen polimerlerin bazı özellikleri kullanılan monomerlerin fonksiyonalitesine bağlıdır. Örneğin; tek fonksiyonel grup içeren monomerler ancak düşük molekül ağırlığına sahip kondenzasyon ürünleri verirler. İki fonksiyonlu monomerler doğrusal (Linear) polimerler verirken ikiden fazla fonksiyonel grup içeren monomerler dallanmış ya da çapraz bağlı (Crosslinked) polimerler oluşturur.

Aşağıdaki örnekler en çok bilinen kondenzasyon polimerleridir.

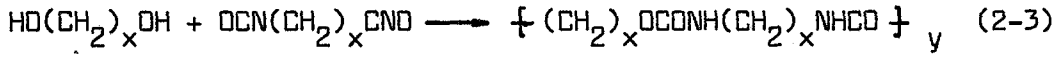
a) Poliester :



b) Poliamid :



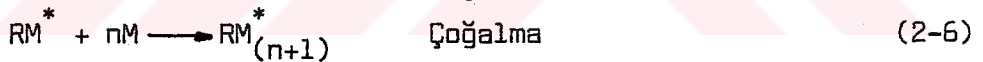
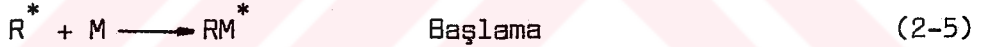
c) Poliüretan :



Kondenzasyon polimerizasyonunda başlama aşamasında tüm mono-mer molekülleri birbirleri ile reaksiyona girerek dimer, trimer ve tetramer adı verilen düşük molekül ağırlıklı polimer zincirleri (Oligomer) oluştururlar. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ancak uzun sürede oluşur.

II.2. KATILMA POLİMERİZASYONU

Genel formülleri $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{R}_2$ olan vinil monomerlerin π -bağı ve halka gerilimine sahip halkalı bileşikler serbest radikal yada iyonik başlatıcılarla aktiflenerek tipik zincir reaksiyonları verirler.



Burada (I) başlatıcıyı, (R^*) aktif merkezi ve (M) monomeri göstermektedir. Ucunda aktif merkez bulunan polimer zincirleri (RM_{n+1}^*) ortamdaki diğer aktif merkezlerle şartlara göre değişik oranlarda sonlandığı gibi ortamdaki safsızlıklar ile ve ortama katılan sonlandırıcı bileşikler ile de sonlanabilir.

Katılma polimerizasyonunun tipik özelliklerinden biri, polimer zincirinin büyümesinde rol oynayan aktif merkezin çok sayıda monomer birimlerinin katılması sırasında, tek bir polimer molekülü üzerinde kalmasıdır. Böylece daha polimerizasyonun başlangıcında polimer moleküllerinin oluştukları ve ortamda monomer ile yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin dışında hemen hiçbir ara molekülün bulunmadığı görülür.

Katılma polimerizasyonu aktif merkezin özelliğine göre dört ana başlık altında incelenir. Bunlar serbest radikal, katyonik, anyonik ve koordinasyon polimerizasyonlarıdır.

II.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Birçok organik reaksiyon, serbest radikal adı verilen ortaklanmamış elektron içeren ara yapılar üzerinden gerçekleşir. Serbest radikal, atomik yada moleküler olup vinil monomerler ile bir zincir taşıyıcısı üretmek üzere reaksiyon verebilir. Zincir taşıyıcı kendi aktivitesini kaybetmeden ortamda yeterli bir süre kalarak yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirlerinin oluşmasına neden olur [4].

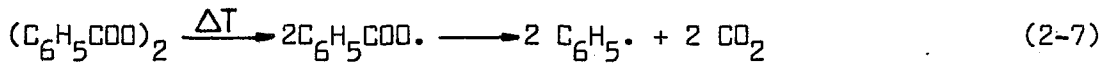
Başlatıcı olarak kullanılan serbest radikalın tek elektronu ile monomerin çifte bağının elektronları arasındaki reaksiyonun yürütücü kuvveti, spinleri ters olan iki elektronun çiftleşerek kovalent bağ oluşturma eğilimine dayanmaktadır. Aynı yürütücü kuvvet polimer zincirinin sürekli olarak büyümesinden de sorumludur [5]. (Çoğalma aşaması).

II.2.1.1. Serbest Radikal Başlatıcılar

Serbest radikal başlatıcılar ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanarak radikal veren bileşiklerdir.

Isısal Bozunma

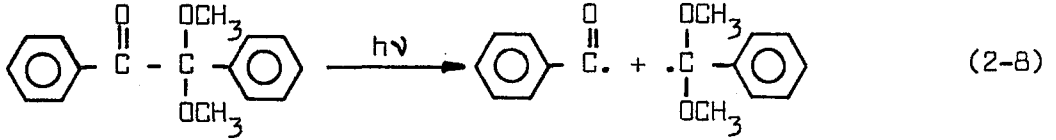
Bu yöntem organik peroksitlere, azo, diazo bileşiklerine ve hidroperoksitlere uygulanır. Örneğin; benzoil peroksit ısıtıldığı zaman karbondioksit açığa çıkar ve iki fenil radikali oluşur.



Fotokimyasal Bozunma

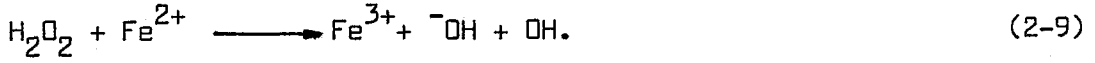
Kaplama, baskı teknolojisi ve elektronik devrelerde kullanılan fotokimyasal başlatıcılar 300 nm üzerindeki dalga boylarında

aydınlatıldığında parçalanarak iki radikal oluştururlar [6].



Redoks Reaksiyonları

Tipik redoks reaksiyonu ile radikal elde yöntemi aşağıda verilmiştir.



Yüksek Enerjili Işınlama

α , β , γ veya x ışınları yardımıyla serbest radikal polimerizasyon başlatılabilir. Örneğin, akrilonitril erime noktasının altında katı halde γ ışınları ile polimerleştirilebilir [7].

Staudinger ve Flory tarafından vinil polimerizasyonu başlama (Initiation), ilerleme (Propagation), sonlanma (Termination) ve transfer reaksiyonlarını içeren zincir reaksiyonu olduğu şeklinde tanımlanmıştır [8,9].

Başlama

Başlatıcının homolitik parçalanmasıyla, bir çift serbest radikal meydana gelir. Daha sonra radikal monomerle reaksiyona girer.



(R.) radikale genellikle başlatıcı radikal veya primer radikal denir. Radikalın tekrar üretimi zincir reaksiyonlarının karakteristiğidir.

Çoğalma

Başlama basamağında meydana gelen primer radikal, monomer

moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma aşamasında yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir.



Sonlanma

Sonlanma iki şekilde olabilir.

a) Birleşme ile sonlanma :



b) Orantısız sonlanma :



Transfer Reaksiyonları

Zincir transferi çözücüye, başlatıcıya, polimere, monomere ve ayarlayıcıya olabilir. Transfer reaksiyonu ile bir zincirin büyümesi dururken, yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer bu yeni radikal yeterince aktif ise, yeni bir polimer zinciri oluşumunu başlatabilir.

II.2.2. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonun ilk örnekleri 1900'lü yılların başlarında gerçekleştirilmiştir [10,11]. Polimerizasyon mekanizmasının uzun yıllar aydınlatılamamış olması, 1920'li yıllarda Sovyetler Birliği'nde ve Almanya'da metalik sodyum ile bütadienin anyonik polimerizasyonunun sentetik kauçuk üretiminde endüstriyel metod olarak kullanılmasını engellememiştir.

Anyonik polimerizasyonda, akrilonitril, stiren, vinil klorür

ve metil metakrilat gibi kuvvetli elektronegatif gruplar içeren monomerlerin yanı sıra heterosiklik monomerler de kullanılır. Katalizatör olarak organo metalik bileşikler, metal amidler, alkali metaller ve metal alkiler kullanılır. Monomerdeki substitüye grupların elektron çekme derecesi başlatıcı seçimini belirler.

Anyonik polimerizasyonda büyüyen zincirin aktif merkezi karbanyondur ve genellikle karşı iyon (Counterion) olarak adlandırılan metal katyonu ile birlikte iyon çifti halinde bulunur. Polimerizasyon hızı çözücünün dielektrik sabitine, oluşan karbanyonun rezonans kararlılığına, başlatıcının elektron çekme derecesine ve karşı iyonun iyonlaşma derecesi gibi faktörlere bağlıdır.

Anyonik polimerizasyonda uygun koşullar sağlandığında sonlanma aşaması pratik olarak gerçekleşmez. Bu tür polimerizasyona yaşayan (Living) polimerizasyon ve buradan elde edilen polimerlere yaşayan polimerler adı verilir.

Başlama aşamasının hızlı olması ve oluşan aktif merkez konsantrasyonunun polimerizasyon süresince değişmeden kalması (Sonlanma reaksiyonlarının olmaması) ele geçen polimerin polidispersitesinin ($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1$) teorik değere çok yakın olmasını sağlar. Molekül ağırlığı dağılımı Poisson dağılımına uyar. Polimerizasyon, monomerin tamamı tüketilse bile ortama eklenecek monomer ile tekrar sürdürülebilir. Bu özellik kopolimer eldesinde oldukça pratik bir yöntem sağlamaktadır. Anyonik polimerizasyonda genellikle sonlanma olmadığı halde başlama aşamasında oluşturulan karbanyon ortamdaki safsızlıklardan oldukça kolay etkilenir. Az miktardaki su, alkol, karbondioksit ve oksijen polimerizasyonu kolaylıkla sonlandırır. Ortama katılacak uygun reaktifler yardımıyla, blok kopolimer eldesinde kullanılan α -wiki fonksiyonlu polimerler elde edilir.

II.2.3. Katyonik Polimerizasyon

Olefinik monomerlerin, katyonik polimerizasyon ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlere dönüşümü doymamışlığın yitirilmesi ile serbest enerji azalması gerçekleştiği zaman olanaklıdır.

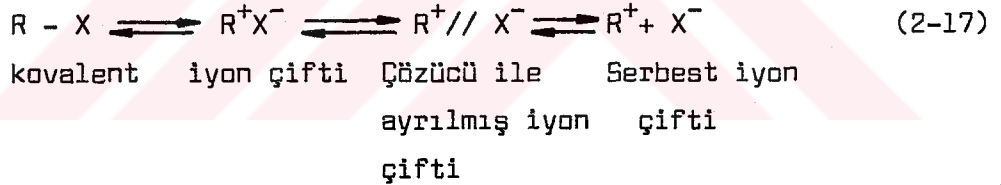
Katyonik polimerizasyonda, kuvvetli elektron çekici Lewis

asitleri ve Friedel-Crafts halojenürleri (BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , R_3Al , PF_5), Bronsted asitleri (H_2SO_4 , HClO_4 , Cl_3CCOOH , H_3PO_4) ve kararlı karbenyum iyon tuzları ($\text{C}_7\text{H}_7^+\text{PF}_6^-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$) katalizatör olarak kullanılır. Birçok durumda özellikle Lewis asitleri kokatalizatörler (Lewis bazları veya proton verici bileşikler) ile birlikte kullanılır.

Olefinik monomerin elektron verici sübstitüentlere sahip olması, oluşan karbenyum iyonunu kararlı hale getirerek polimerizasyonun katyonik mekanizma üzerinden yürütmesine yardımcı olur.

Katyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyonda olduğu gibi başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarını içerir. Polimerizasyonun çoğalma hız sabitinin büyüklüğü ve çoğalma reaksiyonunun mekanizması başlıca dört etkenle belirlenir, monomerin yapısı (Rezonans, sterik ve polar etkiler), karşı iyonun türü, çözücü (Polarlık ve hidrojen bağı verebilme yeteneği), ve sıcaklık.

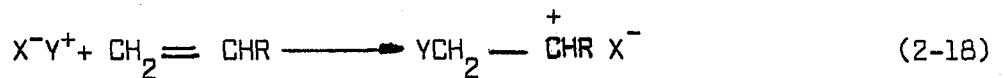
Oluşan karbenyum iyonu polimerizasyon ortamında aşağıda gösterilen yapılardan herhangi biri halinde bulunabilir.



İyon çifti, çözücü yardımıyla ne kadar iyi ayrılabilirse, ilerleme hızı o kadar yüksek olur. Bu ise çözücünün dipol momentinin yüksek olması ile sağlanır.

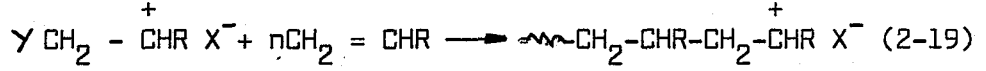
Başlama

Kuvvetli elektrofilik katyon Y ile zayıf nükleofilik anyon içeren bir iyon çifti ile monomer arasındaki reaksiyon katyonik polimerleşmenin başlama aşamasını oluşturur.



Çoğalma

Denklem (2-18)'de üretilen aktif zincir taşıyıcı merkezin, monomer moleküllerini ardışık katarak büyümesi çoğalma aşamasını oluşturur.



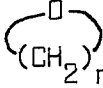
Büyüyen zincir pozitif yük taşır ve başlatıcı türlerin karşıt iyonları ile dengelenir [12]. Bazı monomerlerde, oluşan karbokatyonun kararlılığını arttırıcı yönde molekül içi düzenlenme reaksiyonları gerçekleşir ve bu tür monomerlerin katyonik polimerizasyonunda zincir boyunca farklı düzenlenmiş birimlerin her ikisi de bulunur. (İzomerizasyon polimerizasyonu)

Sonlanma

Sonlanma, monomere zincir transferi, karşı iyon zincir transferi, polimere zincir transferi reaksiyonları ile gerçekleşir.

II.2.3.1. Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu

Halkalı monomerler için doğrusal polimer zinciri oluşumu, yalnız var olan halka gerilimi arttıkça ortaya çıkar. Tablo 2-1'de görüldüğü gibi halkalı eterlerde, halka boyutu büyüdükçe halka gerilimi azalır. Bu nedenle, penta metilenoksit (Tetrahidropiran 6 üyeli halka) için polimer oluşumu termodinamik olarak ($\Delta G = \text{pozitif}$) olanaksızdır.

Tablo 2-1. Halkalı Eterlerin  Halka Gerilmesi [13]

n	Halka Gerilmesi (KJ.mol ⁻¹)
3	114.2
4	106.7
5	23.4
6	5.0*
7	33.5*
8	41.8

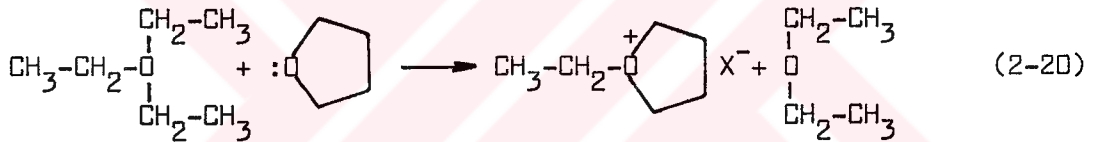
* Kaynak [14].

Halkalı eterlerde substitüsyonun polimerizasyon üzerine etkisi olumsuzdur. Bu durum özellikle 5 üyeli halka tetrahidrofuran ve dioksan'da gözlenir. Etilenoksit ve oksasiklobütan'ın birçok substitüsyon türevleri polimerleşirken alkil substitüye tetrahidrofuran [15,16] ve dioksanlar için yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşumu söz konusu değildir.

Tetrahidrofuran içerdiği oksijenin ortaklanmamış elektronları nedeniyle nükleofilik bir monomer olup yalnız katyonik halka açılması polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşturur [17].

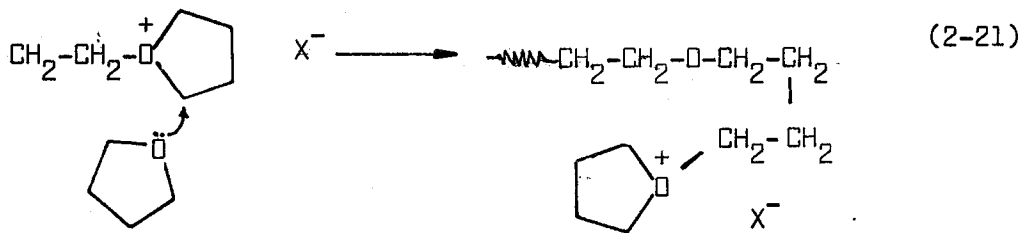
Başlama

Başlama aşaması tetrahidrofuran oksijeninin, tersiyer oksonyum iyonunun α -pozisyonundaki karbonuna nükleofilik atağı ile gerçekleşir ve yeni bir tersiyer oksonyum iyonu oluşur.

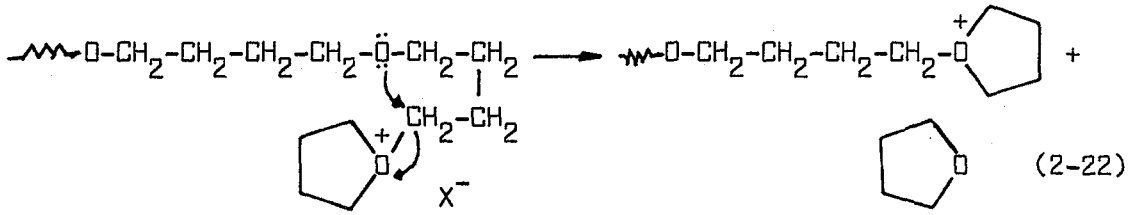


İlerleme

Tetrahidrofuran polimerizasyonunda büyüyen polimer zincirinin aktif merkezi karşı iyon ile dengelenmiş tersiyer oksonyum iyonudur [18]. Başlama aşamasında olduğu gibi monomerin, oksonyum iyonunun α -karbonuna tekrarlanan nükleofilik atakları ile polimer zinciri oluşur.

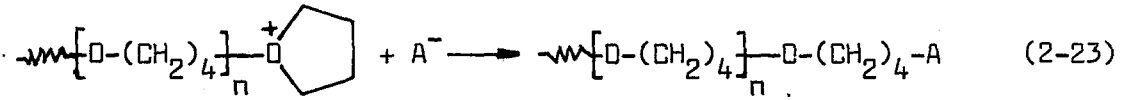


Depropagasyon reaksiyonu da benzer şekilde, polimer zinciri üzerindeki oksijen atomunun nükleofilik atağı sonucu zincir ucundan bir monomer molekülünün ayrılması ile gerçekleşir.



Sonlanma

Büyüyen zincirin ucundaki tersiyer oksonyum iyonu ortamda bulunan yada ortama katılan nükleofilik taneciklerle halka açılması reaksiyonu sonucunda kovalent bağ vererek kararlı bir yapıya dönüşür ve polimerizasyon sonlanır.



Sonlanma aşamasının bu özelliğinden faydalanarak çeşitli uç gruplar içeren pTHF'lar elde etmek olanaklıdır.

II.2.3.2. Başlatıcılar

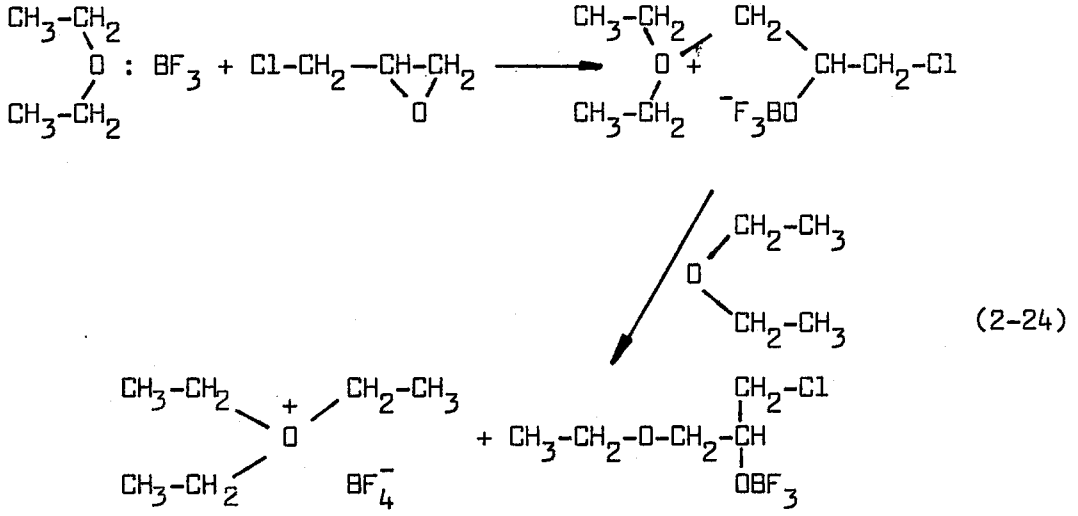
Birçok bileşik yalnız başına yada eş katalizatörler varlığında THF'in polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır [19].

Genel olarak başlatıcı önceden hazırlanmış yada polimerizasyon ortamında gerçekleştirilmiş ve zayıf nükleofilik anyona sahip tersiyer oksonyum iyonudur.

Oksonyum Tuzları

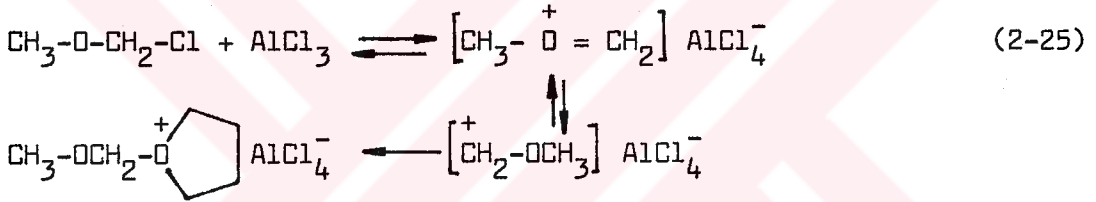
Oksonyum tuzları ilk olarak Meerwin ve çalışma arkadaşları tarafından THF'in polimerizasyonunda kullanılmışlardır [20]. Bir Lewis asidi olan bortriflorür'ün epiklorhidrin ile dietileter'deki reaksiyonu sonucunda oluşan tersiyer oksonyum iyonu polimerizasyonu başlatır.

Benzer şekilde $SbCl_6^-$, $FeCl_4^-$ ve $AlCl_4^-$ anyonları içeren oksonyum tuzları da kullanılmıştır. Öne sürülen oksonyum iyonu oluşum mekanizması aşağıdaki gibidir :



Karboksonyum Tuzları

AlCl_3 , FeCl_3 ve BF_3 gibi Lewis asitlerinin aktif halojen içeren bileşiklerle reaksiyonu sonucunda elde edilirler.



Reaksiyonda α -kloroeterlerin yanı sıra ortoesterler ve asetallerde kullanılır.

Protonik Asitler

Bir protonik asitin başlatıcı olarak kullanılıp kullanılamayacağını belirleyen etken anyonun nükleofilik kuvvetidir [15]. Örneğin sülfürik asit, bisülfat anyonunun THF'dan daha kuvvetli nükleofilik olmasından dolayı uygun bir başlatıcı değildir.

Genel olarak aşağıda gösterilen reaksiyon ile elde edilen kompleks anyonlara sahip protonik asitler (Örneğin ; HSbF_6 , HPF_6 , HBF_4) THF ile sekonder oksanyum iyonu oluşturarak polimerizasyonu başlatırlar.



Lewis Asitleri

Lewis asitleri, eş katalizatörler (Co-catalyst) varlığında THF'in polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmakla beraber V. grup elementlerden oluşan Lewis asitleri özellikle PF_5 'ın eş katalizatörsüz ortamda da polimerizasyonu başlattığı gözlenmiştir [17]. III A grubu elementlerden oluşan Lewis asitleri için ise bu durum geçerli değildir. Örneğin ultra kuru sistemlerde ve düşük konsantrasyonlarda BF_3 'ün tek başına polimerizasyonu başlatabilecek etkinlikte olmadığı gözlenmiştir [21,22].

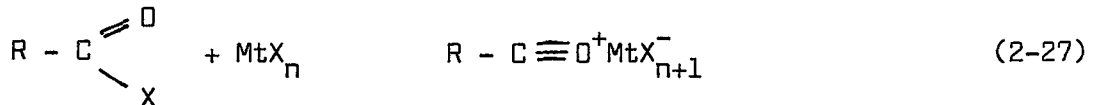
Kararlı Karbokasyon Tuzları

Trifenilmetil (Ph_3C^+), sikloheptatrienil ($C_7H_7^+$) gibi kararlı karbokasyon tuzları polimerizasyonun başlama ve ilerleme aşamalarında tekrarlanabilir sonuçlar vermesi nedeniyle polimerizasyonun tam bir karakterizasyonunu sağlar [23].

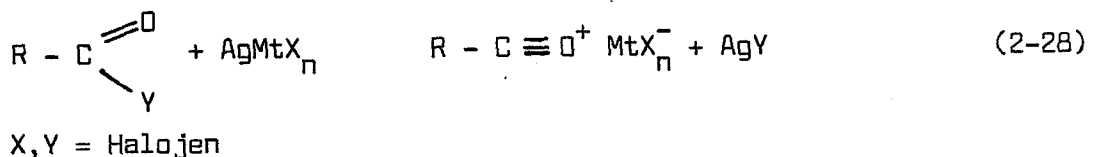
Tritil tuzlarının ek üstünlüğü renkli olmaları ve çözeltilerdeki konsantrasyonlarının spektrofotometrik teknikler ile belirlenebilmesidir. Bu katalizatörler ile gerçekleştirilen polimerizasyonun başlama aşamasında oksonyum iyonu oluşumu ile rengin yok oluşu orantılıdır.

Açilyum İyon Tuzları

Genel formülleri $R-C \equiv O^+ MtX_{n-1}^-$ olan açilyum iyon tuzları, asit klorürler ile Lewis asitlerinin (PF_5 , BF_3 , $SbCl_5$ ve SbF_5) yada gümüş tuzlarının ($AgSbF_6$, $AgPF_6$, $AgBF_4$ gibi) reaksiyonlarından elde edilirler.

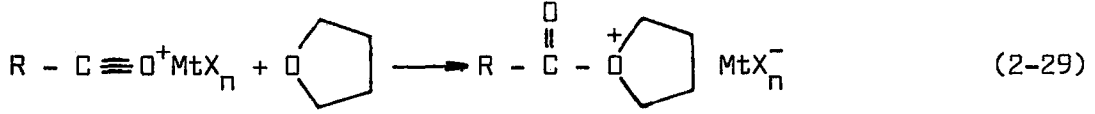


Gümüş tuzları ile ;



Her iki metod da ilk olarak Olah tarafından kullanılmıştır [24]. Ayrıca, iki ve üç fonksiyonlu karboksanyum iyon tuzları hazırlanmış ve THF polimerizasyonunda başarı ile kullanılmıştır [18].

Polimerizasyonun başlama aşaması karboksanyum iyonunun monomere katılmasını içerir [25].



Bu nedenle ele geçen polimer ester uç grubu içerir.

II.2.3.3. Tetrahidrofuran'ın Katyonik Denge Polimerizasyonu Kinetiği

Tetrahidrofuran'ın denge polimerizasyonunda hız ifadesi sonlanmanın olmadığı dikkate alınarak aşağıdaki şekilde verilir.

$$- \frac{d[M]}{dt} = k_i [I]_t ([M]_t - [M]_e) + k_p ([I]_0 - [I]_t) ([M]_t - [M]_e) \quad (2-30)$$

Yukarıdaki eşitlikte $[M]_t$ ve $[I]_t$, t anındaki monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarını $[M]_e$ denge monomer konsantrasyonunu, k_i ve k_p başlama ve ilerleme hız sabitlerini, $[I]_0$ ise başlangıçtaki başlatıcı konsantrasyonunu göstermektedir.

Başlama aşamasının hızlı ve kantitatif olduğu dikkate alınır-
sa $[I]_t$ ihmal edilecek kadar küçük bir değer alır ve aktif merkez $[M]^*$ konsantrasyonu $[I]_0$ başlatıcı konsantrasyonuna eşit olur bu durumda hız ifadesi aşağıdaki şekli alır.

$$- \frac{d[M]}{dt} = k_p [I]_0 ([M] - [M]_e) \quad (2-31)$$

Yukarıdaki eşitliğin integrasyonundan (2-32) elde edilir.

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M]_t - [M]_e} = k_p [I]_0 \cdot t \quad (2-32)$$

$[I] = [M^*]$ olduğu ve yaşayan polimerizasyon sistemlerinde aktif

merkez konsantrasyonunun değişmeden kaldığı göz önüne alınırsa $1/[I]_0$. $\ln ([M]_0 - [M]_e) / ([M]_t - [M]_e)$ değerleri kullanılarak çizilecek grafikten doğru elde edilir, doğrunun eğiminden k_p bulunur.

Tetrahidrofurana'nın katyonik polimerizasyonu denge polimerizasyonu olup, dengedeki monomer konsantrasyonu $[M]_e$, sıcaklığa ve kullanılan çözücüye göre termodinamik olarak belirlenir. Polimerizasyon sıcaklığı arttırıldıkça denge sola kayar ve tavan sıcaklığının (T_e) üzerindeki sıcaklıklarda polimer elde etmek olanaksızdır. Polimerizasyonun entalpi ve entropi değerleri aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla hesaplanır [26].


$$\ln [M]_e = \frac{\Delta H_p}{RT} - \frac{\Delta S_p^\circ}{R} \quad (2-33)$$

$1/T$ değerlerine karşılık çizilecek $\ln [M]_e$ grafiğinde, doğrunun eğimi $\Delta H_p/R$ 'ye kayımı ise $\Delta S_p^\circ/R$ 'ye eşittir.

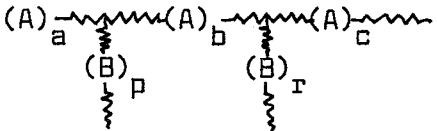
II.3. KOPOLİMERLER

Polimer molekülü zincirinde birden fazla değişik tekrarlanan monomer birimi içeren polimerlere kopolimer adı verilir. A ve B değişik monomer birimleri olmak üzere dört kopolimer çeşidi aşağıda gösterilmiştir :

Rastgele (Random) kopolimer  (2-34)

Dönüşümlü (Alternating) kopolimer  (2-35)

Blok kopolimer  (2-36)

Graft kopolimer  (2-37)

İki değişik monomerden oluşan kopolimerlerin eldesinde, en basit yol her iki monomerin birlikte kopolimerizasyonudur. Bu yöntem ile monomerlerin reaktivitelerine bağlı olarak ya dönüşümlü yada rastgele kopolimer elde edilir. Rastgele kopolimerlerde polimeri oluşturan monomer sıraları başlatıcıya ve monomerin başlangıçtaki oranına bağlıdır.

II.3.1. Graft Kopolimerler

Graft kopolimerler bir monomerden oluşmuş ve ikinci bir polimerizasyon için aktif gruplar içeren polimerlerle diğer bir monomerin (Comonomer) polimerizasyonu ile elde edilmiş dallanmış yapıya sahip kopolimerlerdir.

Graft kopolimerler ve blok kopolimerler birçok benzerlik göstermekle birlikte, elde yöntemleri birbirlerinden farklıdır. Graft kopolimer eldesinde serbest radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri kullanılır.

II.3.2. Blok Kopolimerler

Blok kopolimer, bir monomer zincirinin diğer farklı monomer zinciri tarafından izlendiği ve bu iki yapı zincirinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu yapıdır.

Blok kopolimer, monomer yapı zincirlerinin polimer içindeki dizilişlerine göre AB, ABA ve $(AB)_n$ şeklinde üçe ayrılırlar.

Anyonik yaşayan polimerizasyonun gelişmesinden sonra [27], bu yöntemin AB tipi blok kopolimer eldesinde kullanılmasıyla homopolimer içermeyen molekül ağırlığı dağılımı (Polidispersity) ideal değere yakın blok kopolimerler eldesi oldukça önem kazanmıştır [27, 28].

Anyonik polimerizasyonun üstünlüklerinin yanı sıra sınırlı monomere uygulanabilmesi gibi zayıf yanları da vardır. Bu nedenle blok kopolimer eldesinde serbest radikal ve katyonik polimerizasyonları ve kondenzasyon reaksiyonlarından faydalanılır.

Son yıllarda ortaya çıkan önemli bir uygulama ise transformasyon tekniğidir [1]. Transformasyonlarda iki yöntem uygulanır.

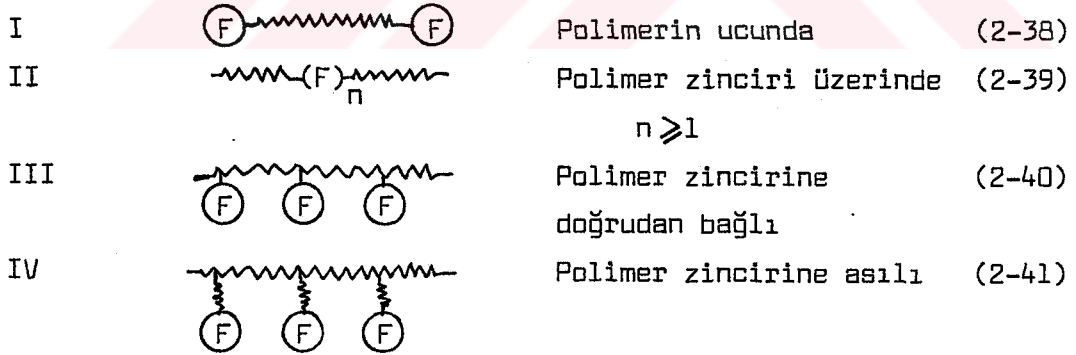
Birinci yöntemde, herhangi bir monomerin anyonik, katyonik yada serbest radikal polimerizasyonundaki aktif merkez, ikinci monomerin (Comonomer) polimerizasyonunu başlatabilecek kimyasal

değişime uğratılır. İkinci yöntemde ise, anyonik, katyonik yada serbest radikal polimerizasyonları sırasında ikinci aşama (Blok kopolimerizasyon) için uygun fonksiyonel gruplar polimer içerisine yerleştirilir ve ele geçen bu fonksiyonel polimerler uygun monomerler varlığında blok kopolimer eldesinde kullanılır. Böylece Anyonik-Katyonik [29], Anyonik-Serbest radikal [30], Katyonik-Serbest radikal [31,32], Serbest radikal-Anyonik [33], Katyonik-Anyonik [34] transformasyonları ile blok kopolimerler elde edilmişlerdir.

II.4. FONKSİYONEL POLİMERLER

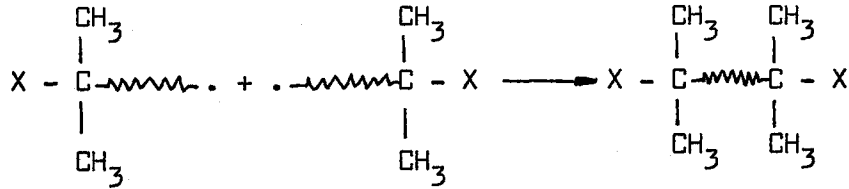
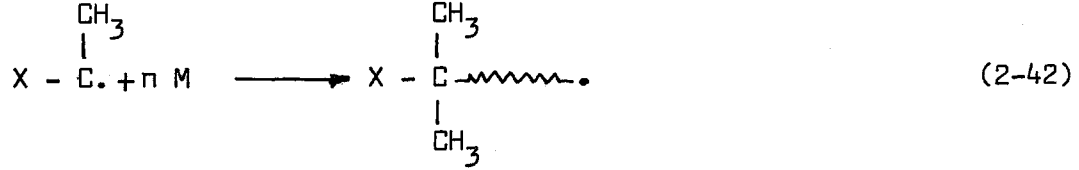
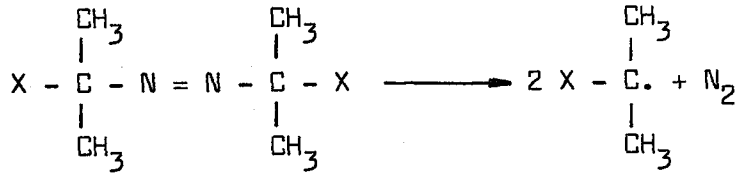
Genel olarak yapılarında fotokimyasal, ısısız, biyolojik ve kimyasal aktif organik gruplar içeren polimerlere fonksiyonel polimerler adı verilir. Bu tür polimerler fonksiyonel grup içeren monomerlerin homo ve kopolimerizasyonu sonucunda elde edilebildikleri gibi polimer üzerindeki grupların diğer gruplara dönüştürülmesiyle veya fonksiyonel gruplar içeren başlatıcılar kullanılarak da elde edilirler.

Fonksiyonel grup polimer üzerinde dört farklı konumda bulunabilir.



Fonksiyonel uç gruplar içeren oligomerler Uranek tarafından "Telechelic" olarak adlandırılmıştır [35]. "Telechelic" polimerler, radikal, anyonik ve katyonik polimerizasyon yöntemleri ile elde edilebilirler.

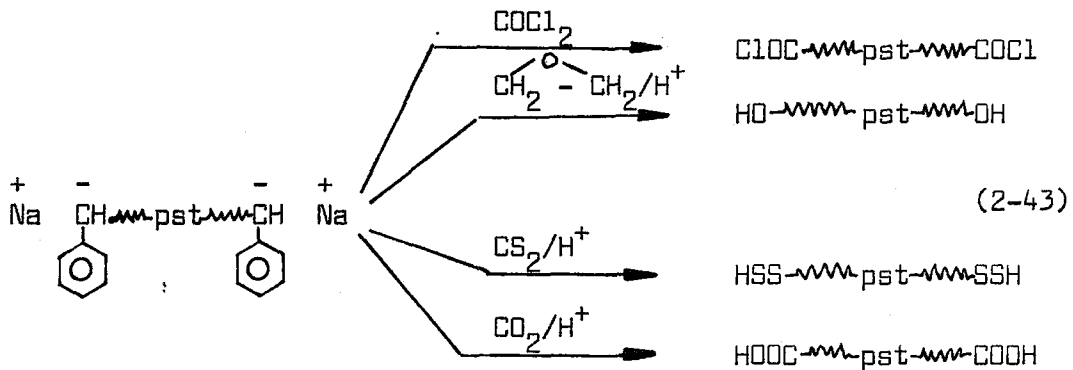
Radikal polimerizasyon ile "Telechelic" polimer eldesinde fonksiyonel uç gruplar içeren azo başlatıcılar kullanılır [35].



X = Fonksiyonel Grup.

Birçok polimerin radikal polimerleşebilmesi bu yöntemin üstünlüğü olmasına rağmen orantısız sonlanma (Disproportionation) reaksiyonları oluşan ürünün fonksiyonalitesini ($f < 2$) düşürür.

Stiren gibi anyonik polimerleşebilen monomerlerin yaşayan polimerizasyon sistemleri çeşitli elektrofiller ile sonlandırıldığında fonksiyonel uç gruplar içeren polimerler elde edilir [36].



Katyonik polimerizasyon sistemi ile fonksiyonel uç gruplar içeren polyisobutilen (PIB) "Telechelıc"lerin eldesi Kennedy tarafından gerçekleştirilmiştir [37].

Zincir üzerinde fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin eldesinde iki yada daha fazla fonksiyonel grup içeren radikal

başlatıcılar kullanılır [38].



BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Benzen

Merck firmasından sağlandı. Benzen, içerdiği tiofenden uzaklaştırılması için önce derişik H_2SO_4 ile ekstrakte edildi. Sonra sırasıyla damıtık su, seyreltik NaOH ve tekrar damıtık su ile ekstrakte edildi. Kalsiyum klorür ile yapılan ön kurutma işleminden sonra sodyum teli üzerinden damıtılarak orta fraksiyon (k.n. $80.1^{\circ}C$) alındı ve 4A moleküler elek üzerinde azot atmosferinde saklandı.

Heksan

Merck firmasından sağlandı. Benzenin saflaştırılmasındaki yöntem uygulandı ve sodyum teli üzerinden damıtılarak orta fraksiyon (k.n. $68.7^{\circ}C$) alındı. Azot atmosferinde saklandı.

Tetrahidrofuran (THF)

Merck firmasından sağlandı. Potasyum hidroksit üzerinde geri soğutucu altında kaynatılarak peroksitlerden uzaklaştırıldı 19 . Sodyum teli üzerinden azot atmosferinde damıtıldı.

Metalik sodyum ve antrasen üzerine alınan tetrahidrofuran vakumda koyu yeşil sodyum antrasen kompleksi oluşuncaya kadar degas edildi.

Fosfor Pentaklorür

Merck firmasından sağlandı. Herhangi bir saflaştırma işlemi

uygulanmaksızın kullanıldı.

Gümüş Heksafloroantimonat

Aldrich firmasından sağlandı. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın azot atmosferi altında tutularak kullanıldı.

Gümüş Tetrafloroborat

Aldrich firmasından sağlandı. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın azot atmosferi altında tutularak kullanıldı.

Difenilpikrilhidrazin (DPPH)

Aldrich firmasından sağlandı. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanıldı.

Diklormetan

Merck firmasından sağlandı. Asit faz renksizleşinceye kadar konsantre H_2SO_4 ile ekstrakte edildi. Daha sonra sırası ile damıtık su, % 5'lik NaOH çözeltisi ve damıtık su ile yıkandı. Kalsiyum klorür ile yapılan ön kurutma işleminden sonra P_2O_5 üzerinden damıtılarak orta fraksiyon (k.n. $40^\circ C$) alındı. 4 A moleküler elek üzerinde ışıktan korunarak saklandı.

4.4'-Azobis(Siyanopentanoil klorür) (ACPC) Eldesi 39 .

10 gr 4.4'-Azobis(siyano pentanoik asit) (ACPA), 100 ml benzen içerisinde karıştırıldı ve $0^\circ C$ 'ta kadar soğutuldu. 20 gr PCl_5 yaklaşık 30 dakikalık bir süre içerisinde küçük kısımlar halinde eklendi. Reaksiyon karışımı 1.5-2 saat $0^\circ C$ 'ta ışıktan korunarak karıştırıldı. Daha sonra 2 saat karıştırılmadan bekletildi. Bir şırınga yardımıyla katı fazdan ayrılan sıvı faz içerisindeki benzen ve fosforoksiklorür, sıcaklık $30^\circ C$ 'tı geçmeyecek şekilde vakumda uzaklaştırıldı. Ele geçen sarı renkli katı, 10 ml diklormetanda çözüldü ve üzerine 20 ml heksan eklenerek çöktürüldü. Sıvı faz bir şırınga yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan asit

klorür vakum altında kurutuldu.

Tüm yukarıdaki işlemler sırasında sıcaklığın 30°C 'ı geçmesine ve reaksiyon ortamının ışık almamasına özen gösterildi, ayrıca havanın neminden sakınmak için tüm işlemler azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

Fenol

Fluka firmasından sağlandı, herhangi bir işlem yapılmaksızın kullanıldı.

Sodyum Fenoksit Eldesi :

2 gr fenol, 10 ml THF içinde çözüldü. Küçük parçalara ayrılmış 1 gr sodyum eklendi, oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Reaksiyona girmemiş sodyum ortamdan uzaklaştırıldı. Tüm işlemler azot atmosferinde gerçekleştirildi. Ele geçen sodyum fenoksitin THF'daki çözeltisi herhangi bir işlem yapılmaksızın polimerizasyonun sonlandırılmasında kullanıldı.

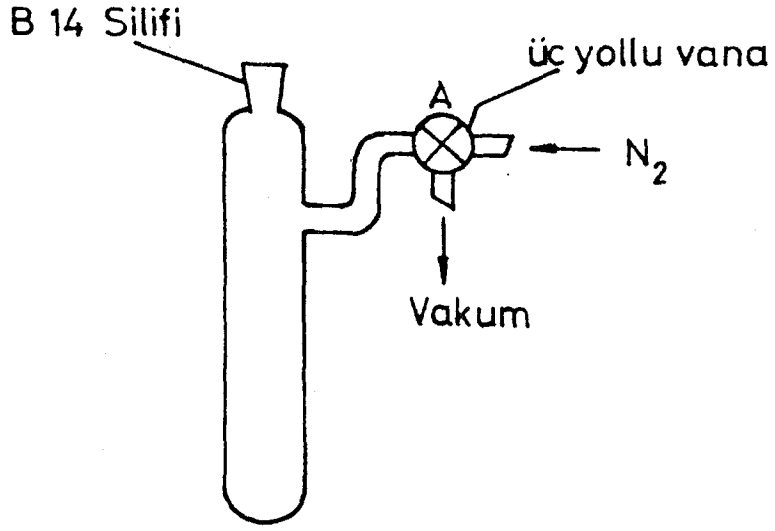
III.2. KULLANILAN YÖNTEMLER

AgSbF_6 ve AgBF_4 tuzlarının stok çözeltilerinin hazırlanması:

Boş tartımı alınmış schlenk tüpe (Şekil 3-1) A- vanası yardımıyla azot gazı verilerek bir miktar gümüş tuzu alındı, tüp tekrar tartılarak gümüş tuzu miktarı belirlendi. B-14 şilifi ile vakum hattına bağlanan tüpe gerekli miktarda tetrahidrofuran sıvı azot yardımıyla sodyum antrasen kompleksi üzerinden vakumda damıtıldı. Vakum bağlantısı kapatılan tüpe A- vanası yardımıyla tekrar azot gazı verildi. Stok çözeltiler ışıktan korunacak şekilde soğukta saklandı.

ACPC stok çözeltilisinin hazırlanması :

Gümüş tuzları stok çözeltilerinin hazırlanmasındaki teknik kullanıldı.



Şekil 3-1. Schlenk tüp.

Polimerizasyon yöntemi :

Şekil 3-1'de gösterilen üç yollu vanaya sahip schlenk tüp içindeki hava vakum yardımıyla boşaltıldıktan sonra azot gazı verilerek azot atmosferine alındı. B-14 şilifinden şırınga yardımıyla belirli hacimdeki asit klorür çözeltisi (ACPC) eklendi. Sıvı azot ile dondurulan çözelti üzerine gümüş tuzu çözeltisi eklendi. Azot atmosferi altında B-14 şilifi kapatılan tüp, azot bağlantısı da kesilerek sıvı azot içinde tutuldu.

Sıvı azot ile dondurulmuş tüp içeriği hızla polimerizasyon sıcaklığına getirilerek karıştırıldı ve sabit sıcaklıkta belirli sürelerde polimerleştirildi.

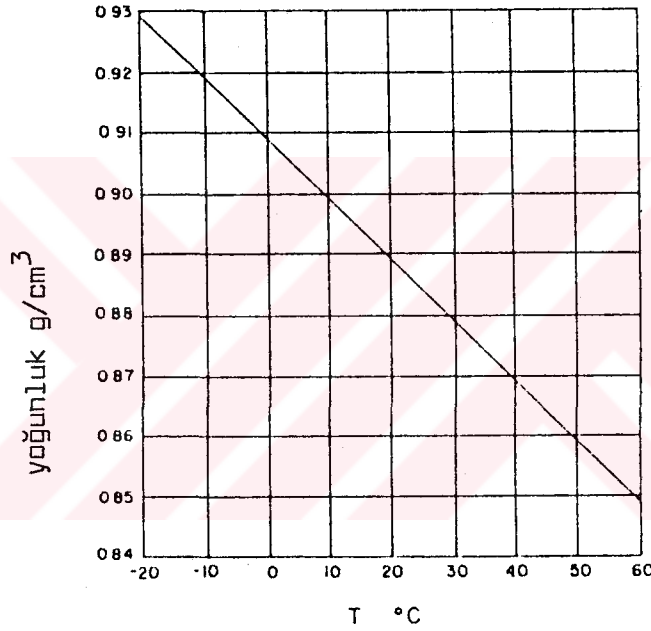
Polimerizasyon, reaksiyon karışımının az miktarda baz içeren THF ile seyreltilmesiyle sonlandırıldı. Filtre edilerek AgCl uzaklaştırıldıktan sonra suda çöktürüldü. Polimer sabit tartım elde edilene kadar vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutuldu.

Yüzde dönüşüm :

Yüzde dönüşüm, elde edilen polimerlerin ağırlığının (W) başlangıçta alınan monomerin ağırlığına (M) oranı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplandı. Başlatıcı miktarı ihmal edildi.

$$\% \text{ Dönüşüm} : \frac{W}{M} \times 100 \quad (3-1)$$

Monomerin farklı sıcaklıklardaki yoğunluğu şekil 3-2 deki grafik yardımıyla hesaplandı [19].



Şekil 3-2. Tetrahidrofuranın yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi

Viskozite ölçümleri :

Polimerlerin viskozite ölçümleri Canon-Fenske viskozimetresi ile 0.1 g/dl konsantrasyonda çözücü olarak benzen kullanılarak 30 °C'ta gerçekleştirildi.

Polimerlerin viskozite değerleri aşağıdaki denklem yardımı ile tek ölçüm yöntemi kullanılarak belirlendi [40,41].

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3-2)$$

t = Polimer çözeltisinin akış süresi

t₀ = Çözücünün akış süresi

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1+k \eta_{sp}} \quad (3-3)$$

Yukarıdaki denklemde k = 0.28 alınmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları $[\eta] = 1.31 \cdot 10^{-3} M^{0.6}$ denklemi yardımıyla hesaplandı [19].

Fenoksit sonlu tetrahidrofuranın hazırlanması :

Tetrahidrofuran, $1.6 \times 10^{-1} M$. AgSbF₆ ve $8 \times 10^{-2} M$. ACPC kullanılarak 0°C'ta 7 dakika polimerleştirildikten sonra sodyum fenoksit içeren 10 ml THF ile sonlandırıldı. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı ve reaksiyona girmemiş THF vakum altında uzaklaştırıldı. Geriye kalan viskoz polimer 50 ml diklor metanda seyreltildi ve filtre edildi. U.V. ölçümü için polimerin başlama aşamasında oluşan AgCl'ü tamamen uzaklaştırılması gerektiğinden [42], diklormetan fazı sırasıyla 400 ml % 25'lik NH₄OH, damıtık su, 100 ml 1 N NaOH ve damıtık su ile ekstrakte edildi. Kalsiyum klorür ile kurutulan diklormetan fazı vakumda uzaklaştırıldı. Ayrıca, ele geçen polimer vakum etüvünde bir gece kurutuldu.

Azo bağı içeren poli(tetrahidrofuran)ların ısıl bozunması :

Bu amaçla, B-14 şilifli pyrex tüplere 15 mg polimer / 15 ml benzen konularak 0,1 g/dL konsantrasyonunda polimer çözeltileri hazırlandı ve içerisine 2,2 difenil-1-pikrilhidrazil kondu. Vakum hattında degas edilen tüpler boyun kısımlarından oksijen-havagazı hamlacı ile kapatıldı. Sabit sıcaklık banyosunda ışıktan korunarak belirli sürelerde tutuldu. Oda sıcaklığına getirilen tüpler kırıldı ve her birinden 10 ml çözelti çekilerek viskozite ölçümleri yapıldı.

III.3. KULLANILAN ALETLER

Yüksek Vakum Sistemi

Pyrex camdan yapılmış vakum sistemi şekil (3-3) ile 10^{-4} Torr'a kadar vakum elde edilebilir.

Vakum sistemi B-14 şilifleri, su ceketli yoğunlaştırıcıya sahip iki aşamalı vakum diffüzyon pompası, soğutma için sıvı azot kullanılan çözücü ve civa buharı tutucuları ile Edward rotary vakum pompasından oluşmaktadır.

Sistem çok amaçlı kullanım için belirli yerlerdeki teflon vanalar aracılığıyla bölümlere ayrılmıştır. Teflon vanalar her türlü kimyasal aşınmaya ve vakum kaçağına karşı dirençlidir.

Sabit Sıcaklık Banyosu

"Grant" marka sabit sıcaklık banyosu, bir kontakt termometre ve ısıtıcı içermektedir. Viskozite ölçümleri sırasında kullanıldı.

Soğutucu Banyo

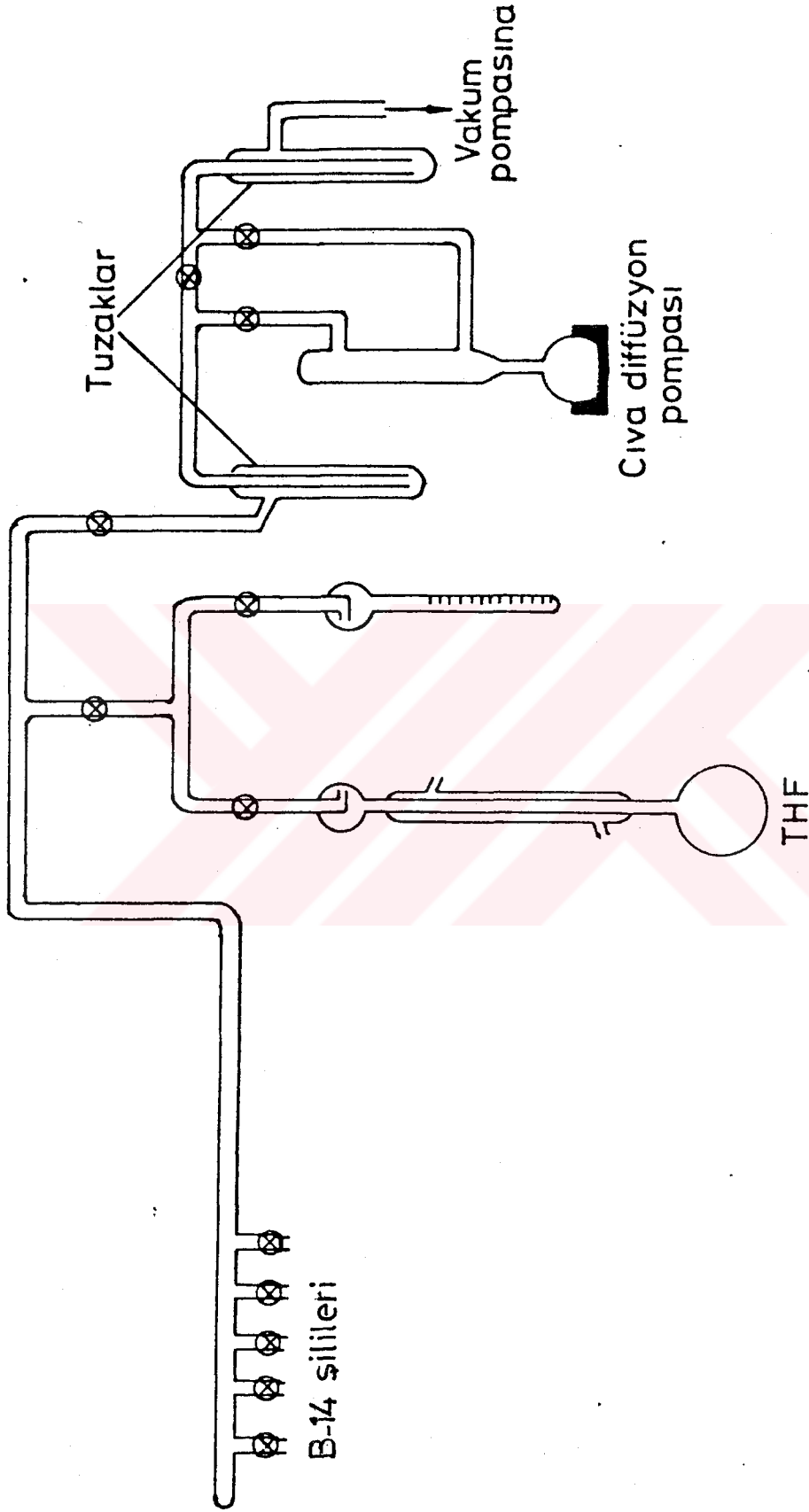
"Grant" marka ısıtıcı ve soğutucu sistemlerini içeren sabit sıcaklık ayarı için kontakt termometreli soğutucu banyo kullanıldı. Polimerizasyonların tamamı bu aletle gerçekleştirildi.

İnfrared Spektrometresi

İnfrared ölçümleri için Shimadzu IR-400 infrared spektrometresi kullanıldı.

UV. Spektrometresi

Fenoksit sonlu polimerin UV spektrumu Shimadzu U.V.150-02 spektrometresi ile alındı.



Şekil 3-3. Yüksek Vakum Sistemi

¹H-NMR Spektrometresi

Fenoksit sonlu polimerin ¹H-NMR spektrumu Bruker AC-200 spektrometresi ile 200 MHz'de çekildi.

GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)

Polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri GPC Knauer M 64 aleti kullanılarak saptandı. Çözücü olarak metiletiketon (MEK) kullanıldı. 45 C'ta 1ml/dakika akış hızı ve polistiren standartlara göre kalibre edilmiş 1 adet SHDDEX-GPC/A-803 ve 2 adet 2 LKB, ULTRAPAC COLUMN 2139-560 kolonları kullanıldı.

III.4. DENEYSEL SONUÇLAR

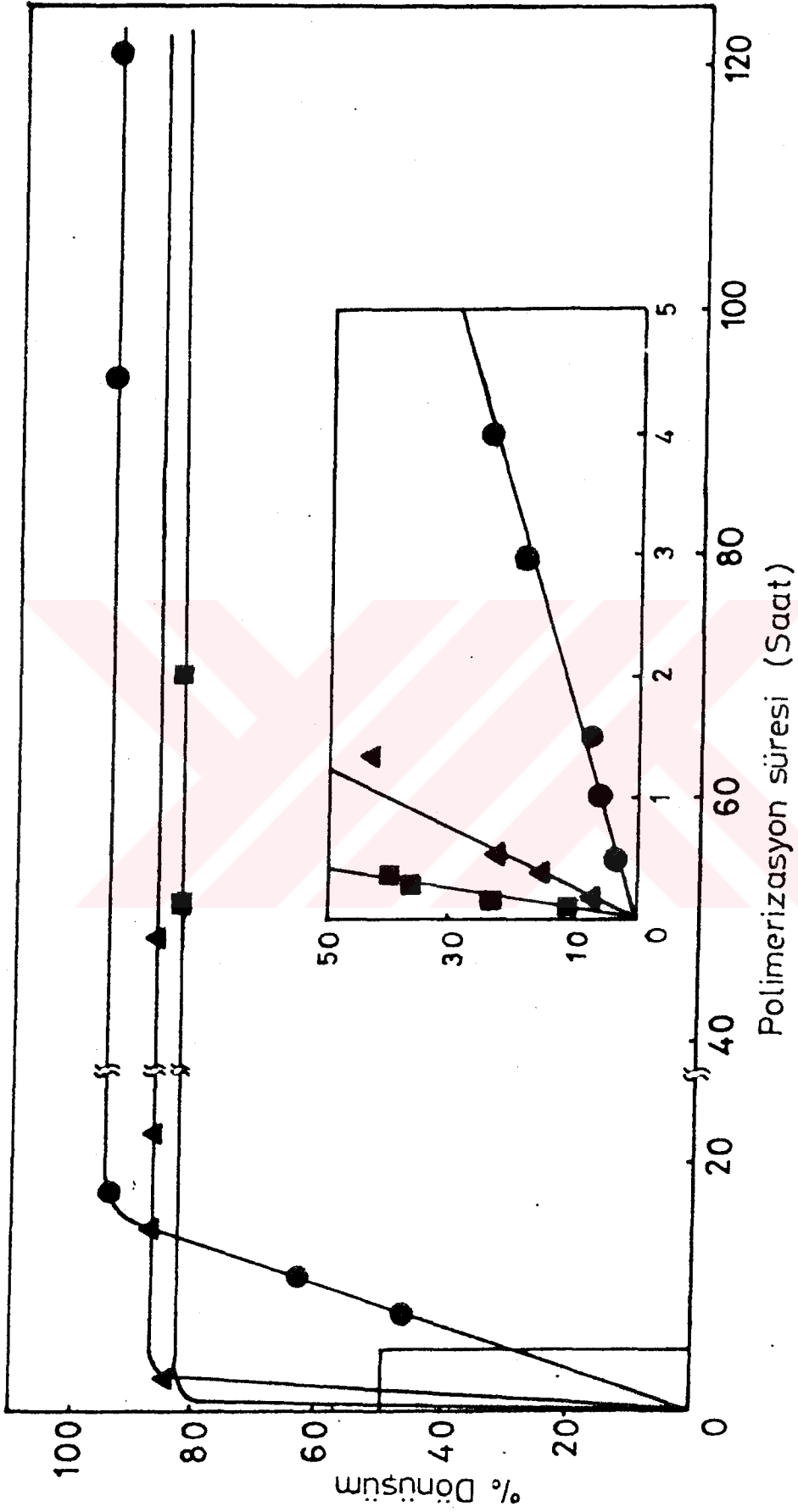
III.4.1. Tetrahidrofuranın Gümüşhekzafloroantimonat (AgSbF₆) ve 4.4-Azobis (Siyanopentanoilklorür) (ACPC) Başlatımlı Katyonik Denge Polimerizasyonu

III.4.1.1. Sıcaklığın Denge Dönüşümüne Etkisi

Bu amaçla, tetrahidrofuranın katyonik polimerizasyonu -20, 0, +10 °C'ta incelendi. Stok çözeltiler kullanılarak başlatıcı konsantrasyonları bölüm III.2 de açıklanan teknik yardımıyla [AgSbF₆] = 4.5 × 10⁻² mol.l⁻¹, [ACPC] = 2.25 × 10⁻¹ mol. l⁻¹ olacak şekilde ayarlandı.

Sonuçlar tablo 3-1 ve şekil 3-4'de gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak polimerizasyonun yüksek dönüşümlerde dengeye eriştiği gözlemlendi. Dengedeki monomer konsantrasyonu [M]_e polimerizasyonun dengeye erişerek sabit kaldığı dönüşüm değerlerinden aşağıdaki formül yardımıyla -20, 0 ve +10 °C için sırasıyla 0.62, 1.51, 2.02 mol.l⁻¹olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M]_0} \quad (3-4)$$



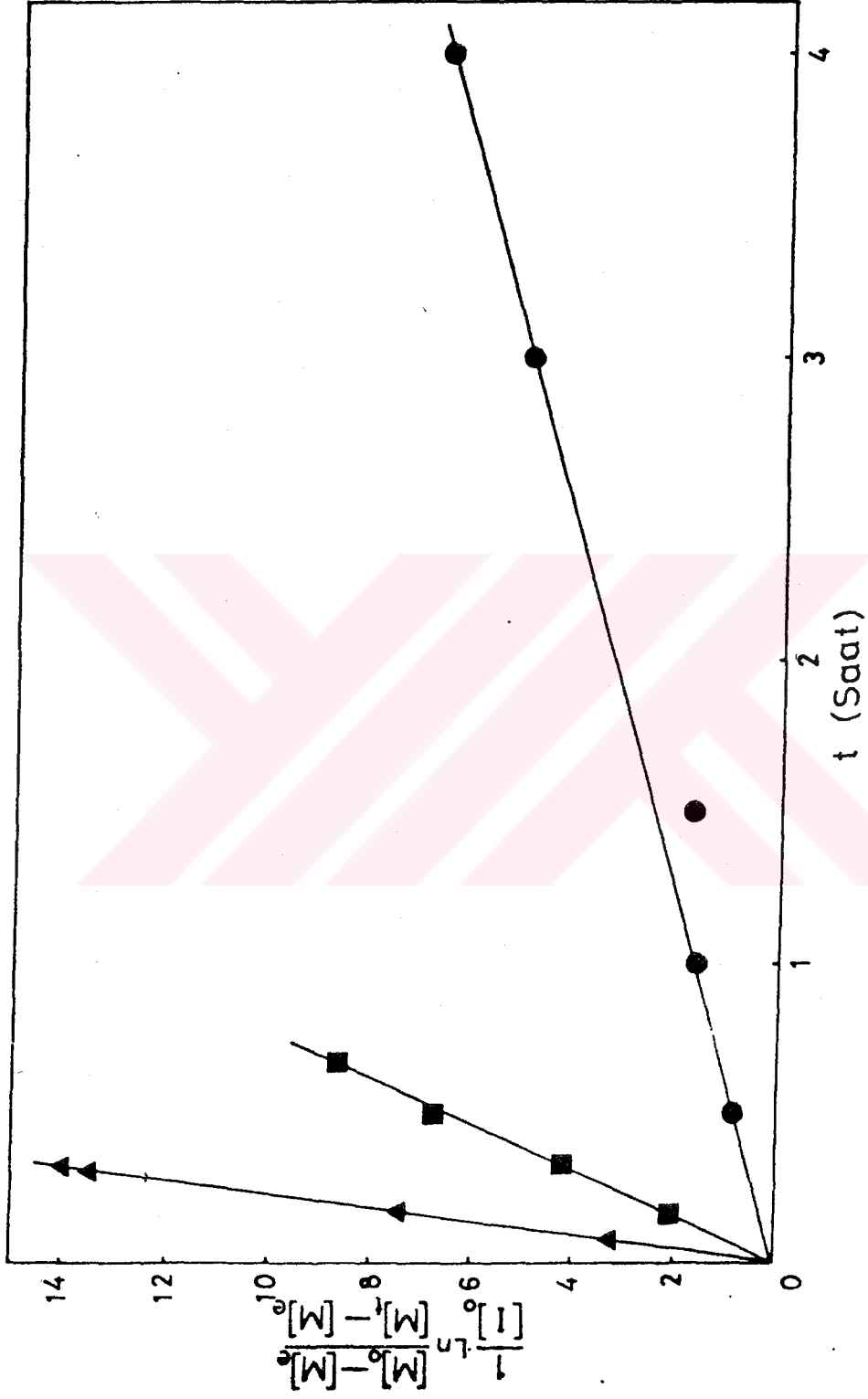
Şekil 3-4. Sıcaklığın Denge Dönüşümüne Etkisi. Polimerizasyon Koşulları : $[AgSbF_6] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[ACPC] = 2.25 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. (●) -20°C , (▲) 0°C , (■) $+10^\circ\text{C}$.

Tablo 3-1. AgSbF₆/ACPC Başlatımlı THF Polimerizasyonu Toplu Sonuçları

T	Deney No	Süre(dak.)	% Dönüşüm	η (dl/g)	Mn(GPC)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
-20°C	G1	30	3.4	0.23	6500	1.6
	G2	60	6.5	0.3	9850	1.7
	G3	90	7.0	-	-	-
	G4	180	19.0	-	-	-
	G5	240	25.0	0.45	18650	1.7
	G6	360	46.0	0.57	-	-
	G7	1050	94.0	1.24	-	-
	G8	5670	95.2	1.72	-	-
	G9	7260	95.2	1.73	-	-
0°C	G10	10	8.0	-	-	-
	G11	20	15.0	0.35	-	-
	G12	30	23.0	0.65	-	-
	G13	80	44.0	0.73	-	-
	G14	240	84.0	0.84	30100	1.7
	G15	900	87.0	2.16	-	-
	G16	1350	88.0	2.17	-	-
	G17	2910	88.0	2.18	-	-
+10°C	G18	5	12.0	0.19	-	-
	G19	10	24.0	0.37	-	-
	G20	18	38.0	0.52	-	-
	G21	20	39.0	0.54	-	-
	G22	3090	84.0	2.31	-	-
	G23	4200	84.0	2.32	-	-

III.4.1.2. Sıcaklığın Polimerizasyon Hız Sabitine Etkisi

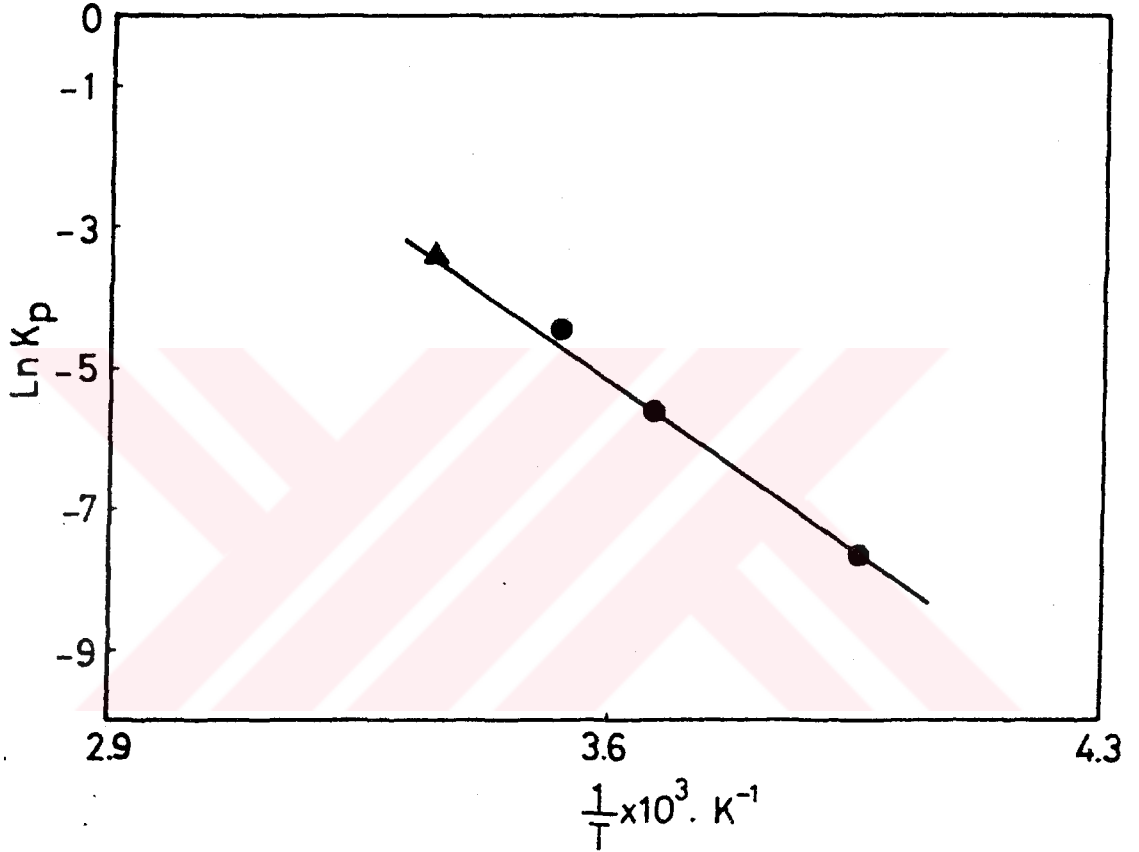
Tetrahidrofuran katyonik denge polimerizasyonu için bölüm II.2.'de verilen formül 2-32 yardımıyla, zamana karşı $1/[I]_0 \cdot \ln([M]_0 - [M]_e) / ([M]_t - [M]_e)$ değerleri kullanılarak grafik çizildi. Şekil 3-5'den elde edilen doğruların eğiminden polimerizasyon hız sabitleri -20°C için $k_p = 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 0°C için $k_p = 3.69 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve +10°C için $k_p = 1.16 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 3-5. AgSbF₆ /ACPC Başlatımlı THF Polimerizasyonunda Sıcaklığın Polimerizasyon Hız Sabitine Etkisi. Polimerizasyon Koşulları : [AgSbF₆]= 4.5x10⁻² mol.L⁻¹, [ACPC]=2.25x10⁻² mol.L⁻¹. (●) -20°C, (■) 0°C, (▲) +10°C.

III.4.1.3. Polimerizasyonun Aktivasyon Enerjisi, Entalpi ve Entropi Değerlerinin Belirlenmesi

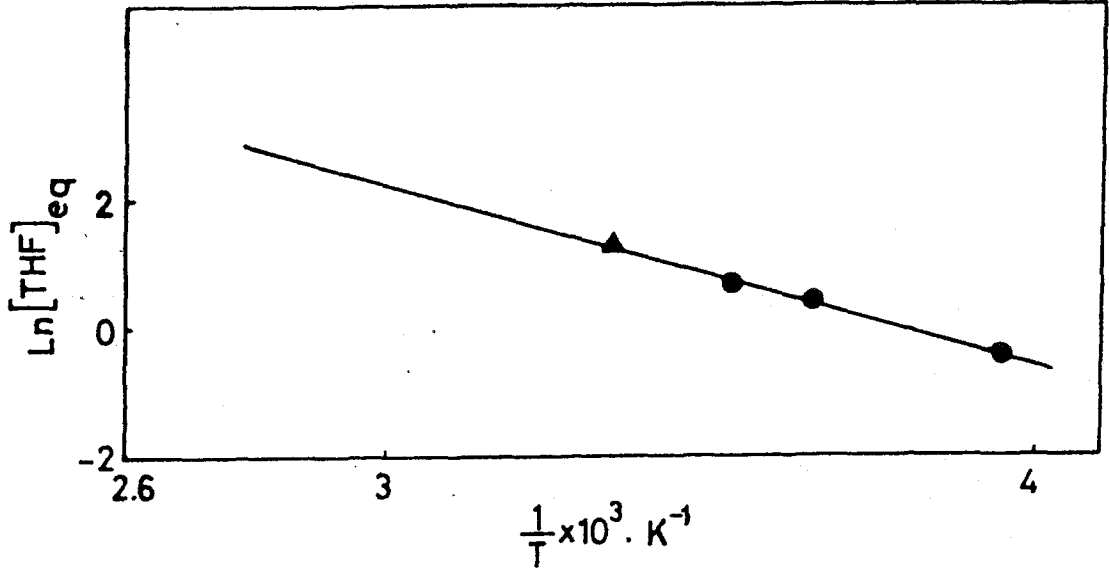
Polimerizasyonun aktivasyon enerjisi Arrhenius bağıntısına göre $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ değerleri çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden $E_a = 57.6 \text{ KJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplandı. Şekil 3-6.



Şekil 3-6. $\ln k_p$ Değerlerinin $1/T$ 'ye Göre Değişimi. ($\text{AgSbF}_6/\text{ACPC}$ Başlatıcı Sistemi) (▲) Kaynak 18'den Alınmıştır.

Polimerizasyonun entalpi ve entropi değerleri THF'nin katyonik denge polimerizasyonu için bölüm II.2'de verilen formül 2-33 yardımıyla hesaplandı.

$1/T$ 'ye karşı $\ln[M]_e$ değerleri alınarak çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden polimerizasyon entalpisi $\Delta H_p = -24 \text{ K.J.mol}^{-1}$ ve kayımından entropisi $\Delta S_p^0 = -86.7 \text{ J.mol}^{-1} \text{ derece}^{-1}$ olarak hesaplandı. Şekil 3-7.



Şekil 3-7. Dengedeki Monomer Konsantrasyonunun Sıcaklıkla Logaritmik Değişimi. (▲) Kaynak 18'den Alınmıştır.

III.4.1.4. Başlatıcı Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi

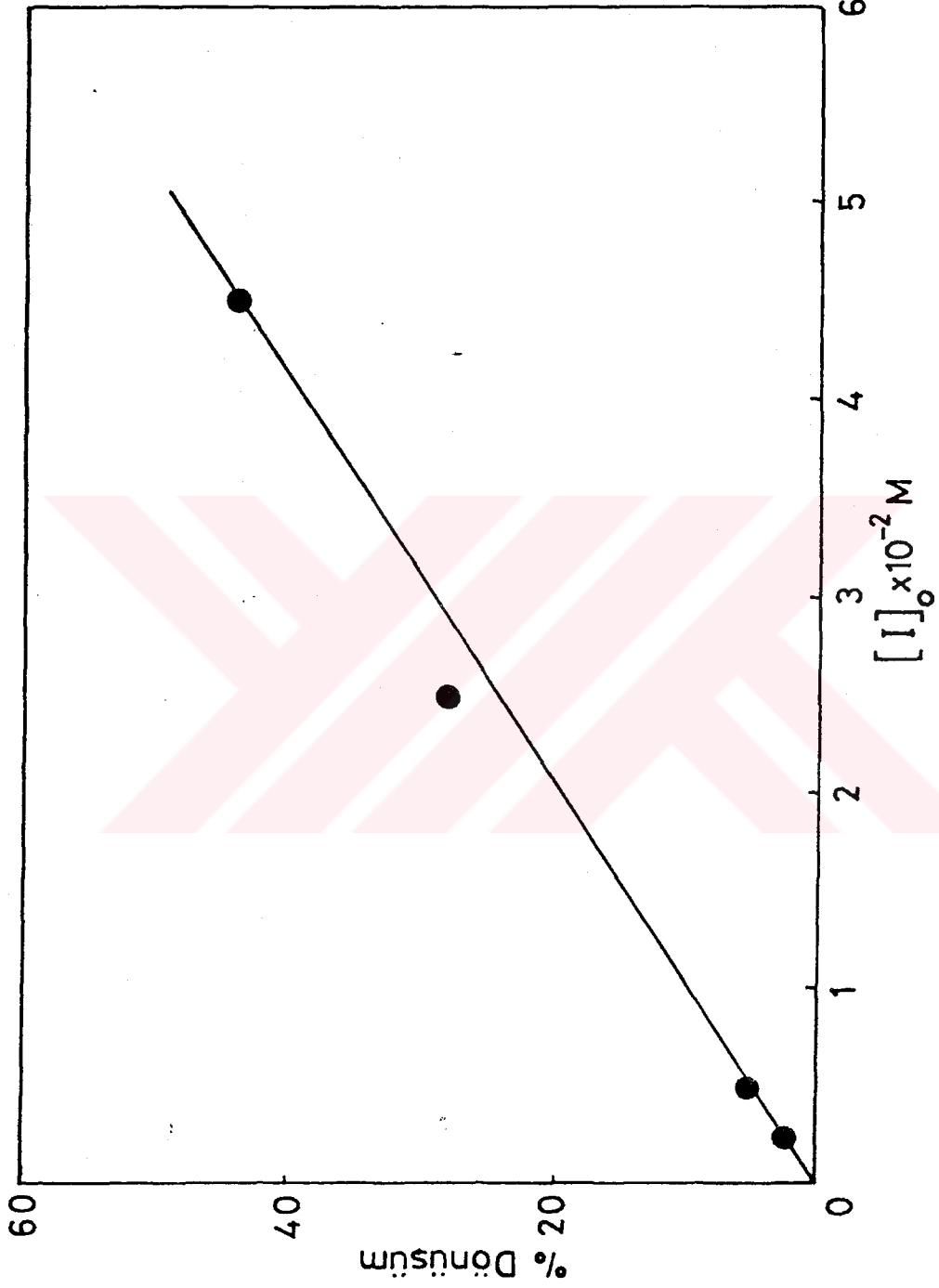
Bu amaçla gümüş tuzu asit klorür oranı 2:1 olacak şekilde sabit tutularak değişen başlatıcı konsantrasyonunun $[-C_{\infty}^+]$ polimerizasyona etkisi incelendi. Sonuçlar tablo 3.2 ve şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Tablo 3-2. Başlatıcı Konsantrasyonunun THF Polimerizasyonuna Etkisi

Deney No	AgSbF ₆ / ACPC *	% Dönüşüm	η (dl/g)
1	$4.5 \times 10^{-2} / 2.25 \times 10^{-2}$	44	0.74
2	$2.5 \times 10^{-2} / 1.25 \times 10^{-2}$	28	1.10
3	$5 \times 10^{-3} / 2.5 \times 10^{-3}$	5	2.12
4	$2.5 \times 10^{-3} / 1.25 \times 10^{-3}$	3	2.17

Diğer Polimerizasyon Koşulları : Sıcaklık 0°C, süre 80 dakika $[M]_0 = 12.6 \text{ mol.l}^{-1}$

* Konsantrasyonlar mol.l^{-1} olarak verilmiştir.



Şekil 3-8. Başlatıcı konsantrasyonunun yüzde dönüşüme etkisi. Polimerizasyon koşulları :
0°C, 80 dak. $[M]_0 = 12.6 \text{ mol. L}^{-1}$.

III.4.1.5. Gümüş Tuzu Asit Klorür Oranının Polimerizasyona Etkisi

Gümüş tuzu konsantrasyonu sabit tutularak değişen asit klorür konsantrasyonunun polimerizasyon üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar tablo 3-3'de gösterilmiştir.

Tablo 3-3. $[AgSbF_6]/[ACPC]$ Oranının THF Polimerizasyonuna Etkisi

Deney No	$[ACPC]$ Mol.l ⁻¹	$[AgSbF_6] / [ACPC]$ Oranı	% Dönüşüm	\bar{M}_n
1	9×10^{-2}	1/2	21.6	8800
2	4.5×10^{-2}	1	28	9600
3	2.25×10^{-2}	2	25	7000
4	5×10^{-3}	9	10	10000

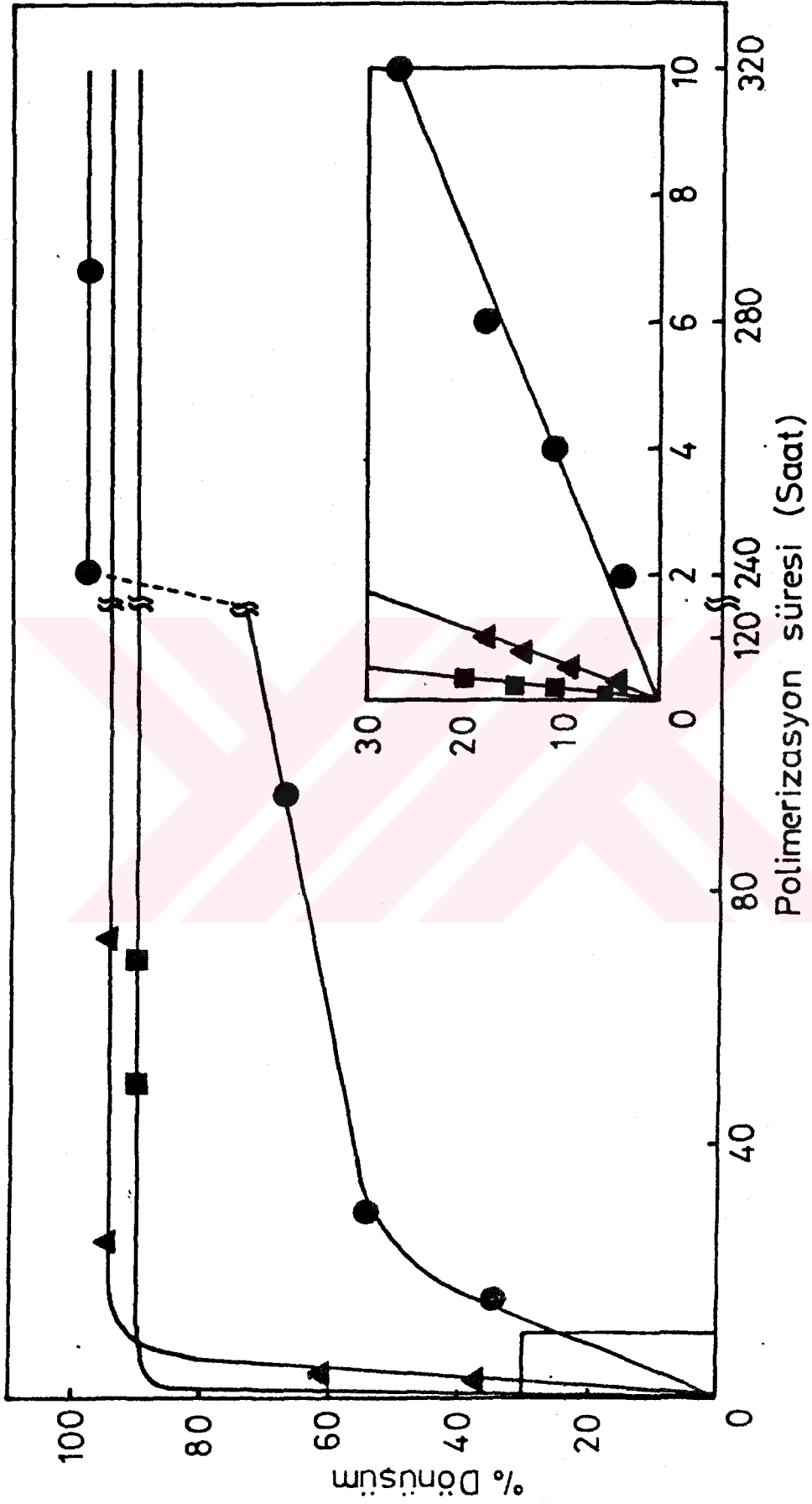
Diğer Polimerizasyon Koşulları : Sıcaklık $-20^\circ C$, süre 4 saat.

$$[M]_0 = 12.88 \text{ mol.l}^{-1}$$

III.4.2. Tetrahidrofuranın Gümüştetraflüoroborat ($AgBF_4$) ve 4.4. azobis (siyanopentanoil klorür) (ACPC) Başlatımlı Katyonik Denge Polimerizasyonu

III.4.2.1. Sıcaklığın Denge Dönüşümüne Etkisi

Tetrahidrofuranın katyonik polimerizasyonu $-20, 0, +10^\circ C$ da incelendi. Stok çözeltiler kullanarak başlatıcı konsantrasyonları bölüm III.2'de açıklanan teknik yardımıyla $[AgBF_4] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[ACPC] = 2.25 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ olacak şekilde ayarlandı. Sonuçlar tablo 3-4 ve şekil 3-9 da gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak, yüksek dönüşümlerde polimerizasyonun dengeye eriştiği gözlemlendi. Dengedeki monomer konsantrasyonu $[M]_e$ polimerizasyonunun dengeye erişerek sabit kaldığı dönüşüm değerlerinden bölüm III.4 formül 3-4 yardımıyla $-20, 0$ ve $+10^\circ C$ için sırasıyla 0.30, 0.76 ve 1.12 mol.l^{-1} olarak hesaplandı.



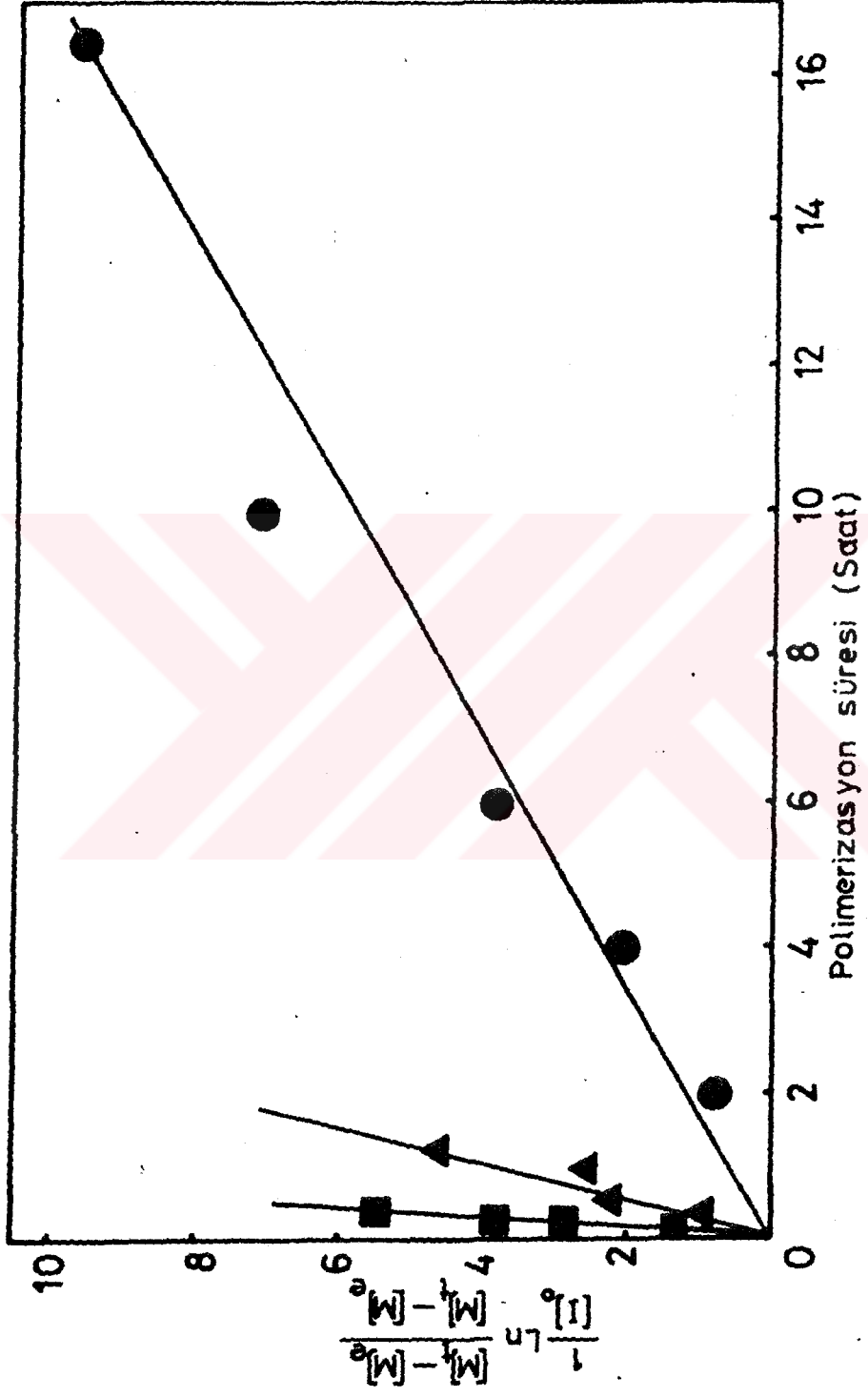
Şekil 3-9. Sıcaklığın Denge Dönüşümüne Etkisi. Polimerizasyon Koşulları : $[AgBF_4] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[ACPG] = 2.25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (●) -20°C , (▲) 0°C , (■) $+10^\circ\text{C}$.

Tablo 3-4. $AgBF_4$ / ACPC Başlatımlı THF Polimerizasyonu Toplu Sonuçları

T	Deney No	Süre(dak.)	% Dönüşüm	η (dl/g)	\bar{M}_n (GPC)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
-20°C	G24	120	3.0	0.17	-	-
	G25	240	10.6	0.33	12300	1.9
	G26	360	18.0	0.47	-	-
	G27	600	27.0	0.51	-	-
	G28	990	34.0	0.72	-	-
	G29	1770	54.0	1.28	-	-
	G30	5760	66.0	3.17	-	-
	G31	14430	97.6	3.96	-	-
	G32	17280	97.6	4.02	-	-
	0°C	G33	15	4.0	0.20	-
G34		30	10.0	0.60	-	-
G35		45	14.0	0.70	-	-
G36		60	18.0	0.84	-	-
G37		80	37.5	0.92	-	-
G38		180	62.0	0.99	-	-
G39		300	71.0	1.35	-	-
G40		360	83.0	1.44	-	-
G41		1440	94.0	3.30	-	-
G42		4320	94.0	3.56	-	-
+10°C	G43	5	5.0	-	-	-
	G44	10	11.0	0.70	-	-
	G45	15	14.4	0.83	-	-
	G46	20	20.0	1.00	-	-
	G47	3000	91.0	2.55	-	-
	G48	4140	91.0	2.58	-	-

III.4.2.2. Sıcaklığın Polimerizasyon Hız Sabitine Etkisi

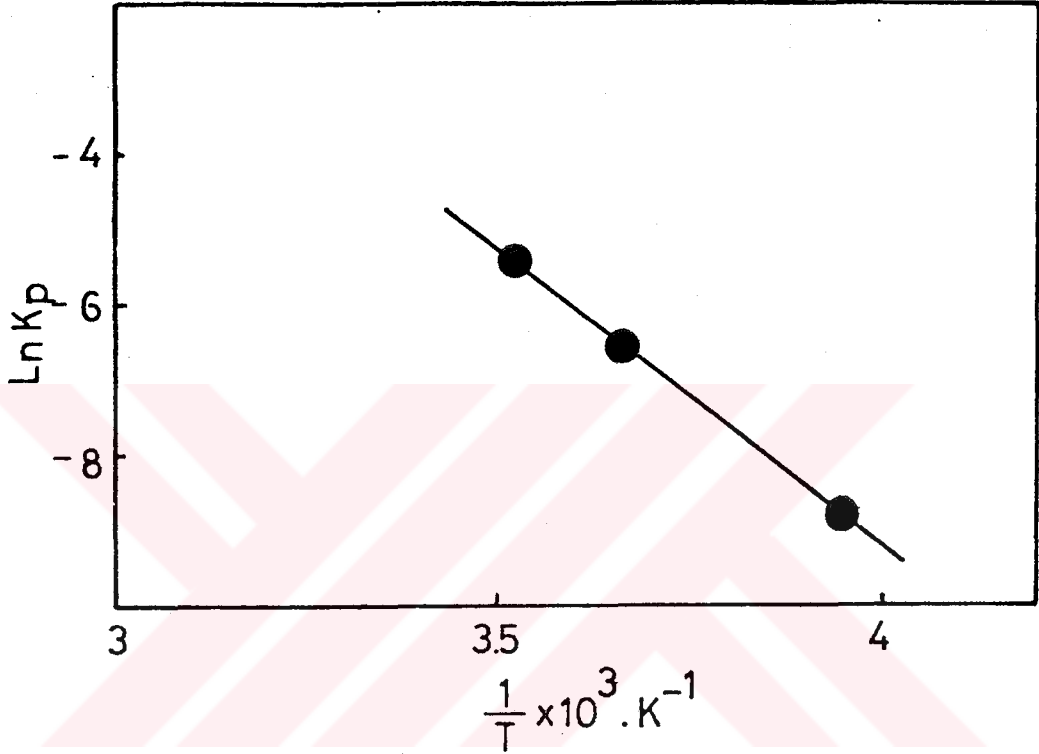
Tetrahidrofuranın katyonik denge polimerizasyonu için bölüm II.2'de verilen formül 2.32 yardımıyla, zamana karşı $1/[I]_0 \cdot \ln([M]_0 - [M]_e) / ([M]_t - [M]_e)$ değerleri kullanılarak grafik çizildi. Şekil 3.10'dan elde edilen doğruların eğiminden her bir sıcaklık için polimerizasyon hız sabitleri -20 C için $k_p = 1.60 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 0 °C için $k_p = 1.27 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve +10°C için $k_p = 4.55 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 3-10. $AgBF_4/ACPC$ Başlatımlı THF Polimerizasyonunda Sıcaklığın Polimerizasyon Hız Sabitine Etkisi. Polimerizasyon koşulları: $[AgBF_4] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, (●) -20°C , (▲) 0°C , (■) $+10^\circ\text{C}$.

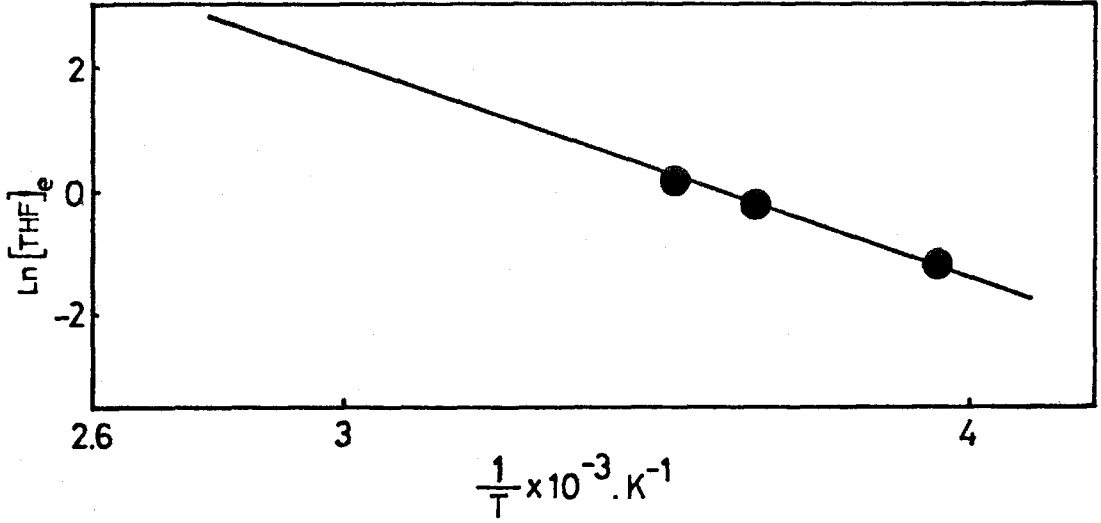
III.4.2.3. Polimerizasyonun Aktivasyon Enerjisi, Entalpi ve Entropi Değerlerinin Belirlenmesi

Polimerizasyonun aktivasyon enerjisi, Arrhenius bağıntısına göre $1/T$ 'ye karşılık $\ln k_p$ değerleri çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden $E_a = 65 \text{ KJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplandı. Şekil 3-11.



Şekil 3-11. $\ln k_p$ Değerlerinin $1/T$ 'ye göre Değişimi. ($\text{AgBF}_4/\text{ACPC}$ Başlatıcı Sistemi).

Entalpi ve entropi değerlerini hesaplamak için THF'nin katyonik polimerizasyonu için bölüm II.2'de verilen formül 2-33 kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln [M]_e$ değerleri ile grafik çizildi. Şekil 3.12. Elde edilen doğrunun eğiminden, polimerizasyon entalpisi $\Delta H_p = -29.07 \text{ K.J.mol}^{-1}$, kayımından entropisi $\Delta S_p^\circ = -81.2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{derece}^{-1}$



Şekil 3-12. Dengedeki Monomer Konsantrasyonunun Sıcaklıkla Logaritmik Değişimi.

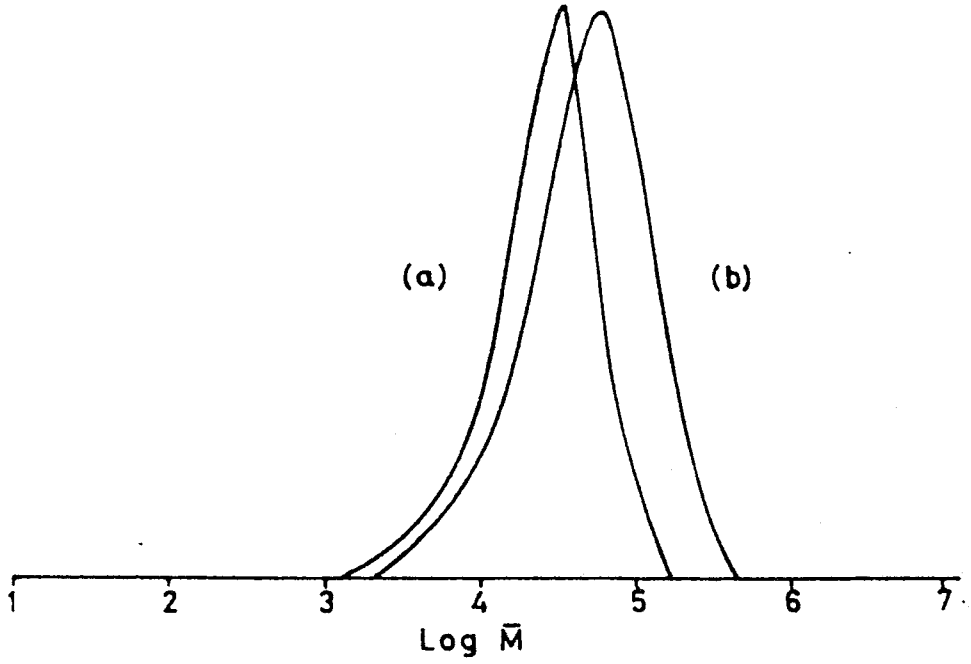
III.4.3. Azo Bağı İçeren PTHF'in Karakterizasyonu

III.4.3.1. Molekül Ağırlığının Sıcaklık ve Zamanla Değişimi

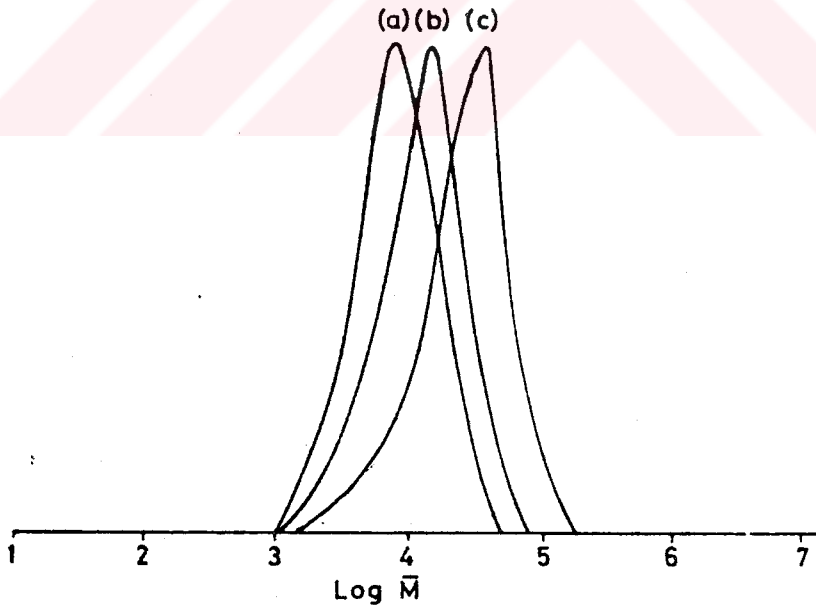
Şekil 3-13'de $-20^{\circ}C$ ve $0^{\circ}C$ 'ta $[AgSbF_6] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[ACPC] = 2.25 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ konsantrasyonlarında 240 dakikalık polimerizasyon sonucu elde edilen polimerin jel geçirgenlik kromatogramları (G.P.C.) gösterilmiştir. Benzer şekilde aynı başlatıcı konsantrasyonları kullanarak $-20^{\circ}C$ 'daki değişik polimerizasyon süreleriyle elde edilen polimerlerin jel geçirgenlik kromatogramları şekil 3-14'de gösterilmiştir.

III.4.3.2. Gümüş Tuzu-Asit Klorür Başlatıcı Sistemiyle Elde Edilen Politetrahydrofuranın Molekül Ağırlığının Spektroskopik Yöntemlerle Belirlenmesi

Bu amaçla $[AgSbF_6] = 1.6 \times 10^{-1} \text{ M}$ ve $[ACPC] = 0.8 \times 10^{-2} \text{ M}$ konsantrasyonlarında, $0^{\circ}C$ 'ta gerçekleştirilen tetrahydrofuranın polimerizasyonu 7 dakika sonra sodyum fenoksit ile sonlandırıldı.



Şekil 3-13. Molekül Ağırlığının Polimerizasyon Sıcaklığı İle Değişimi a) -20°C b) 0°C . Polimerizasyon Koşulları: $[\text{AgSbF}_6] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{ACPC}] = 2.25 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ Süre 240 dakika



Şekil 3-14. Molekül Ağırlığının Polimerizasyon Süresiyle Değişimi a) 30 dak., b) 60 dak., c) 240 dak. Polimerizasyon Koşulları : $[\text{AgSbF}_6] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{ACPC}] = 2.25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, -20°C .

Ele geçen polimer U.V. ve ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edilerek molekül ağırlıkları hesaplandı. Fenoksit sonlu politetrahidrofuranın U.V. ve ¹H-NMR spektralleri şekil 3-15 ve şekil 3-16'da gösterilmiştir.

U.V. ile molekül ağırlığı belirlenmesinde fenil eter grubunun $\lambda_{\max} = 272$ nm ve azo grubunun $\lambda_{\max} = 350$ nm'deki maksimum absorpsiyonları ölçüldü.

$$O.D = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (3-6)$$

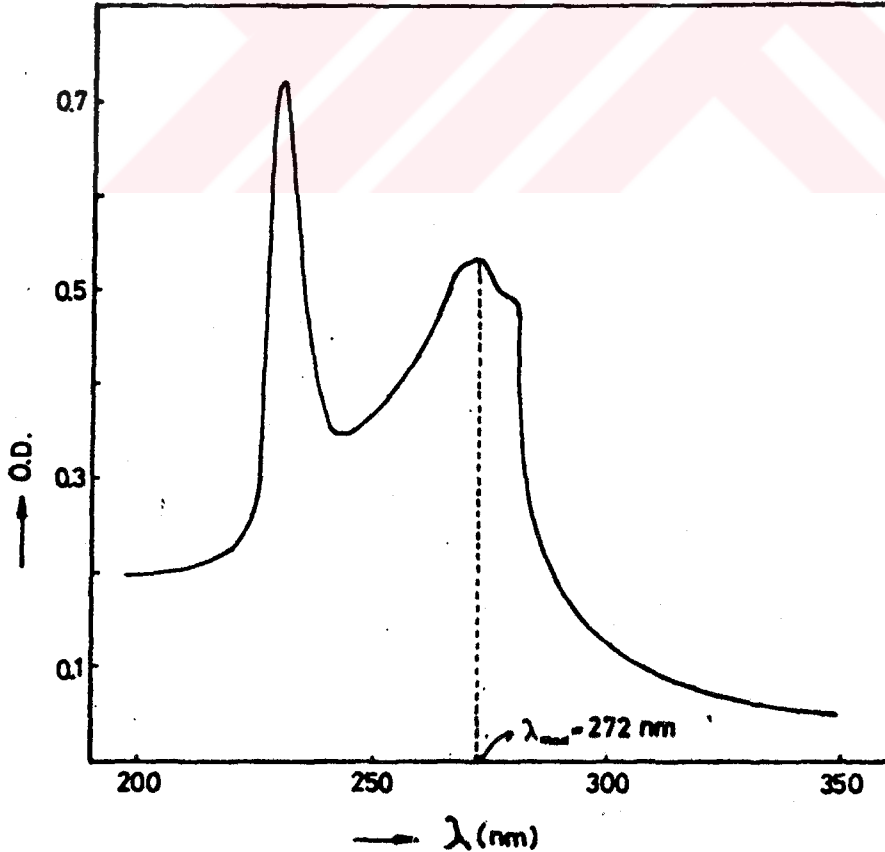
OD : Optik yoğunluk (Optical Density)

ϵ : Molar ekstinksiyon katsayısı

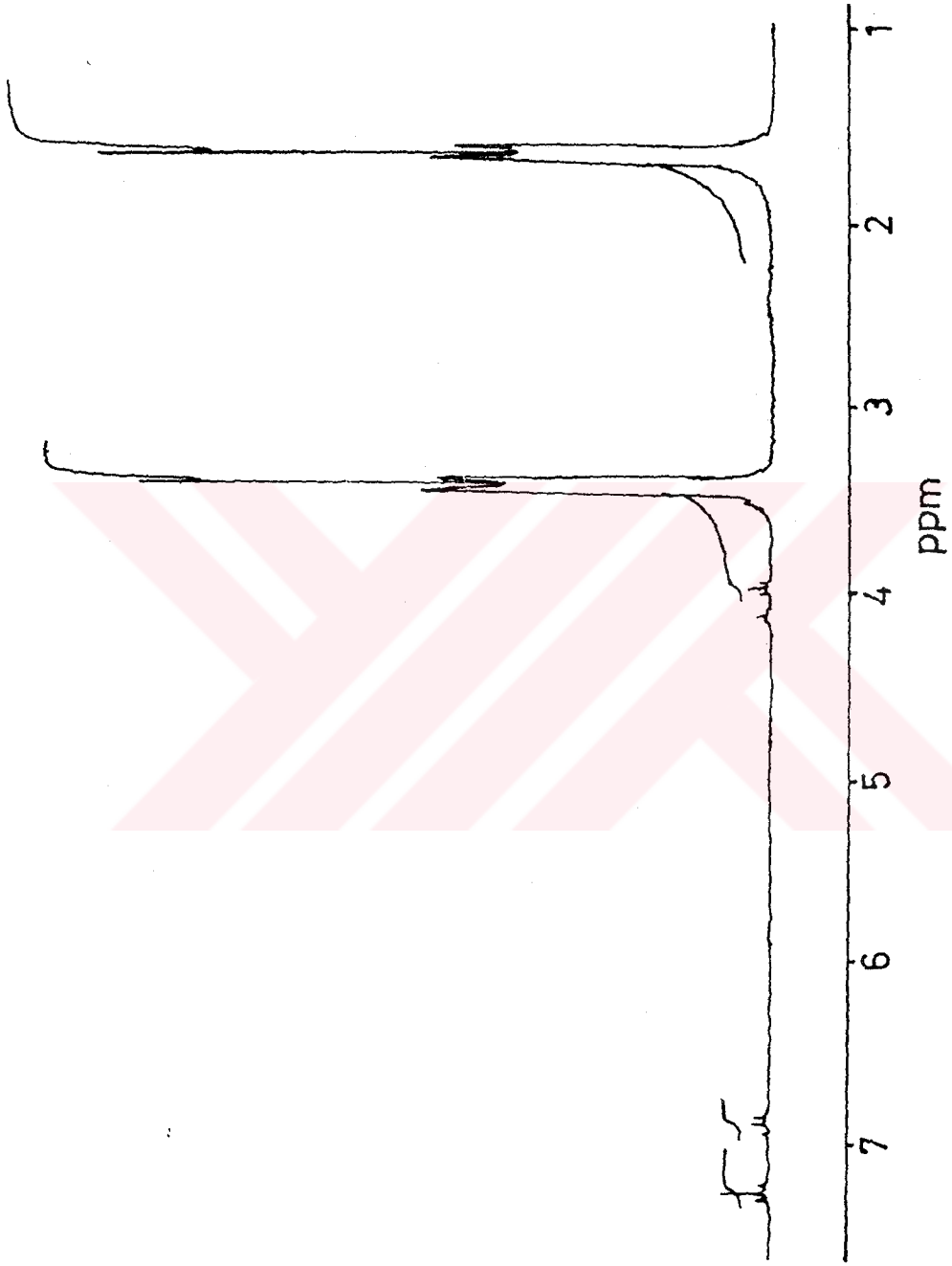
C : Konsantrasyon

L : Işık etkisine bırakılan ortamın kalınlığı

Yukarıdaki formül ve $\epsilon_{\text{azo}} = 20.9$, $\epsilon = 19300$ değerleri kullanılarak C konsantrasyonları hesaplandı. F.E. Konsantrasyon değerlerinden yararlanarak polimerlerin \bar{M} değerleri bulundu.



Şekil 3-15. Fenoksit Sonlu pTHF'in U.V. Spektrumu



Şekil 3-16. Fenoksit Sönlü pTHF'in ¹H-NMR Spektürü.

Fenoksit sonlu polimerin ¹H-NMR spektrumunda 7.2 ppm'deki aromatik protonların pik alanının politetrahidrofuran zinciri üzerindeki 1.5 ppm ve 3.3 ppm'deki metilen protonlarının pik alanlarına oranından polimerin molekül ağırlığı değeri hesaplandı.

Spektroskopik yöntemlerle bulunan bu değerler tablo 3-5'de toplanmıştır.

Tablo 3-5. Politetrahidrofuranın Çeşitli Yöntemler İle Belirlenen Molekül Ağırlıkları

Yöntem	\bar{M}
Viskozite	3300*
U.V. (Fenileter)	3600
U.V. (Azo)	3550
¹ H-NMR	3800

* Polimerin \bar{M}_v değeri 20 °C'ta Benzen için $[\eta]=2.59 \times 10^{-2} \cdot \bar{M}^{0.82}$ bağıntısından hesaplanmıştır. [19]

III.4.4. Azo Bağı İçeren Politetrahidrofuranın Isısal Bozunması

İki farklı molekül ağırlığına sahip politetrahidrofuran örnekleri 60 °C'ta radikal tutucu difenilpikrilhidrazil varlığında belirli zaman aralıklarında ısıtılarak polimerin molekül ağırlığı viskozite ortalaması \bar{M}_v değerlerinin değişimi gözlemlendi. Sonuçlar şekil 3-17'de gösterilmiştir.

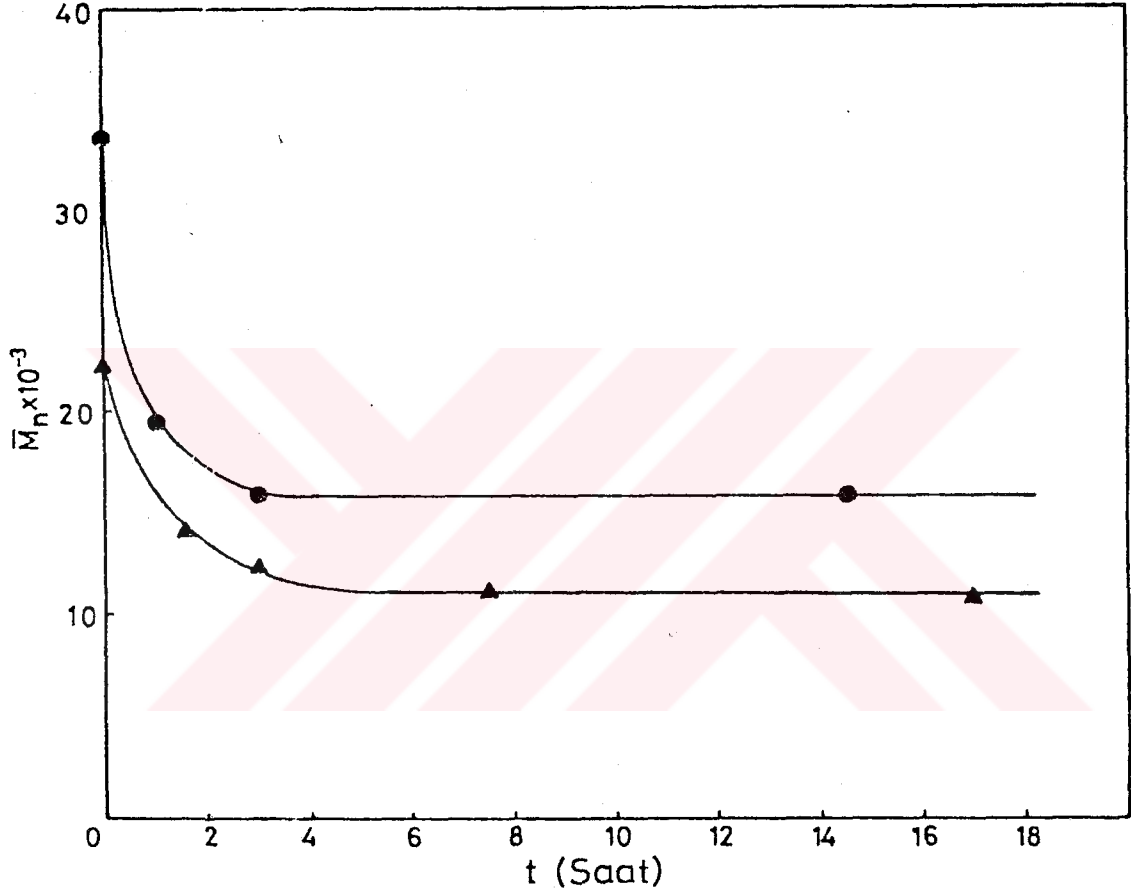
Ayrıca başlangıç ve ısısal bozunma sonundaki molekül ağırlıklarından aşağıdaki bağıntı [43] kullanılarak zincir bölünmesi hesaplandı.

$$N_s = \frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_v} - 1 \quad (3-7)$$

Tablo 3-6 zincir bölünmesi sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 3-6. Politetrahidrofuranın 60°C'ta Benzendeki Isısal Bozunması

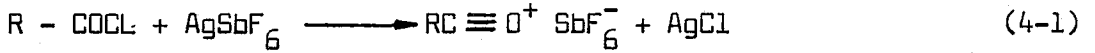
M_{v_0}	M_{v_1}	Ns	Polimer Başına (N=N) azo bağı sayısı
21700	10600	1.04	1.0
33700	15800	1.1	1.0



Şekil 3-17. Azo Bağı İçeren Politetrahidrofuranların 60°C'ta Benzende Gerçekleştirilen Isısal Bozunması.

BÖLÜM IV. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Organik asit klorürler AgSbF_6 , AgBF_4 , AgPF_6 gibi gümüş tuzları ile reaksiyona sokulduğunda oksokarbenyum tuzları oluşur [24].

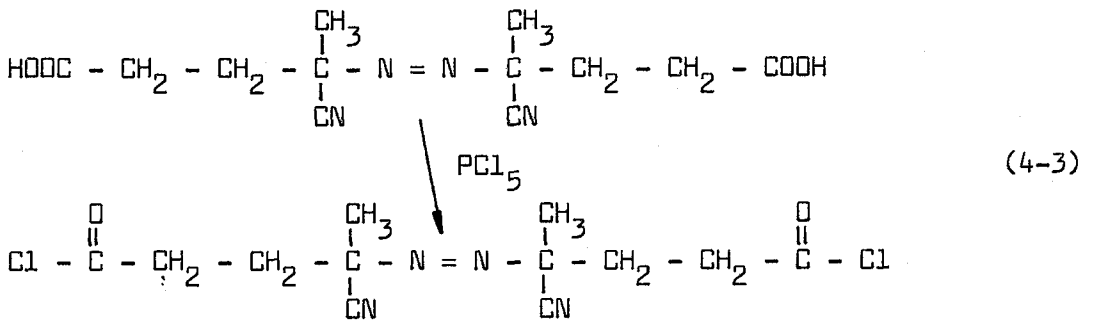


Oksokarbenyum tuzları tetrahidrofuranın (THF) katyonik polimerizasyonu için etkili birer başlatıcıdır [18,44].

Polimerizasyonun başlama aşaması monomerin oluşan oksokarbenyum iyonuna katılması ile gerçekleşir.



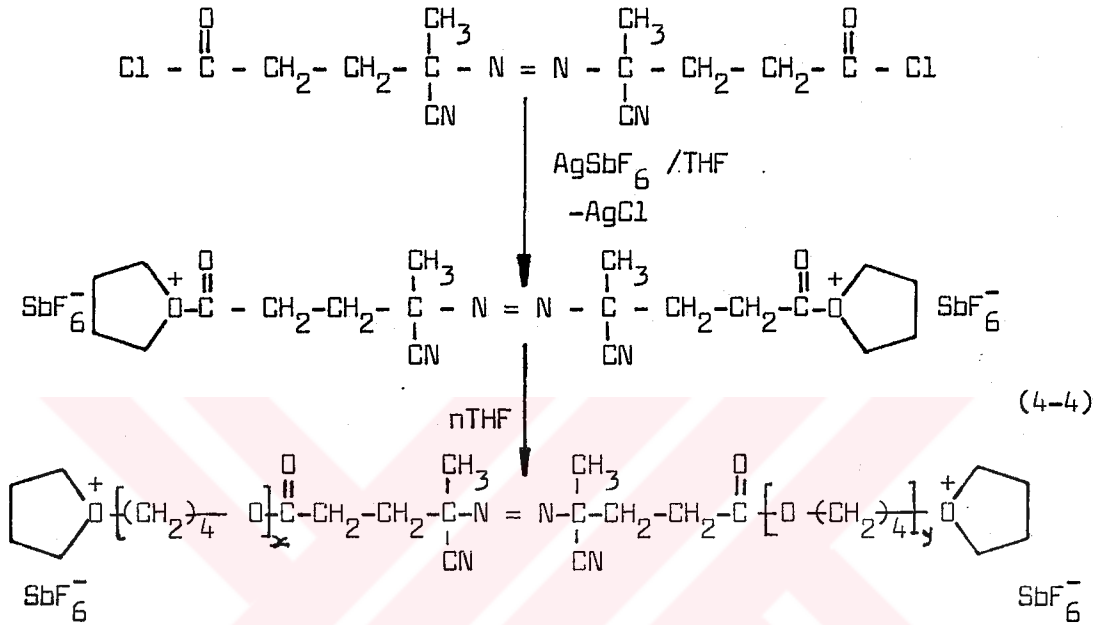
Bu çalışmada asit klorür olarak 4.4'-azobis(siyanopentanoilklorür) alındı. Bu azo-başlatıcı bölüm III.1'de açıklanan koşullar altında sentez edildi.



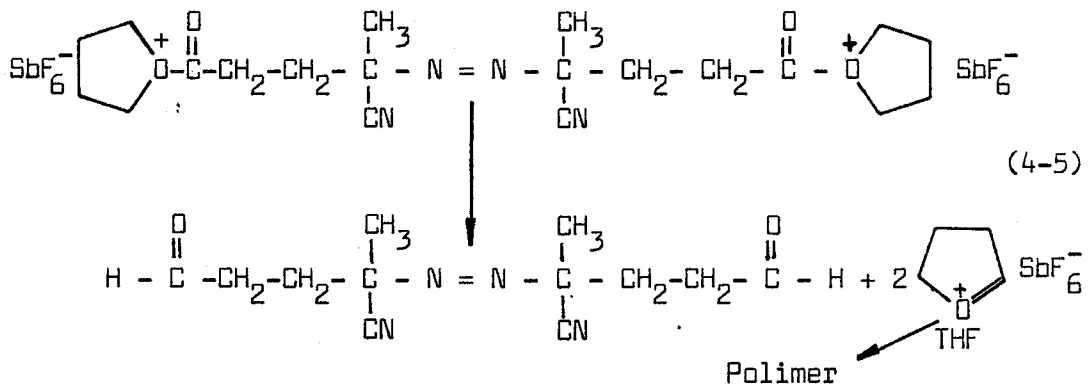
Asit klorür gümüş tuzu reaksiyonu sonucunda oluşan oksokarbenyum kararlı bir tuz olup, ortamdan izole edilebilir. Diğer yandan bu tuzun monomer varlığında doğrudan sentezi (insitu) ve polimerizasyonu başlatması istenir [18]. Bu çalışmada ikinci teknik uygulandı. Ayrıca polimerizasyonun başlama aşamasının monomerin, oluşan oksokarbenyum iyonuna katılması yolu ile

gerçekleştiği, elde edilen politetrahydrofuranın infrared spektrumunda 1725 cm^{-1} deki ester karbonili pikinin varlığının gözlenmesiyle belirlendi. Şekil Ek A-1.

Bu verilere dayanarak polimerizasyon mekanizmasının aşağıdaki şekilde olduğu ileri sürülebilir.



Yukarıda gösterilen mekanizmaya göre her bir polimer zincirinin bir azo grubu içermesi, sonraki blok kopolimer sentezi bakımından önem taşır. Örneğin başlama aşamasında moleküller arası veya molekül içi hidrit abstraksiyonu azo grubunun polimer zinciri dışında kalmasına neden olur [45].



Tetrahydrofuranın katyonik polimerizasyonu bir denge polimerizasyonu olup, denge dönüşümü sıcaklık arttırıldıkça düşer. ACPC/AgSbF₆ veya AgBF₄ sistemi ile başlatılmış polimerizasyonlarda değişik

sıcaklıklarda denge dönüşümleri şekil 3-4 ve şekil 3-9'da verildi. Bu değerler AgSbF_6 için -20°C , 0°C ve $+10^\circ\text{C}$ 'ta sırasıyla % 95.6, % 88 ve % 84 olarak bulundu. AgBF_4 için ise aynı sıcaklıklarda sırasıyla % 97.6, % 94, ve % 91 olarak hesaplandı.

Bulunan denge dönüşümlerinin Franta'nın [18], 25°C 'ta $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ SbF_6^- başlatımlı THF polimerizasyonu için bulduğu % 75 ve Dreyfuss'un 46, 0°C 'ta p-klorofdiazonyumheksaflorofosfat başlatımlı THF polimerizasyonu için bulduğu % 88.8 değerlerine uyumluluğu gözlemlendi ve denge dönüşümünün bizim sistemimizde de sadece sıcaklığa bağlı olup başlatıcının kimyasından bağımsız olduğu saptandı.

Azo-oksokarbenyum ile başlatılmış THF'nin katyonik polimerizasyon hız sabitleri literatür [47,48] değerleri ile kıyaslandı. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda BF_3 : THF kompleksi ile başlatılmış polimerizasyon hız sabitlerinin logaritma değerleri, sıcaklığa karşı çizildi. Şekil Ek A-2. Elde edilen doğru düşük sıcaklıklara ekstrapole edilerek -20°C için $k_p = 5 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değeri bulundu. Bu çalışmada -20°C için hesaplanan $k_p = 4.7 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değerinin ekstrapolasyon ile bulunan değere yakınlığı gözlemlendi.

Bölüm III'de belirtildiği gibi polimerizasyon aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi değerleri THF'nin değişik başlatıcılarla gerçekleştirilmiş polimerizasyonları için saptanan değerlerle birlikte Ek A-3'de tablo halinde verilmiştir. Bu çalışmada bulunan değerler diğer çalışmalarda elde edilmiş değerlerle uyumluluk göstermektedir. Başlatıcı konsantrasyonunun arttırılmasıyla yüzde dönüşüm doğrusal olarak artarken polimerin molekül ağırlığının azaldığı gözlemlendi. Şekil 3-8 ve Tablo 3-2.

Gümüş tuzu, asit klorür oranı değiştirildiğinde ise uygun oranın 2:1 olması gerektiği halde 1:1 oranında hissedilir derecede yüksek dönüşüm elde edilmesi ancak asit klorürün bir kısmının asite dönüşmesiyle açıklandı. Tablo 3-3. Bu nedenle asit klorür hazırlandıktan sonra kısa bir süre içerisinde kullanılması gerektiği sonucuna varıldı. Bu davranış, hazırlandıktan sonra bir süre bekletilmiş asit klorürün IR spektrumunda 1800 cm^{-1} deki

karakteristik karbonil bandının 1750 cm^{-1} deki asit karboniline dönüşmesiyle de gözlemlendi. Şekil Ek A-4, Şekil Ek A-5.

Genel olarak AgBF_4 ve AgSbF_6 tuzları ile yapılan deneylerde benzer sonuçlar elde edilmekle beraber gözlenen farklılıkların AgBF_4 tuzunun THF'deki çözünürlüğünün AgSbF_6 'a göre daha az olmasından kaynaklandığı sanılmaktadır [49].

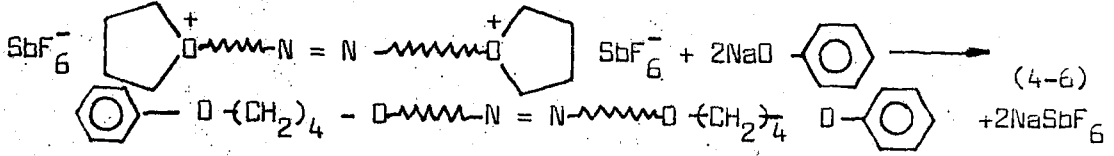
Yaşayan polimerizasyon sistemlerinde başlama hızı polimerizasyon hızından oldukça büyük bir değerdedir ($k_i \gg k_p$). AgBF_4 'ün çözünürlüğünün az olması başlama reaksiyon hız sabitinin düşük olmasına ve buna bağlı olarak ele geçen polimerin molekül ağırlığının dağılımının büyümesine neden olmaktadır. Şekil Ek A-6, diğer koşullar aynı kalmak şartıyla iki farklı tuz ile gerçekleştirilen polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerlerin jel geçirgenlik kromatogramlarını göstermektedir. Polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı AgSbF_6 ve AgBF_4 için sırasıyla 1.7 ve 1.9 dur.

Sıcaklık ve polimerizasyon süresinin azo-oksokarbenyum mekanizmasıyla elde edilen politetrahidrofuranların molekül ağırlığına ve molekül ağırlığı dağılımına etki ettiği gözlemlendi. Şekil 3-13 ve 3-14'de görüldüğü gibi artan polimerizasyon süresi ve sıcaklık ile hem molekül ağırlığının hem de molekül ağırlığı dağılımının arttığı gözlemlendi. Bu nedenle THF polimerizasyonunda uygun sıcaklığın sıfır ve altındaki sıcaklıklar olduğu ve polimerizasyon süresinin kısa tutulması gerektiği sonucuna varıldı.

Bu başlatıcı sistemiyle elde edilen polimerlerin yapısı ve polimerizasyon mekanizması ile ilgili en önemli bulgu, polimerizasyonun sodyum fenoksit ile sonlandırılmasıyla U.V. duyarlı grupların polimer zinciri uçlarına yerleştirilmesi yöntemi ile elde edildi [50].

Polimerin her iki ucunda da fenil eter yapısının olduğu varsayılarak gerçekleştirilen kantitatif U.V. ve $^1\text{H-NMR}$ analizleri sonucunda hesaplanan molekül ağırlığı değeri ile uyumluluğu (Tablo 3-5), polimerizasyonun bölüm V., eşitlik 4-4'de öne sürülen

mekanizma doğrultusunda gerçekleştiğini kanıtladı.



Azo bağının polimer içindeki varlığının kanıtlanması ise polimerlerin ısısal bozunması ile gerçekleştirildi. İncelenen polimer örneklerindeki azo bağının ısısal parçalanması deney koşullarında yaklaşık 6 saat içinde tamamlandı. Bu süre içinde molekül ağırlıkları ilk değerlerinin yarısına indi ve daha uzun süreli deneylerde değişmeden kaldı. Polimerlerin ısısal zincir bölünmesi (Ns) değerleri bölüm III'de eşitlik 3-7 yardımıyla bir olarak bulundu. Sonuçlar tablo 3-6'da verildi. Bu sonuç polimerizasyon sırasında zincir transferi gibi herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmediğini, her polimer zincirinin başlatıcı molekülünü taşıdığını ve her iki uçtaki politetrahidrofuran bloğunun eşit sayıda monomer ünitesine sahip olduğunu gösterdi.

Sonuç olarak bu çalışmada uygulanan azo oksokarbenyum başlatımlı THF'nin katyonik polimerizasyonu ile elde edilen polimerin yapısına ısısal bozunabilen azo grubu yerleştirilerek değişik molekül ağırlıklarında fonksiyonel polimerler elde edildi.

Polimerizasyonun dönüşümünün azo oksokarbenyum mekanizmasında kullanılan karşı iyondan bağımsız olduğu belirleyici değişkenin sıcaklık olduğu gözlemlendi.

Bu çalışmada geliştirilen yöntem ile elde edilen azo bağı içeren politetrahidrofuran polimerlerinin serbest radikal polimerleşebilir monomerler varlığında ısısal bozunmaya uğratarak AB ve ABA tipi blok kopolimerler elde etmek olanaklıdır. Ayrıca sonlanma reaksiyonunun değişik nükleofiller ile gerçekleştirilmesiyle birden fazla fonksiyonel grup içeren politetrahidrofuran polimerleri elde etmek ve kullanım alanını genişletmek olanaklıdır.

KAYNAKLAR

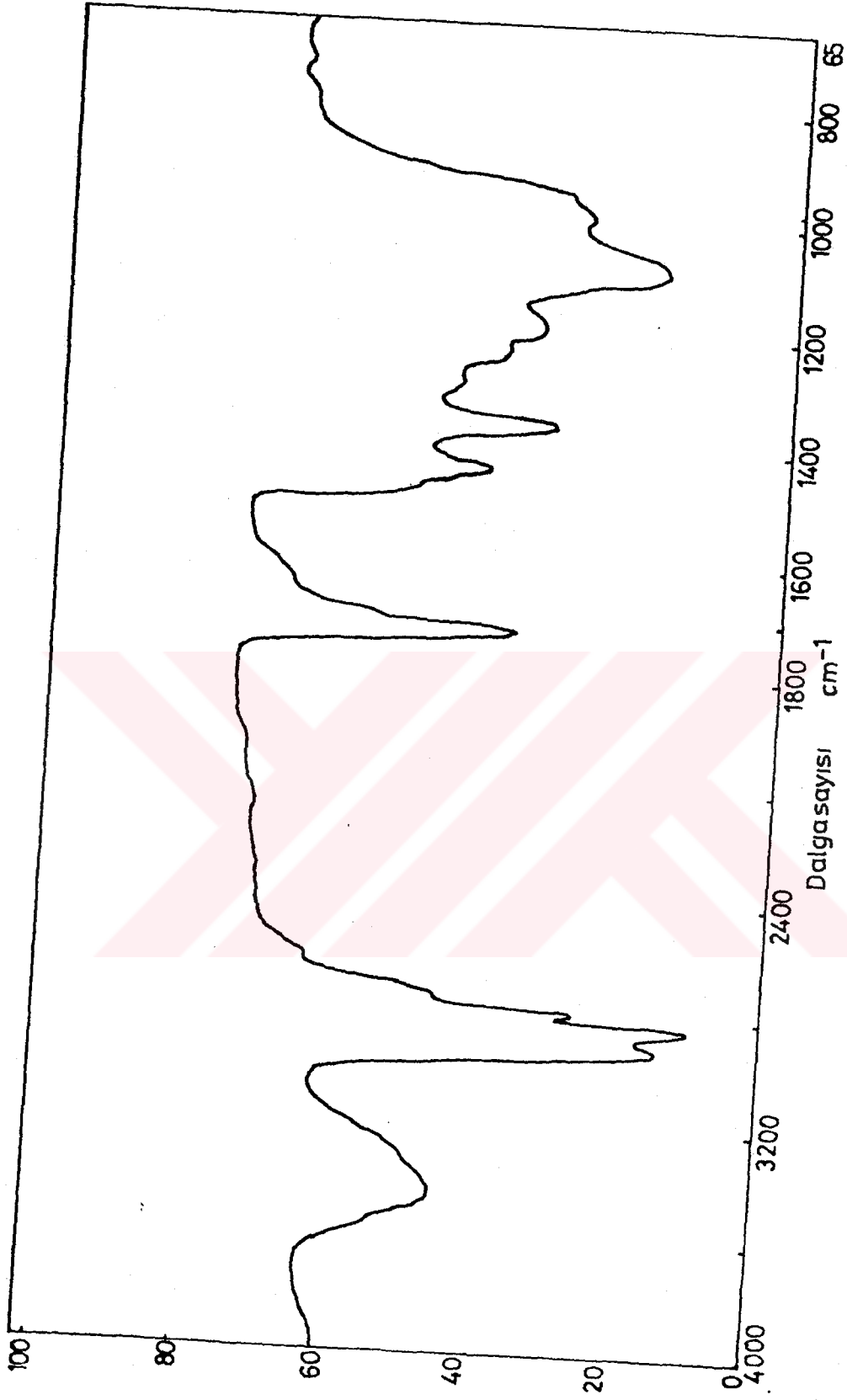
- [1] ABADIE, M.J.M., QURAHMOUNE, D., Synthesis of Block Copolymers by Transformation Reactions in Polymerization Systems, Brit. Polym. J. 19, pp. 247-254, 1987.
- [2] CAROTHERS, W.H., An Introduction to The General Theory of Condensation Polymers, J. Am. Soc. 51, pp. 2548 - 2559, 1929.
- [3] FLORY, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca New York, pp. 29-37, 1953.
- [4] COWIE, J.M., Polymer Chemistry and Physics of Modern Materials, Int. Text Book, Co. Ltd., 1973.
- [5] BAYSAL, B., Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi, s. 74, 1980.
- [6] PAPPAS, J.P., Ed, UV Curing Science and Technology, Marketing Cooperation, Norwalk, 1980.
- [7] KÜÇÜKYAVUZ, S., Doktora tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 1975.
- [8] STAUDINGER, H., Über Polymerisation, Ber. Dtsch. Chem. Ger. 53, p. 1073, 1920.
- [9] FLORY, P.J., Mechanism of Vinyl Polymerization, J. Am. Chem. Soc. 59, pp. 241-253, 1937.
- [10] MATTHEWS, F.E., STRANGE, E.H., British Patent, 24, 790, 1910.
- [11] HARRIES, C.H., Synthesis of Gutta-percha from Isoprene, Ann. Chem. 511, 45, 1911.
- [12] PEPPER, D.C., Ionic Polymerization, Quart. Reviews. 8, pp. 88-121, 1954.
- [13] PELL, A.S., PILCHER, G., Measurements of Heats of Combustion by Flame Calorimetry. III. Ethylene Oxide, Trimethyl Oxide, Tetrahydrofuran and Tetrahydropyran, Trans. Faraday. Soc. 61, pp. 71-75, 1965.
- [14] IVIN, K.J., Polymer Handbook 2nd. Ed. Brondrup. J. Immergut, E. H. New York Willey p. II-241, 1975.
- [15] MEERWEIN, H., Angew. Chem. 59, p. 168, 1947.
- [16] MEERWEIN, H., DELFS, D., MORSEHEL, H., Die Polymerisation des Tetrahydrofurans, Angew. Chem. 72, pp. 927-934, 1960.

- [17] DREYFUSS, P., DREYFUSS, M.P., Polytetrahydrofuran, Adv. Polym. Sci. 4, pp. 530-587, 1967.
- [18] FRANTA, A., REIBEL, L., LEHMANN, J., PENCZEK, S., Use of Mono- and Multifunctional Oxocarbenium Salts in The Polymerization of Tetrahydrofuran, J. Polym. Sci. Polym. Symp. 56, pp. 139-148, 1976.
- [19] DREYFUSS, P., DREYFUSS, M.P., Poly(Tetrahydrofuran), Gordon and Beach Sci. Publishers New York, 1982.
- [20] MEERWEIN, H., BATTENBERG, E., GOLD, H., PFEIL, E., WILLFANG, G., Über Tertiäre Oxoniumsalze, II, J. Prakt. Chem. 154, pp. 83-156, 1939.
- [21] BURROWS, R.C., CROWIE, B.F., Polymerization of Tetrahydrofuran, J. App. Polym. Sci. 6, p. 465, 1962.
- [22] FARTHING, A.C., REYNOLDS, R.J., Synthesis and Properties of a Polyether, Poly-3, 3-bis(chloromethyl)-1-Oxobutane, J. Polym. Sci. 12, pp. 503-507, 1954.
- [23] BAWN, C.E., BELL, R.M., FITZSIMMONDS, C., LEDWITH, A., Monomer-Polymer Equilibrium and Ceiling Temperature for Tetrahydrofuran Polymerization, 6, p. 661, 1965.
- [24] OLAH, G.A., KUHN, S.J., TOLGEYSI, W.S., BAKER, E.B., Stable Carbenium Ions. II. Oxocarbenium (acylium) Tetrafluoroborates, Hexafluorophosphates, Hexafluoroantimonates and Hexafluoroarsenates Structure and Chemical Reactivities of Acylfluoride : Lewis Acidfluoride Complexes, J. Am. Chem. Soc. 84, pp. 2733-2740, 1962.
- [25] PENCZEK, S., KUBISA, P., MATYJASZEWSKI, K., Cationic Ring Opening Polymerization of Heterocyclic Monomers, Adv. Polym. Sci. 37, pp. 1-150, 1980.
- [26] DAINTON, F.S., IVIN, K., Changes of Entropy and Heat Content During Polymerization, Trans. Faraday. Soc. 46, pp. 331-348, 1950.
- [27] SZWARC, M., Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Process, New York Willey Interscience. pp. 1-20, 1980.
- [28] RICHARDS, D.H., KINGSTON, S.B., SOUEL, T., Block Copolymers Synthesis : 2. Reaction of Living poly(α -methylstyrene) with Living Polytetrahydrofuran, Polymer. 19, pp. 806-810, 1978.
- [29] RICHARDS, D.H., THOMPSON, D., Initiation of Cationic Polymerization Using p-Methylbenzylbromide, Polymer. 20, pp.

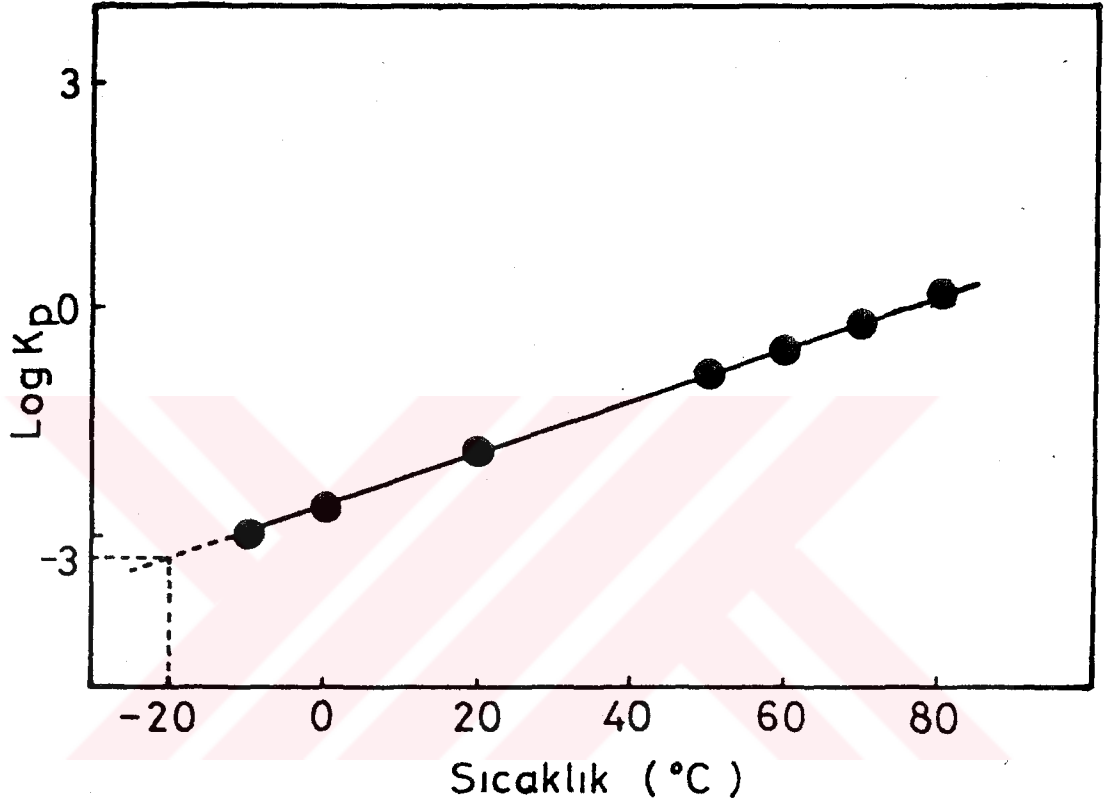
1439-1440, 1979.

- [30] NICOLOVA-NANKOVA, Z., PALACIN, F., RAVIOLA, F., REISS, G.,
Eur. Polym. J. 11, p. 301, 1975.
- [31] YAĞCI, Y., Block Copolymers by Combination of Cationic and
Radical Routes : 1 A. New Difunctional Azo-Oxocarben-
ium Initiator for Cationic Polymerization, Polymer.
(Commun.), 26, pp. 7-8, 1985.
- [32] YAĞCI, Y., Block Copolymers by Combination of Cationic and
Radical Router : 2. Use of Polymers With Acylchloride
Therminal Groups in Oxocarbenium Polymerization,
Polymer. (Commun.), 27, pp. 21-22, 1986.
- [33] RICHARDS, D.H., Catalyst System in Anionic Copolymerization,
British. Polym. J. 12, pp. 89-94, 1980.
- [34] ABADIE, M.J.M., SCHUE, F., SOUEL, T., HARTLEY, D.B., RICHARDS,
D.H., Block Copolymerization by a Cation to Anion
Transformation Process : 1. Reaction of Butyl Lithium
with Polytetrahydrofuran Possessing Terminal Styryl
Groups, Polymer. 23, pp. 445-451, 1982.
- [35] URANECK, C.A., HSIEH, H.L., BUCK, O.G., Telechelic Polymers, J.
Polym. Sci. 46, pp. 535-539, 1960.
- [36] WEBER, L., Functionalization of Living Polymers Results and
Problems, Makromol. Chem. Macromol. Symp. 3, pp.
317-329, 1986.
- [37] KENNEDY, J.P., New Polymers and Polymer Derivatives by Cationic
Techniques Combination of Controlled Elementary Steps,
Makromol. Chem. Suppl. 7, pp. 171-199, 1984.
- [38] SIMIONESCU, CR.I., COMANITA, E., PASTRAVANU, M., DUMITRU, S.,
Progress in The Field of Bi-and Polyfunctional Free
Radical Polymerization Initiators, Eur. Polym. J.
12, pp. 1-109, 1986.
- [39] SIMIONESCU, CR.I., SIK, K.M., COMANITA, E., DUMITRU, S., Bifunc-
tional Initiators-V. Synthesis and Characterization
4.4'-Azo bis(cyanovaleryl) bis (m.Chlorobenzoyl) dipe-
roxide, Eur. Polym. J. 20, pp. 467-470, 1984.
- [40] BRAUN, D., CHERDRON, H., KERN, W., Techniques of Polymer
Synthesis and Characterization Willey Interscience,
p. 66, 1972.
- [41] SCHULZ, G.V., BLASCHKE, F., The Kinetics of Ring Opening
Polymerization XII. Explosive Polymerization
Reactions, J. Prakt. Chem. 1 8, p. 130, 1941.
- [42] ECKSTEIN, Y., LEE, D.P., QUIRK, R.P., DREYFUSS, P., Methods for
The Determination of The Number of Polytetrahydrofuran
Branches in Neoprene-g-Polytetrahydrofuran, J. Polym.
Sci. Polym. Chem. Ed. 18, pp. 2021-2031, 1980.

- [43] SMETS, G.J., DOI, T., New Trends in The Photochemistry of Polymers Ed. ALLEN, N.S., RABEK, J.F., Elsevier Applied Science, Ltd. p. 125, 1985.
- [44] LEHMANN, J., REIBEL, L., FRANTA, E., DOBROGOSZCE, W., PENCZEK, S., IUPAC, 1st. Int. Symp. On Polymerization of Heterocycles, Warsaw-Jablanna Poland. Prepr. p. 141, 1975.
- [45] JENKINS, A.D. LEDWITH, A., Reactivity Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, John Willey, p. 268, 1974.
- [46] DREYFUSS, M.P., DREYFUSS, P., p-Chlorophenyldiazoniumhexafluorophosphate as a Catalyst in the Polymerization of Tetrahydrofuran and other Cyclic Ethers, J. Polym. Sci. Part A-1, 4, pp. 2179-2200, 1966.
- [47] CROUCHER, T.G., WETTON, R.E., Synthesis of Narrow Distribution Polytetrahydrofuran, Polymer. 17, pp. 205-211, 1976.
- [48] DFSTEAD, E.A., The Polymerization of Tetrahydrofuran, Polym. Prepr. 6, pp. 674-683, 1965.
- [49] KENNEDY, J.P., özel görüşme 23.05.1988.
- [50] SEAGUSA, T., MATSUMOTO, S., Determination of Concentration of Propagating Species in Cationic Polymerization of Tetrahydrofuran, J. Polym. Sci. Part A-1, 6, pp. 1559-1565, 1968.
- [51] BUYLE, A.M., MATYJASZESWKI, K., PENCZEK, S., Kinetics and Thermodynamics of Interconversion of Macroester and Macroion Pairs in the Cationic Polymerization of Tetrahydrofuran, Macromolecules, 10, pp. 269-274, 1977.



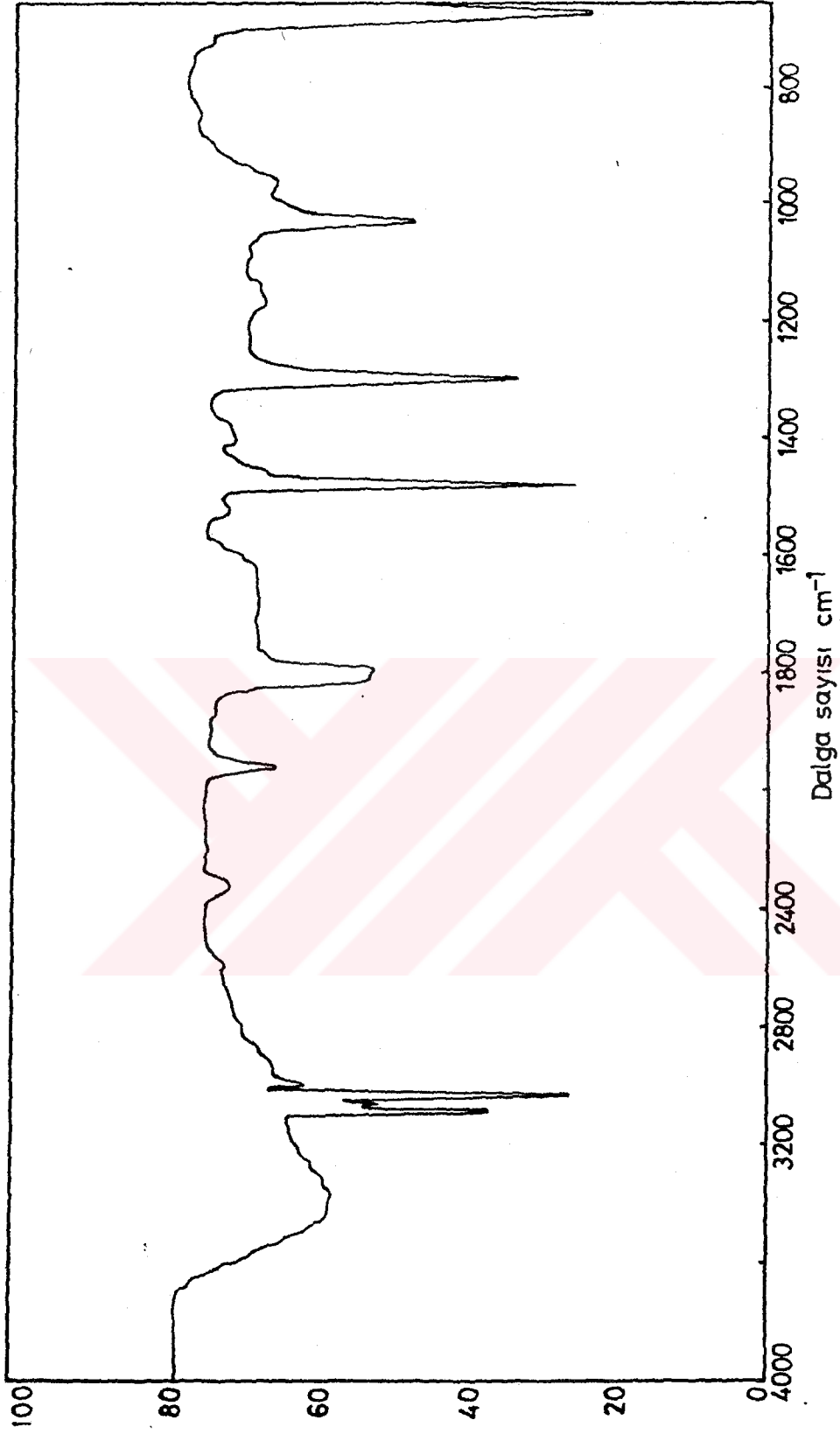
Şekil Ek A-1. PTHF'in Infrared Spektrumu.



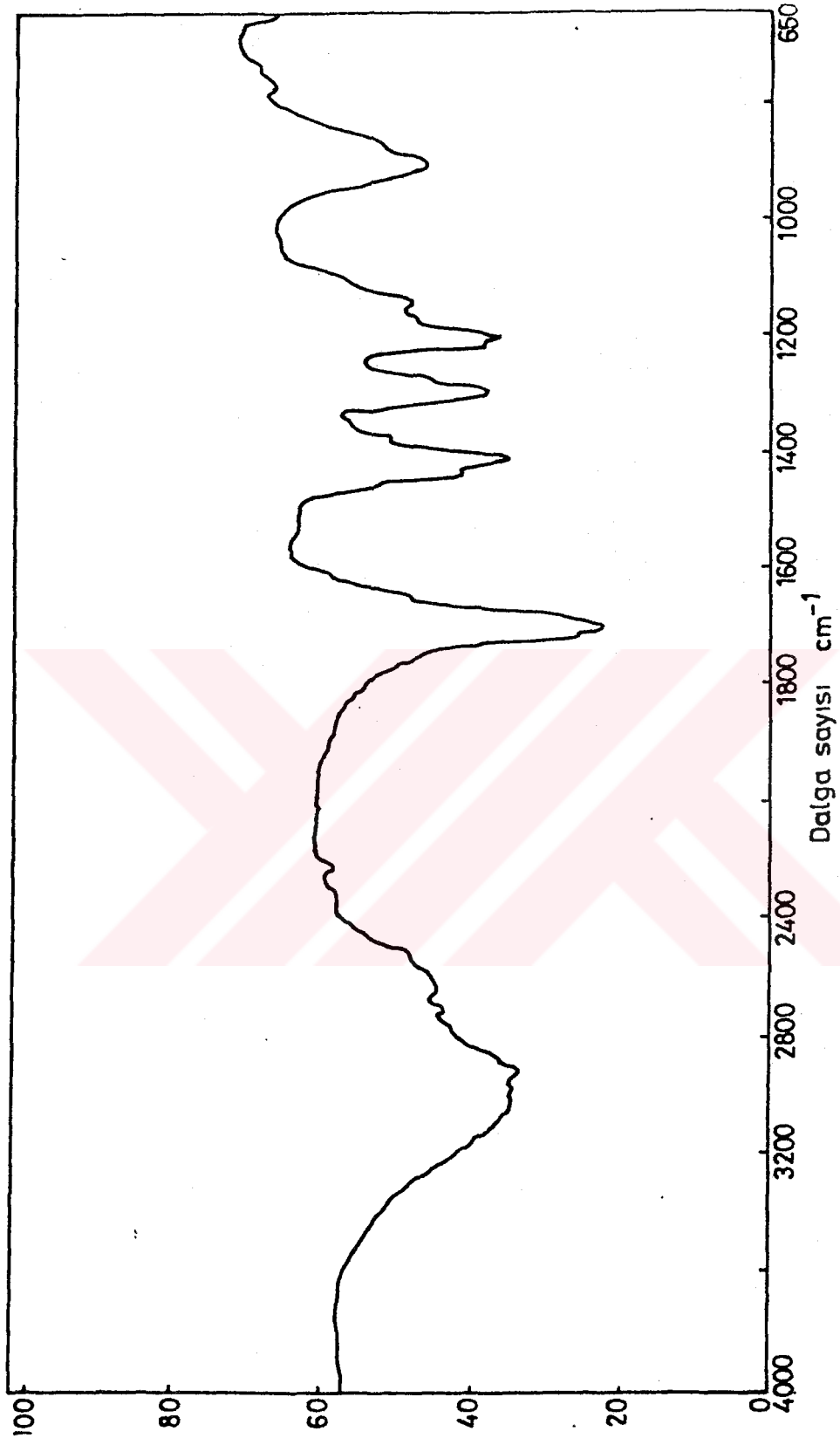
Şekil Ek A-2. THF'in Katyonik Polimerizasyonunda Hız Sabitlerinin Sıcaklık İle Logaritmik Değişimi. Kaynak [47 , 48]' den Alınmıştır.

Tablo Ek A-3. THF'in Değişik Başlatıcılar İle Gerçekleştirilmiş Kationik Polimerizasyonunun Aktivasyon Enerjisi, Entalpi ve Entropi Değerleri.

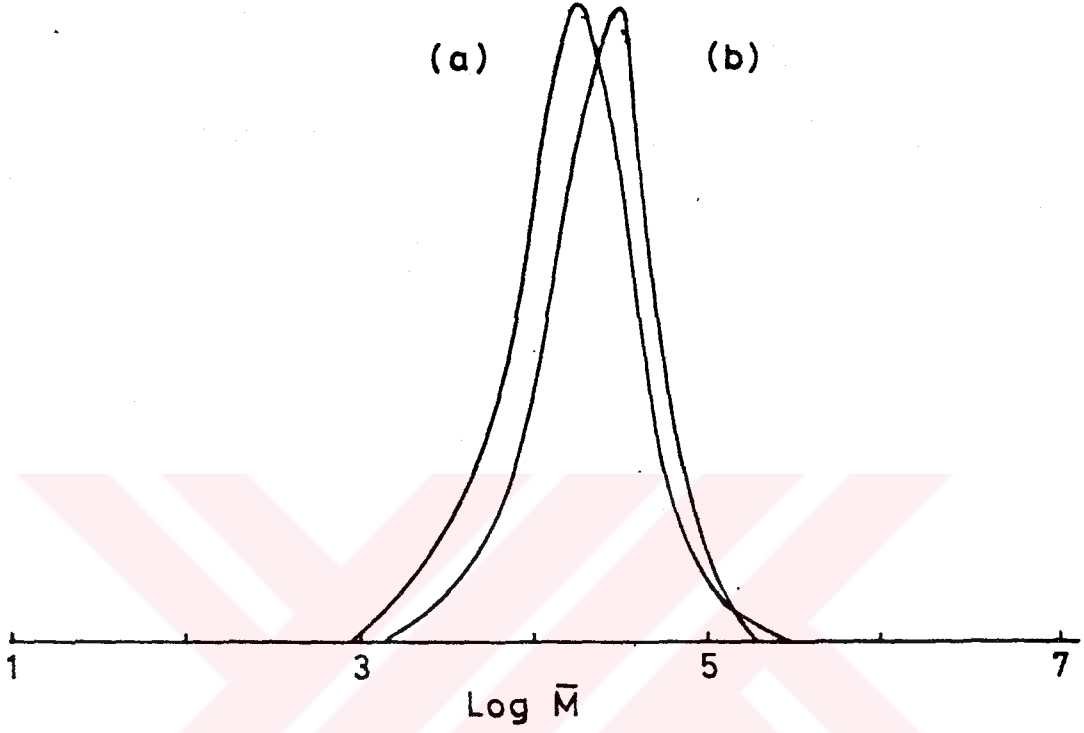
Başlatıcı	Çözücü	E_a kJ.mol ⁻¹	ΔH_p kJ.mol ⁻¹	ΔS_p^\ddagger kJ.mol ⁻¹ derece ⁻¹	Kaynak
<chem>Cl-C6H4-N=N-PF6</chem>	THF	-	-19.1	-74.40	[46]
<chem>CF3SO3-</chem>	CCl ₄	-	-25.1	-104.6	[51]
<chem>CF3SO3-</chem>	CH ₂ Cl ₂	-	-23.4	-82.4	[51]
<chem>SbF6+</chem> <chem>O=C-R-C#O+</chem> <chem>SbF6-</chem>	THF	57.6	-24	-86.7	Bu çalışma
<chem>BF4+</chem> <chem>O=C-R-C#O+</chem> <chem>BF4-</chem>	THF	65	-29.7	-81.2	Bu çalışma
<chem>Cl-C6H4-N=N-PF6</chem>	THF	51.3	-	-	[47]



Şekil Ek A-4. 4.4'-Azobis(sianopentanoniklarür)'ün I.R. Spektumu



Şekil Ek A-5. 4-4'. Azobis(siyanopentanoikasit)'in I.R. Spektumu.



Şekil Ek A-6. THF'in Katyonik Polimerizasyonunda Molekül Ağırlığı'nın Gümüş Tuzuna Bağlı Olarak Değişimi. a) AgSbF_6 , b) AgBF_4 . Diğer Koşullar Aynı.

ÖZGEÇMİŞ

Gürkan HIZAL, 1957 yılında İstanbul'da doğdu. Orta öğrenimini Hüseyin Rahmi Gürpınar Lisesinde tamamladı. 1975 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Fakültesini 1981 yılında iyi derece ile bitirerek kimya mühendisi ünvanını aldı. 1984 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Ana Bilim Dalı kimya programında "Epoksi türü monomerlerin katyonik polimerleşmesi" konulu tez çalışmasıyla yüksek lisans eğitimini pekiyi derece ile tamamladı. 1981-1984 yılları arasında aynı üniversitenin Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalında kimya mühendisi olarak görev aldı. Ekim 1985 - Ekim 1986 tarihleri arasında Unesco bursiyeri olarak Japonya'da "Tokyo Institute of Technology" 'de "Ziegler-Natta" polimerizasyonu üzerine araştırma yaptı.

1984 yılından beri organik kimya ana bilim dalında araştırma görevlisi olarak çalışmakta olup, yurt dışında yayınlanmış üç makalesi vardır. Evli ve bir çocuk babasıdır.