

ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PİRAZABOL MERKEZLİ İKİ KOLLU POLİMETİLMETAKRİLAT'IN  
HAZIRLANMASI VE TERMAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

HANDAN AYAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADYAMAN

2011

Her hakkı saklıdır

Yrd.Doç.Dr. Adnan KURT ve Doç.Dr. Ahmet GÜLTEK (ikinci danışman) danışmanlığında, Handan AYZA tarafından hazırlanan bu çalışma 23/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

*İmza:*

Üye: Yrd. Doç. Dr. Adnan KURT

*İmza:*

Üye: Yrd. Doç. Dr. Gamze BARIM

*İmza:*

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Doç. Dr. Mustafa ÖZDEN

Enstitü Müdür

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### PİRAZABOL MERKEZLİ İKİ KOLLU POLİMETİLMETAKRİLAT'IN HAZIRLANMASI VE TERMAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Handan AYZ

Adıyaman Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2011, 54 sayfa

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Adnan KURT

Bu çalışmada öncelikle, atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla, 2,6-dibromo pirazabol başlatıcısı varlığında CuBr/2,2'-bipiridin katalist sistemi ile katalizlenen metil metakrilatın 100 °C'de farklı sürelerde sonlandırılan bir seri iki kollu polimerleri sentezlendi. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı GPC tekniği ile kaydedilerek polimerizasyon kinetiği araştırıldı. Pirazabol merkezli polimerin camsı geçiş sıcaklığı farklı ısıtma hızlarında DSC tekniği ile belirlendi. Isıtma hızı 5 °C/dak'dan 25 °C/dak'ya değiştiğinde, polimerin camsı geçiş sıcaklığı 149 °C'den 110 °C'ye azaldı. TGA metodu kullanılarak 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarında termal bozunmaları araştırıldı. Polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarından sırasıyla 120,98 kJ/mol ve 112.53 kJ/mol olarak hesaplandı. Elde edilen veriler ışığında polimerin termal bozunma mekanizması Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz Metzger kinetik metotları ile aydınlatıldı.

**Anahtar kelimeler:** Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu(ATRP), termogravimetrik analiz, aktivasyon enerjisi, termal bozunma kinetiği

## ABSTRACT

MS Thesis

### PREPARATION OF PYRAZABOLE CENTERED TWO ARMED POLY(METHYLMETHACRYLATE) AND INVESTIGATION OF IT'S THERMAL BEHAVIOR

Handan AYAZ

Adiyaman University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2011, 54 pages

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Adnan KURT

In this study, a series of two armed polymers of methyl methacrylate has been synthesized by atom transfer radical polymerization(ATRP) method using 2,6-dibromopyrazabole as initiator and CuBr/2,2'bipyridine as catalyst system at 100 °C ended different times. Average number molecular weight and molecular weight distribution of polymer series were recorded with GPC technique and thus polymerization kinetic was investigated. The glass transition temperature of polymer centered pyrazabole was determined by DSC technique at different heating rates. When the heating rate was changed from 5 °C/min to 25 °C/min, the glass transition temperatures decreased from 149 °C to 110 °C. Thermal decomposition of polymer was investigated by TGA method at the heating rates of 5, 10, 15, 20 and 25 °C/min. Decomposition activation energies of polymers were found to be 120,98 kJ/mol and 112.53 kJ/mol by the Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger methods, respectively. Thermal degradation mechanism of polymer was determined with the Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen and Horowitz Metzger kinetic methods using experimental data.

**Keywords:** Atom Transfer Radical Polymerization(ATRP), thermogravimetric analysis, activation energy, thermal degradation kinetics

## **TEŞEKKÜR**

Bu araŐtırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde bilgi ve hoŐgörülerinden yararlandığım hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Adnan KURT ve Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK'e saygı ve Őükranlarımı sunarım. Doç. Dr. Murat KOCA başta olmak üzere tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca benden destek, hoŐgörü ve ilgilerini esirgemeyen anneme, babama, kardeşlerime ve eşim Eyyüp BARUT' a teşekkürlerimi sunarım.

Handan AYZ

## İÇİNDEKİLER

|  | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| ÖZET   | i               |
| ABSTRACT   | ii              |
| TEŞEKKÜR   | iii             |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ   | vi              |
| ŞEKİLLER DİZİNİ  | vii             |
| TABLolar DİZİNİ  | ix              |
| 1. GİRİŞ   | 1               |
| 1.1. Polimerizasyon Yöntemleri   | 3               |
| 1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu                                    | 3               |
| 1.1.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyon                                 | 3               |
| 1.1.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu                                 | 4               |
| 1.1.4. İyonik Katılma Polimerizasyonu                                  | 4               |
| 1.1.5. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu                               | 5               |
| 1.1.6. Nikroksit Ortamlı Radikal Polimerizasyonu (NMP)                 | 7               |
| 1.1.7. Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) | 8               |
| 1.1.8. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)                    | 9               |
| 1.1.8.1. ATRP’de Kullanılan Monomerler                                 | 13              |
| 1.1.8.2. ATRP’de Kullanılan Ligantlar                                  | 14              |
| 1.1.8.3. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar                               | 15              |
| 1.1.8.4. ATRP’de Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi                          | 17              |
| 1.1.8.5. ATRP’de Çözücü Etkisi   | 17              |
| 1.2. Termal Analiz Yöntemleri  | 18              |
| 1.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)                                   | 18              |
| 1.2.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)                                | 19              |
| 1.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)                         | 19              |
| 1.3. Termal Bozunma Kinetiği   | 20              |
| 2. MATERYAL ve YÖNTEM  | 25              |
| 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler                                      | 25              |

|   |    |
|---|----|
| 2.2. Kullanılan Cihazlar  | 25 |
| 2.3. ATRP Metodu İle Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilatın Hazırlanması              | 26 |
| 3. ARAŞTIRMA BULGULARI  | 28 |
| 3.1. ATRP Metodu İle Hazırlanan Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilat Karakterizasyonu | 28 |
| 3.2. Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilatın ATRP Kinetiğinin GPC Ölçümleri            | 30 |
| 3.3. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri   | 32 |
| 3.3.1. Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilatın DSC Ölçümleri                           | 32 |
| 3.3.2. Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilatın TGA Ölçümleri                           | 33 |
| 3.3.3. Termal Bozunma Kinetiği Ölçümleri  | 34 |
| 4. TARTIŞMA ve SONUÇ  | 45 |
| KAYNAKLAR   | 50 |
| ÖZGEÇMİŞ  | 54 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

NMP : Nitroksit ortamlı radikal polimerizasyon

RAFT : Tersinir katılma- bölünme zincir transfer polimerizasyonu

ATRP : Atomik transfer radikal polimerizasyonu

ATRA: Atom transfer katılma reaksiyonu

$K_d$  : Denge sabiti

$k_a$  : Aktivasyon hız sabiti

$k_{da}$  : Deaktivasyon hız sabiti

DP : Polimerizasyon derecesi

$T_g$  : Camı geçiş sıcaklığı

$T_e$  : Erime sıcaklığı

$M_n$  : Sayıca ortalama molekül ağırlığı

$E_a$  : Aktivasyon enerjisi

R : İdeal gaz sabiti

T : Sıcaklık

TGA : Termogravimetrik analiz

DTA : Diferansiyel termal analiz

DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetri

NMR : Nükleer manyetik rezonans

FTIR : Fourier transform infrared spektrofotometrisi



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Şekil 1.1. Kristallenebilir polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri  | 2               |
| Şekil 1.2. Kontrollü radikal polimerizasyonu genel mekanizması  | 5               |
| Şekil 1.3. Nikroksit ortamlı radikal polimerizasyon mekanizması   | 8               |
| Şekil 1.4. RAFT polimerizasyonunun genel mekanizması  | 9               |
| Şekil 1.5. ATRP'nin topolojik ve fonksiyonalite açısından gösterimi   | 10              |
| Şekil 1.6. ATRP mekanizması   | 11              |
| Şekil 1.7. ATRP'de kullanılan bazı monomerler   | 13              |
| Şekil 1.8. ATRP'de kullanılan bazı ligandlar  | 15              |
| Şekil 1.9. ATRP de kullanılan bazı başlatıcılar   | 16              |
| Şekil 2.1. ATRP ile pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın hazırlanması                                 | 27              |
| Şekil 3.1 Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat serisinin FTIR spektrumları                              | 28              |
| Şekil 3.2. Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat polimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                | 29              |
| Şekil 3.3. Farklı sürelerde sonlandırılan pirazabol merkezli PMMA' ın GPC sinyalleri                                | 30              |
| Şekil 3.4. Sayıca ortalama molekül ağırlığının (M <sub>n</sub> ) zamana karşı değişimi                              | 31              |
| Şekil.3.5. Polidispersitelerin zamana karşı değişimi  | 31              |
| Şekil 3.6. PMMA <sub>240</sub> polimerinin farklı ısıtma hızlarında DSC termogramları                               | 32              |
| Şekil 3.7. Poli-pirazabol-metilmetakrilat-240 dk farklı sıcaklıklarda TGA Spektrumları                              | 33              |
| Şekil 3.8. Flynn Wall Ozawa metoduna göre farklı bozunma yüzdeliklerindeki $\log\beta 1000/T$ eğrileri              | 35              |
| Şekil3.9. Kissinger Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında elde edilen $\ln(\beta/T_{max}^2)$ $1000/T_{max}$ eğrisi | 35              |
| Şekil 3.10. Coats Redfern metoduna göre D <sub>n</sub> mekanizma eğrileri   | 37              |
| Şekil 3.11. Tang metoduna göre D <sub>n</sub> mekanizma eğrileri  | 37              |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 3.12. Madhusudanan metoduna göre Dn mekanizma eğrileri     | 38 |
| Şekil 3.13. Van Krevelen metoduna göre Dn mekanizma eğrileri     | 38 |
| Şekil 3.14. Horowith Metzger metoduna göre Dn mekanizma eğrileri | 39 |

## TABLolar DİZİNİ

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Tablo 1.1. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları           | 24              |
| Tablo 2.1. Pirazabol merkezli polimetilmetakrilatın hazırlanması için ATRP şartları                                 | 27              |
| Tablo 3.1. Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat serisinin FTIR spektrumları değerlendirmesi             | 28              |
| Tablo 3.2. Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat serisinin $^1\text{H-NMR}$ değerlendirmesi              | 29              |
| Tablo 3.3. Farklı sürelerde sonlandırılan pirazabol merkezli PMMA' ın GPC verileri                                  | 30              |
| Tablo 3.4. PMMA <sub>240</sub> polimerinin farklı ısıtma hızlarında DSC verileri                                    | 32              |
| Tablo 3.5. PMMA <sub>240</sub> polimerinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışı                              | 34              |
| Tablo 3.6. Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri                | 34              |
| Tablo 3.7. Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 5 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri   | 40              |
| Tablo 3.8. Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 10 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri  | 41              |
| Tablo 3.9. Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 15 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri  | 42              |
| Tablo 3.10. Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 20 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri | 43              |
| Tablo 3.11. Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 25 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri | 44              |

## 1. GİRİŞ

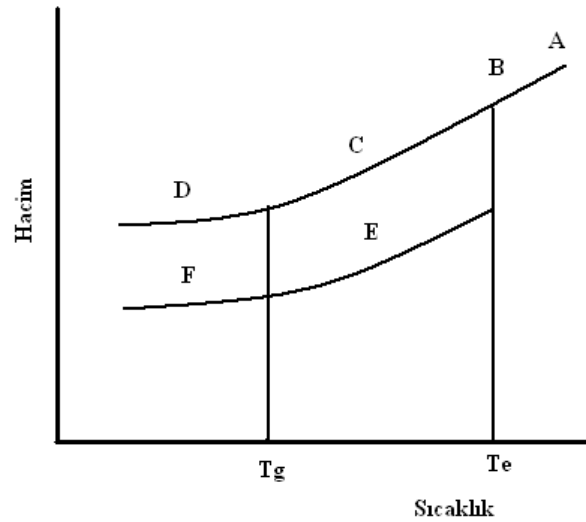
Polimerler, büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kovalent bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Polimerler ise çok sayıda aynı ya da farklı atomik grupların kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturduğu makromoleküllerdir. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly-* ve tanecik, küçük parça anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türemiştir. Monomer molekülleri, polimerizasyon tepkimeleriyle polimer molekülüne dönüşebilirler. Bir polimerde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir.

Polimer zincirlerinin üç boyutlu şekilleri ve zincirlerde bulunan atomların ya da grupların zincir boyunca diziliş biçimleri polimer özelliklerini etkiler. Homopolimerlerin; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılarının yinelenen birimleri aynı kimyasal yapı ile gösterilir. Örneğin; dallanmanın az olduğu doğrusal zincirlerden oluşan polietilenin yoğunluğu ve kristalliği dallanmış polietilenden daha yüksektir. Konformasyon, polimer zincir özelliklerini fazla etkilemez. Ancak, polimerlerde yapı izomerliği ve zincir şekli izomerliği polimerlerin özelliklerini etkileyen faktörlerdir. Polimerlerin kristalliğini, erime noktalarını, sertliğini ve esnekliğini etkiler.

Polimer zincirleri, polimer örgüsü içinde düzenli bir şekilde istiflenerek kristal yapıda bölgeler oluşturabilmektedir. Genellikle, yinelenen birimleri küçük ve özdeş olan zincirler bir kristal örgüsüne girebilir. Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları kristal, yarı kristal ya da amorf olmasıyla ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılmandır. Camı geçiş sıcaklığında ( $T_g$ ) yumuşayarak kauçuk özellik gösterirler. Yarı - kristal polimerlerde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu tarz polimerler, geçiş sıcaklığı altında amorf polimerler gibi kırılğan özellik sergilerler. Erime sıcaklığında ( $T_e$ ) polimer zincirlerin kristal yapıları kırılarak viskoz sıvı şeklinde erirler. Tam kristal polimerler ise serttirler, camı geçiş göstermezler, ancak belirli bir erime sıcaklığına ulaşıldığında erirler.

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme (wriggling) evinimleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda kristallenme

ya da camsılaşıma ile katılaşılabılır. Polimerik bir malzemenin ne tür pratik uygulamaya sahip olduğu erime sıcaklığı ( $T_e$ ) ya da camsı geçiş sıcaklığı( $T_g$ ) ile belirlenir. Camsı geçiş sıcaklığında serbest hacim % 2,5 değerine ulaşımtır. Diğer bir ifadeyle polimerlerin % 2,5 serbest hacme ulaşıtkları sıcaklık  $T_g$  değerlerini verir (Pişkin 1987). Erimiş halde bulunan sıcak bir polimer soğutulursa,  $T_e$  sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve genellikle biraz amorf içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Organik polimer hızla soğutulursa, polimerin çoğu kristallenmeksizin  $T_e$  sıcaklığının altına inilebilir. Bu durumda termodinamik bakımdan yarı kararlı (metastable) aşırı soğumuş, amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin dönüp bükölme evinimleri sürdürölüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha düşürölürse, moleküllerin evinimleri gitgide yavaşlar ve camsı geçiş sıcaklığının( $T_g$ ) altında durur. Polimer bu durumda sert, kırılğan, camsı bir katı durumunu alır. Bir polimer örneğinin  $T_e$  ve  $T_g$  ya da bunlardan sadece birini göstermesi polimerin morfolojisine bağlıdır. Bu özellik Şekil 1.1’de gösterilmiştir. A sıvı bölgesi, B bir miktar esneklik gösteren sıvı, C kauçuksu bölge, D camsı bölge, E kauçuk, F camsı bir matris içindeki kristalleri ifade etmektedir.



Şekil 1.1. Kristallenebilir polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri

Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kriterdir. Molekül ağırlığı 5000 - 10000 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemelerin yapısında

kullanılmaz, mekanik kuvvet belirtileri yoktur. Bu büyüklüklerin üzerinde mekanik kuvvet hızla artar. Ancak çok yüksek molekül ağırlığında mekanik kuvvetinde fazla değişme olmaz. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Molekül ağırlığı sayı ortalaması ( $M_n$ ), donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif yöntemler, uç grup analizleri ve sedimentasyon hızı ölçülmesi gibi yöntemlerle elde edilir.

## **1.1. Polimerizasyon Yöntemleri**

### **1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu**

Kondenzasyon polimerleri -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak makromoleküller oluştururlar. Ayrılan küçük molekül genellikle H<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> dir. Kondenzasyon polimerizasyonu ile polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalardan art arda ilerlemesiyle polimer zincirleri oluşur (polikondenzasyon). Polikondenzasyon polimerizasyonları basamaklı polimerizasyon olarak da adlandırılır. Çünkü bu polimerizasyonda monomerler birleşerek dimerler, dimerler monomerle birleşerek trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Böylece polimerin molekül ağırlığı yavaş yavaş artar.

### **1.1.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyon**

Bu polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu gerçekleştirilir. Polimer zinciri çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ulaşır.

### 1.1.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Başlama basamağında monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. İnorganik veya organik peroksitler ve diazo bileşikler veya redoks başlatıcılar kullanılır. Çoğalma basamağında monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür. Sonlanma basamağı büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü hale geçtiği basamaktır. Radikal polimerizasyonunda orantısız veya birleşmeyle iki şekilde sonlanma gerçekleşebilir.

### 1.1.4. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik katılma polimerizasyonu, zincir büyümesinden artı ya da eksi yüklü aktif merkezlerin olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler. İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu; artı ise katyonik katılma polimerizasyonu adını alır.

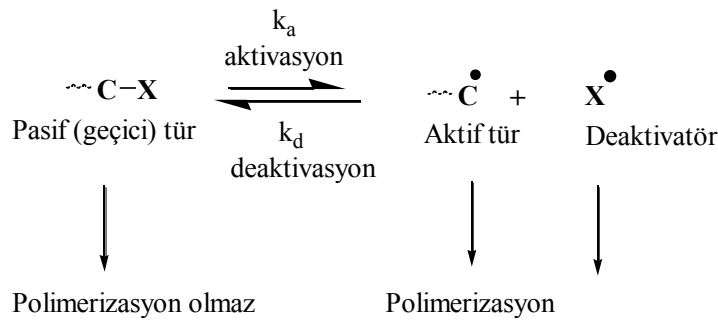
Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon genelde *karbanyonlar* üzerinden ilerler. Anyonik polimerizasyonu başlatmak üzere bazik başlatıcılar kullanılır. Anyonik polimerizasyonun başlaması iki ayrı mekanizma izler. Bunlar başlatıcının eksi yüklü parçasının karbanyon verecek şekilde monomere katılması ve başlatıcıdan monomere doğrudan elektron aktarımıdır. Büyüme basamağında monomer molekülleri ard arda zincir ucundaki iyon çifti arasına yerleşir. Anyonik polimerizasyonda sonlanma basamağı gözlenmez, büyüme adımları ortamdaki monomer molekülleri tükeninceye kadar sürer. Sonlanmaya; karbondioksit, su, alkol gibi dışarıdan ortama katılan maddeler ya da sistemde bulunabilecek safsızlıklara neden olur. Akrilamit, metakrilamit, etil akrilat, viniliden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler.

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyonlardır. Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve lewis

asitleriyle başlatılabilir. Monomer moleküllerinin ard arda kation-anyon bağı arasına yerleştiği adım büyüme basamağıdır. Büyüme hızı ve başlama hızı monomerdeki –R grubunun yapısına yakından bağlıdır. Zincir transfer tepkimeleriyle polimer zincirleri aktifliklerini yitirir ve sonlanırlar. Stiren, N-vinilkarbazol, α-metilstiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşir.

### 1.1.5. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Kontrollü radikal polimerizasyonu, kontrollü yaşayan polimerizasyon olarak da adlandırılır. (Breland 2007) Yaşayan polimerizasyon zincir transferi ve sonlanma basamakları olmadan ilerleme gösteren zincir polimerizasyonudur. Kontrollü radikal polimerizasyonu ilk olarak 1969 da *Borsig* ve arkadaşları tarafından rapor edildi. Metil metakrilat monomeri üzerine diaril ve triaril ester grupları kullandılar ve polimerizasyon sırasında blok kopolimer oluşumunun yapısını ve molekül ağırlığındaki artış değişimini incelediler (Kwark 2002, Vogl ve ark. 1990). Mekanizma, büyüyen aktif türler (ucunda aktif bir radikal bulunan büyüyen polimer zinciri) ile pasif (geçici) türler arasındaki denge üzerine kuruludur. Daha sonra büyüyen zincir bir deaktivatör ile reaksiyona girerek deaktive olur (Şekil 1.2). Bu reaksiyonlar kontrollü radikal polimerizasyonları olarak ya da yaşayan polimerizasyonların özelliğine zıt olarak kaçınılmaz sonlanma reaksiyonlarına rağmen kontrollü/yaşayan polimerizasyon reaksiyonları olarak adlandırılır.



Şekil 1.2. Kontrollü radikal polimerizasyonu genel mekanizması



Kontrollü radikal polimerizasyonlarında, başlama adımı çoğalma adımına göre çok hızlı olmak zorundadır. Çünkü bu durumda radikaller aynı anda oluşurlar ve böylelikle polimer zincirlerinin oluşması ve büyümesi eş zamanlı olur. Aktif ve deaktif türler arasındaki dengeden dolayı radikallerin derişimi polimerlerizasyon süresince düşer ve bundan dolayı çoğalma adımı yavaşlar. Böylece, sonlanma ve transfer reaksiyonları azalır. Dengeye ulaşmıca kadar reaksiyon deaktivasyon hız basamağı yönünde kayar ve reaksiyon daha kontrollü olur. Her polimer zinciri aktivasyon/deaktivasyon dinamik dengesinin tekrarlandığı sürece büyür. Her bir aktivasyon/deaktivasyon çevrimi arasındaki süre genel olarak 0,1-10 ms arasındadır (Matyjaszewski 1998, Matyjaszewski ve ark. 1997, Davis ve ark. 2002).

Geleneksel serbest radikal polimerizasyonu yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan en önemli ticari polimerizasyon yöntemidir. Çünkü ılımlı reaksiyon şartları altında birçok vinil monomerine uygulanabilir, oksijen ve suyun varlığından çok fazla olumsuz etkilenmez. -80 °C ile 250 °C gibi çok geniş bir sıcaklık aralığında çalışılabilme olanağı taşımaktadır (Madruga 2002, Coessens ve ark. 2001).

Geleneksel radikal sistemleri ile molekül ağırlığı, heterojenlik, uç grup fonksiyonelliği ve zincir yapısı gibi bazı önemli özelliklerin kontrolü çok zordur. Önceden belirlenmiş belli yapısal parametrelere sahip iyi-tanımlanmış polimerler iyonik yaşayan polimerizasyon yöntemleriyle elde edilebilir. Fakat iyonik yaşayan polimerizasyon yöntemleri daha hassas reaksiyon şartları gerektirir ve ancak belli monomerlere uygulanabilir. Kontrollü radikal polimerizasyon yönteminin en önemli avantajı, molekül ağırlığının birim yapısının, bileşiminin ve fonksiyonelliğinin kontrol edilebildiği yeni materyaller sentezlenebilmesidir. Dezavantaj olabilecek yanı ise heterojen sistem olmasından dolayı elde edilen polimerin saflaştırılması için işlem karmaşası ve reaktiflerin fiyatı ile ilgilidir (Kamigato 2001, Hawker ve ark. 2001, Pyun ve ark. 2001, Otsu ve ark. 2000). Kontrollü radikal polimerizasyonunda,

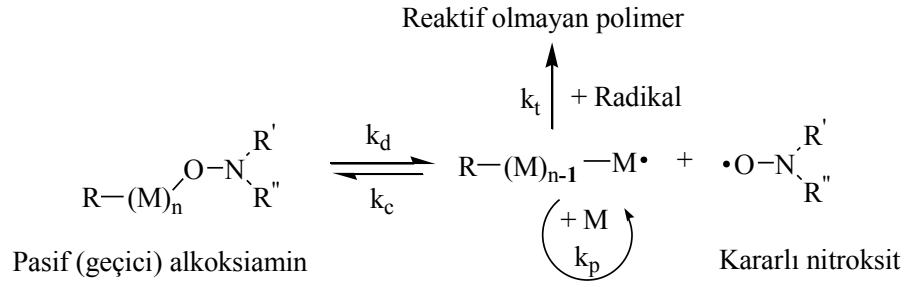
- Molekül ağırlığı (zincir uzunluğu ve polidispersitesi)
- Zincir yapısı (blok, dallanmış.)
- Fonksiyonalite
- İşlevsellik gibi birçok özellik kolaylıkla kontrol edilebilir (Wang ve ark. 1995, Kato ve ark. 1995).

Son yıllarda yeni kontrollü radikal polimerizasyon metotlarının anlaşılmasında ve gelişiminde oldukça önemli ilerlemeler kat edilmiştir. Bütün bu metotlar, az miktardaki büyüyen serbest radikaller ile çok miktardaki inaktif türler arasında hızlı bir dinamik dengenin kurulması temeline dayanmaktadır. Bu inaktif türler, atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP) veya dejeneratif transferde (DT) alkil halojenürler, tersinir katılma- bölünme zincir transfer prosesinde (RAFT) tiyoesterler, nitroksit ortamlı polimerizasyonda (NMP) veya kararlı serbest radikal polimerizasyonunda (SFRP) alkoksiaminler ve organometalik türler olmuştur. Bu polimerizasyon yöntemlerinden bazıları aşağıda detaylandırılmıştır.

#### **1.1.6. Nikroksit Ortamlı Radikal Polimerizasyonu (NMP)**

Nikroksit ortamlı radikal polimerizasyonu (NMP) genellikle stiren ve türevlerine, imidlere, akrilatlarla, 3-dienlere ve akrilonitrillere uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Farklı başlatıcıların kullanılmasıyla farklı yapılarda polimerler sentezlenebilmektedir. nikroksit ortamlı radikal polimerizasyonu (NMP) için genel bir mekanizma Şekil 1.3' de gösterilmiştir. Deaktif polimerik alkoksiaminler deaktivasyon ( $k_d$ ) hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışır. Daha sonra nitroksitle tekrar birleşerek  $k_c$  denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit ve yavaşça azalan çoğalan radikal derişimi ile karakterize edilir ve monomerin ilavesiyle çoğalma adımı  $k_p$  gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı  $k_t$  meydana gelir. Başlangıçta kullanılan alkoksiamin derişimiyle orantılı molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilir ( Matyjaszewski 2003).

Nikroksit ortamlı radikal polimerizasyon (NMP) reaksiyonları homojen şartlar altında (kütle ya da çözelti polimerizasyonu) ve heterojen şartlar altında (süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu) gerçekleştirilebilir. NMP reaksiyonlarının gerçekleştiği ortamın viskozitesi düşüktür ve elde edilen ürünlerin saflaştırılması oldukça kolaydır.



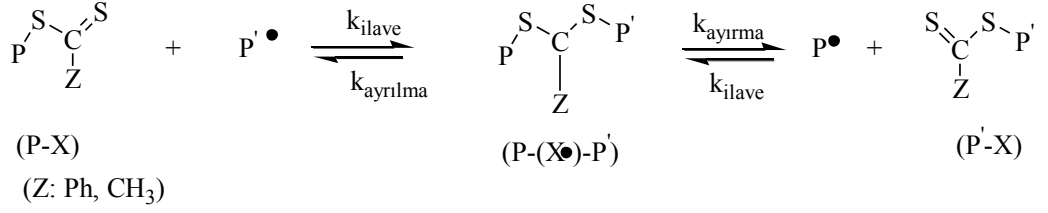
Şekil 1.3. Nitroksit ortamı radikal polimerizasyon mekanizması

### 1.1.7. Tersinir Katılma- Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir katılma- bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) çok sayıda monomere uygulanabilen ve polimerleşemeyen çoklu bağlar içeren bileşiklere radikallerin tersinir olarak ilavesine dayalı bir metottur (Matyjaszewski 2003, Wang ve ark. 2003). RAFT polimerizasyonunda başlama adımı asla tamamlanamaz, oldukça yavaştır. Zincirlerin çoğunluğu başlatıcı üzerinde çok etkili olan bir transfer molekülü tarafından ilk anda oluşturulur. Sonuç olarak oluşan zincirlerin sadece çok küçük bir miktarı toplam zincir sayısına katkıda bulunmaz, ve böylece molekül ağırlığı ve polidispersite oldukça kolay kontrol edilebilir.

RAFT polimerizasyonu, metakrilik asitler, akrilamidler ve vinil asetat gibi değişik monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılabilir. 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, birçok farklı çözücü kullanılarak kütle, emülsiyon ve süspansiyon gibi farklı polimerizasyon yöntemleri ile gerçekleştirilebilir. Büyüyen türler ile etkin olmayan zincir transferinden dolayı polimerizasyon hızlı değildir (Matyjaszewski 2000, Kamigato 2001)

RAFT polimerizasyonunun genel mekanizması Şekil 1.5'de gösterilmiştir. Burada Z, aktive edici grup ve R ise homolitik olarak ayrılan gruptur. Monomerdeki Z ve R gruplarının seçimi polimerleşme ürününü etkiler. Z grubu; ditiyoesterlerde, aril ya da alkil; tritiyokarbonatlarda, sustitüye edilmiş sülfür; ditiyokarbonatlarda, sustitüye edilmiş oksijen; ditiyokarbamatlarda, sustitüye edilmiş nitrojen şeklindedir. R grubu genellikle , -CH<sub>2</sub>Ph, -CH(CH<sub>3</sub>)Ph, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN), -CH<sub>2</sub>(Ph)COOH grupları olabilir.

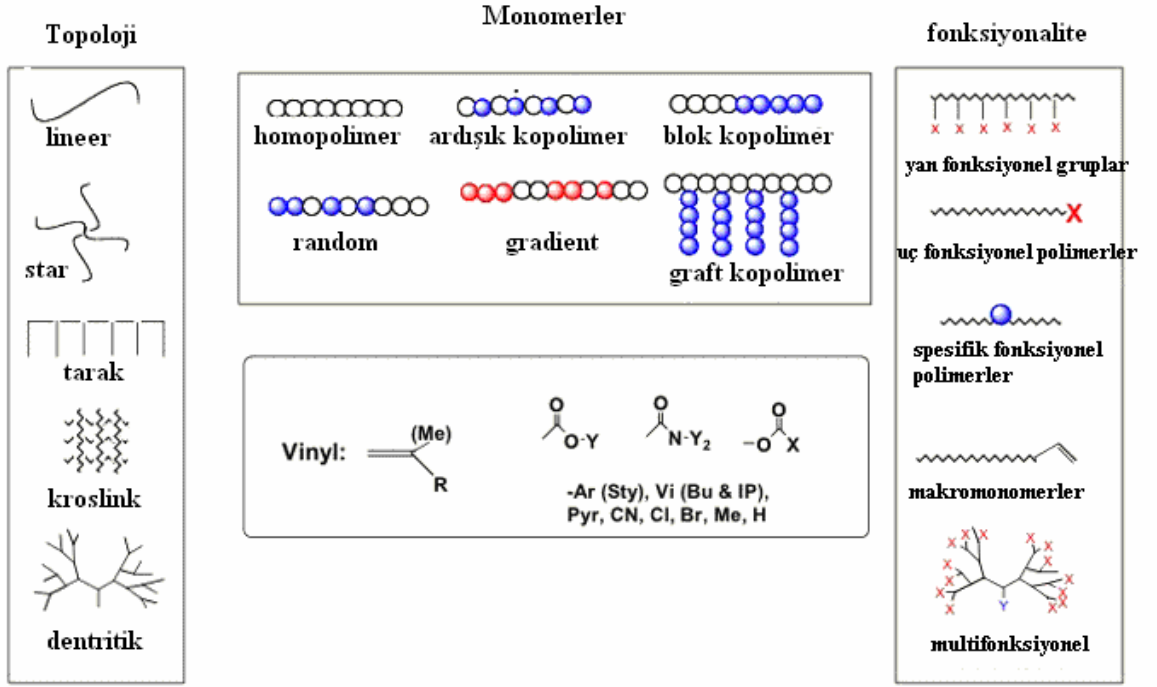


Şekil 1.4. RAFT polimerizasyonunun genel mekanizması

RAFT polimerizasyonunda, transfer olayı süresince, çoğalan zincir kendiliğinden bir polimerik transfer molekülüne dönüşür ve çoğalan radikaller yeniden serbest kalır. Bu denge boyunca zincirler dönüşümle beraber zincirlerin büyümesine olanak sağlayarak, çoğalan radikallerden polimerik transfer moleküllerine dönüşür (Wang ve ark. 2003).

### 1.1.8. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), molekül ağırlığı iyi tanımlanmış ve düşük polidispersiteye sahip polimerin elde edilmesinde çok önemli ve güçlü bir teknik olmuştur (Kamigato ve ark. 2001, Wang ve ark. 2003). Atom transfer radikal polimerizasyonu 1995 yılında Matyjaszewski ve Sawamoto tarafından geliştirilmiştir. ATRP’de radikaller veya aktif türler, bir geçiş metal kompleksi ( $\text{Mt}^n\text{-Y/Ligand}$ ) tarafından katalizlenmiş bir tersinir redoks prosesi ile elde edilebilirler. Bu redoks sistem inaktif bir tür olan alkil halojenürdeki (R-X) pösedo halojen atomunun (X), homolitik olarak koparılması ve geçiş metalinin bir elektronluk oksidasyonu ile oluşmaktadır. Geçiş metal kompleksi ile büyüyen polimer zinciri arasında halojen atomunun transferini içeren ATRP, kontrollü bir radikalik polimerizasyon yöntemidir (Kiu ve ark. 2000, Patent ve ark. 1998). ATRP sistemi, polimerlerin zincir topolojisi (star, dallanmış, tarak), bileşimi (blok, gradient, alternatif ve istatikselsel) ve uç grup fonksiyonallitesi açısından büyük bir monomer kitlesinin polimerizasyonunda (Şekil 1.5) önemli derecede kontrol sağlamaktadır (Kurt 2009).



Şekil 1.5. ATRP'nin topolojik ve fonksiyonlite açıdan gösterimi

ATRP mekanizması, atom transfer ekleme reaksiyonuna (ATRA) dayanmaktadır. ATRA, organik halojenürlerden geçiş metal kompleksine atom transferi sonucu oluşan radikalın, bir alkene katılması ve devamında ürünü oluşturmak üzere geçiş metal kompleksinden sonuç radikale atom transferi aşamalarını içerir (Şekil 1.6).

ATRP yöntemi, bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir. Oksidasyon hali daha düşük olan geçiş metal kompleksi, alkil-halojenür bağının homolitik olarak ayrışmasıyla daha yüksek oksidasyon haline sahip geçiş metal kompleksine dönüşür. Bu reaksiyon sonucunda alkil radikali oluşur. Bu şekilde gerçekleşen reaksiyonda denge, inaktif türün bulunduğu tarafa doğru kayar. Oluşan radikaller bir vinil monomerine katılarak polimerizasyonu başlatır. Daha fazla monomer ilavesiyle çoğalma gerçekleşir. Radikallerin birbirine katılımı ya da daha yüksek oksidasyon halindeki geçiş metal kompleksi tarafından tersinir olarak deaktive edilmeleriyle polimerizasyon sonlanır. Atom transfer adımlarının kinetiği incelenerek son ürünün yapısı, yani molekül ağırlığı, heterojenliği ve uç grup fonksiyonelliği kontrol edilebilir (Madruga 2002).

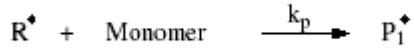
ATRP polimerizasyonlarının kinetik denklemleri Matyjaszewski tarafından şu şekilde tanımlanmıştır;

$$K_{\text{denge}} = \frac{k_{\text{akt}}}{k_{\text{deak}}} = \frac{[\text{P}\cdot][\text{Cu(II)X}_2]}{[\text{Cu(I)X}][\text{RX}]}$$

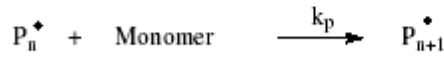
$$R_p = k_p [\text{P}\cdot][\text{M}] = k_p K_{\text{denge}} [\text{RX}] \frac{[\text{Cu(I)X}]}{[\text{Cu(II)X}_2]} [\text{M}]$$

Burada [M]: monomer derişimi, [RX]: başlatıcı derişimi, [Cu(I)X]: aktivatör derişimi, [P]: alkil radikalinin derişimi, [Cu(II)X<sub>2</sub>]: deaktivatör derişimidir. Çoğalma hız sabitinin reaksiyon boyunca sabit kaldığı düşünölmüştür.

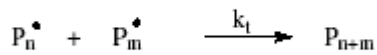
**Başlama Adımı**



**Çoğalma Adımı**



**Sonlanma Adımı**



Şekil 1.6. ATRP mekanizması

Reaksiyonun kontrolü aktif türleri oluşturan metal ve ligandlara oldukça bağlıdır. Çünkü koordinasyon bileşiği denge sabitlerini oldukça etkiler. ATRP reaksiyonlarında en çok kullanılan metal Cu'dur. Ancak Ru, Fe, Ni, Pd ve Rh gibi geçiş metalleri de ATRP'de kullanılmaktadır. Bu metaller ligantlarla birleşerek ATRP reaksiyonlarının katalizini gerçekleştirirler. Bir metalin ATRP'de kullanılabilmesi için metal, halojenlere karşı ilgili olmalı, elektron redoks çiftine sahip olmalı, oksidasyona uğrayarak yeni bir ligand ile seçici olarak ortaklık kurabilmeli, hidrojen atomları ve alkil radikallerine ilgisi az olmalı, vb. özelliklere sahip olmalıdır.

ATRP, polimer zincirlerinin eş zamanlı başlamasını ve hızlı büyümesini sağlar. Böylece, polimerizasyonun tümüne radikal sonlanma reaksiyonlarının katkısı en azdır. Halojen transferiyle aktif radikallerin deaktivasyonu polimer zincirlerinin yaklaşık olarak aynı hızda büyümesine ve dar molekül ağırlığına neden olur. Bu davranışı başarmak için aktivasyon hız sabiti ( $k_a$ ), deaktivasyon hız sabitinden ( $k_d$ ) küçük olmalıdır. Bu aynı zamanda sonlanma reaksiyonları gibi yan reaksiyonların gerçekleşme olasılığını da düşürür (Patent ve ark. 1996). Polimerizasyon denge sabitinin ( $K_d$ ) çok küçük olması durumunda ATRP gerçekleşmez ya da yavaş gerçekleşir; tersi durumda ise yüksek radikal konsantrasyonlarından dolayı sonlanmaların artmasına neden olacaktır (Kurt 2009). Radikal konsantrasyon artışı düşük molekül ağırlıklı ve yüksek polidispersiteli polimerlerin oluşumuna neden olacaktır.

ATRP polimerizasyonunu etkileyen en önemli faktörler,

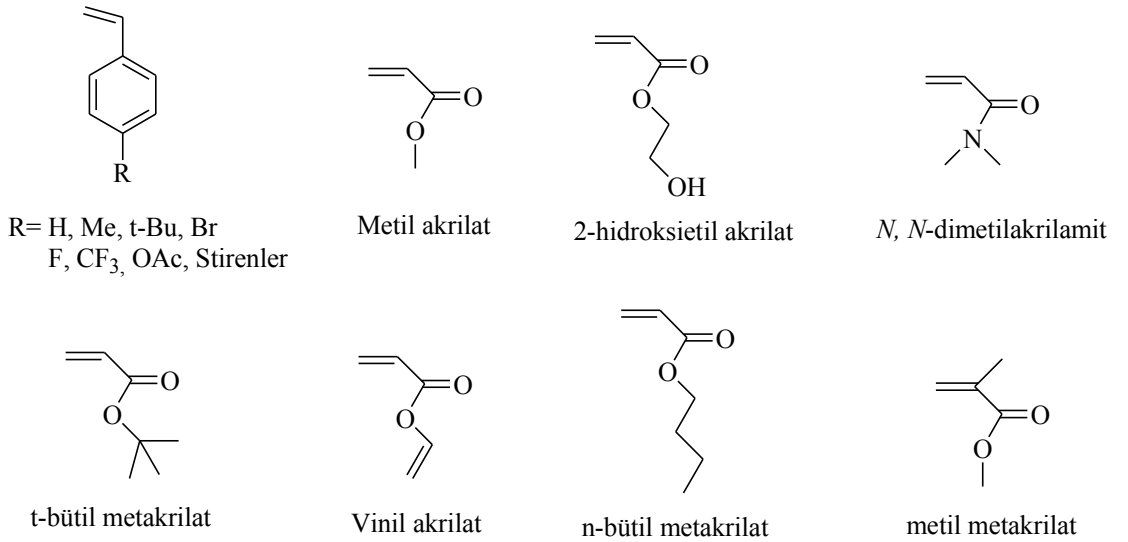
- Çözücünün özelliği,
- Ligandın kompleks oluşturabilme özelliği,
- Reaksiyon sıcaklığı,
- Katalizörün çözelti içerisindeki yapısı,
- Aktif ara ürünlerin yapısı,
- Katalizörün atom transferi ile gerçekleştirdiği yan reaksiyonlardır

(Matyjaszewski ve ark. 2001, 2003).

### 1.1.8.1. ATRP’de Kullanılan Monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile stiren ve türevleri, metakrilatlar, metakrilamidler, dienler, akrilonitriller, vinilpiridinler ve radikallerin ilerlemesini dengeleyen süstitient içeren diğer monomerler gibi çok sayıda monomer polimerleştirilmiştir (Uegaki ve ark. 1998, Ming ve ark. 2001, Şenkal ve ark. 2003, Ibrahim ve ark. 2005). Vinil asetatların, halojenlenmiş aklenlerin ve  $\alpha$ -olefinlerin kontrollü bir şekilde homopolimerleştirilmeleri zordur. Çünkü bu monomerler konjügasyon eksikliğine sahiptir ve bu nedenle bu monomerlerin radikalleri yüksek oranda reaktif olup, daha az durağan özellikli, sonlanma ve zincir transfer eğilimleri yüksektir.

Her monomer kendi radikal büyüme dengesine sahiptir. Bu sebeple, polimerizasyonun kontrolü için, radikallerin konsantrasyonu ve radikal deaktivasyon dengesinin ayarlanması gerekir. Dengenin toplam pozisyonu sadece monomer radikallerine ve aktif olmayan türlere değil geçiş metal katalizörünün reaktivitesine ve miktarına bağlı olacaktır (Kurt 2009). Şekil 1.7’de ATRP’de kullanılan bazı monomerler gösterilmiştir.



Şekil 1.7. ATRP’de kullanılan bazı monomerler



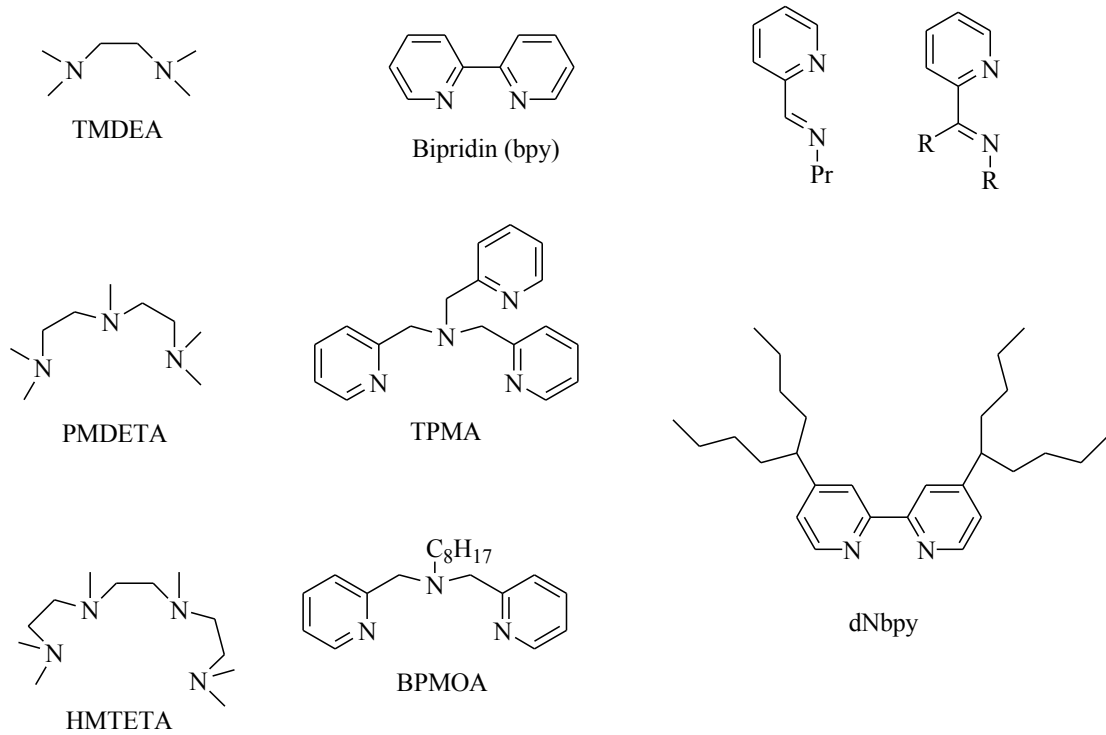
### 1.1.8.2. ATRP’de Kullanılan Ligantlar

ATRP bileşimini teşkil eden en önemli öğelerinden biri olan katalizörler, atom transfer dengesinin pozisyonunu ve deaktif türler ile aktif türler arasındaki dinamik dengenin yönünü belirlemesinden dolayı ATRP’nin kilit noktasıdır. Etkin bir geçiş metal katalizörü için birkaç gerekli özellik vardır. İlk olarak, metal merkez, bir elektron tarafından kolayca doldurulabilecek en az iki oksidasyon basamağına sahip olması gerekmektedir. İkinci olarak, metal merkezin bir halojene karşı makul derecede bir isteğinin olması gerekmektedir. Üçüncü olarak, metalin koordinasyon küresi bir pösedo halojeni seçici olarak yakalaması açısından gerekli bir oksidasyon basamağına sahip olması gerekmektedir. Dördüncü olarak ligand metal ile güçlü bir kompleks oluşturmak zorundadır.

ATRP polimerizasyonunda ligantlar başlıca iki rol alır. İlk olarak, çözücüdeki katalist derişimini etkilererek farklı monomerlerde, çözücülerde ve sıcaklıklarda komplekslerin kararlılığını korur ve kullanılan metalin çözünmesini sağlar. Bu özellik asidik karakterli monomerlerin polimerizasyonunda ve geçiş metalleriyle kompleks oluşturabilen piridin ve amin gibi farklı fonksiyonel grup içeren monomerler için önem taşımaktadır. İkinci olarak, metal/ligand kompleksinin sterik ve elektronik özelliklerini kontrol eder. Elektronik etki, oluşan son metal kompleksinin redoks kimyasını etkilediğinden, bu özellik, aktif ve baskın türler arasındaki denge etkileşimi için önemlidir (Mittal ve ark. 2006, Göbelt ve ark. 2000, Kamigato 2004)

ATRP polimerizasyonlarında bakır (Cu) ve demir (Fe) geçiş metalleri genellikle azot içeren ligantlarla kullanılır. İki azot içeren ligantlardan bipiridil türevleri iki molekül ile kompleks oluştururken, ancak üç ya da dört dişli azot içeren ligantlar bir molekül ile kompleks oluştururlar. Bipiridinlerin yanısıra tri-, tetra-, penta-, hekza-aminler de Cu ve Fe katalizli ATRP’de ligant kullanılır. Renyum (Rh), rutenyum (Ru), demir (Fe), rodyum (Ro), nikel (Ni), ve paladyum (Pa) metalleri ile PPh<sub>3</sub> gibi fosforlu ligantların kompleksleri ATRP’de kullanılırken, bu tarz ligantlar bakır (Cu) esaslı ATRP’de uygun değildir. Siklopentadienil, indenil ve fenol ya da karboksilik asit gibi oksijen merkezli ligantlar demir (Fe) ya da nikel (Ni) metalleriyle kullanılır.

Sonuç olarak, ATRP dengesinin pozisyon ve dinamiği özel bir sistem için uygun olmalıdır. Geçiş metal komplekslerinin büyük bir çoğunluğu, ATRP katalizörleri olarak kullanılmıştır. Bu katalizörlerden iki dişli bipyridin (bpy) ve üç dişli *N,N,N,N,N*-pentametildietilentriamin (PMDETA) ligantları dikkat çekicidir. ATRP katalizörlerinden bazılarının kimyasal yapıları Şekil 1.8’de özetlenmiştir.



Şekil 1.8. ATRP’de kullanılan bazı ligandlar

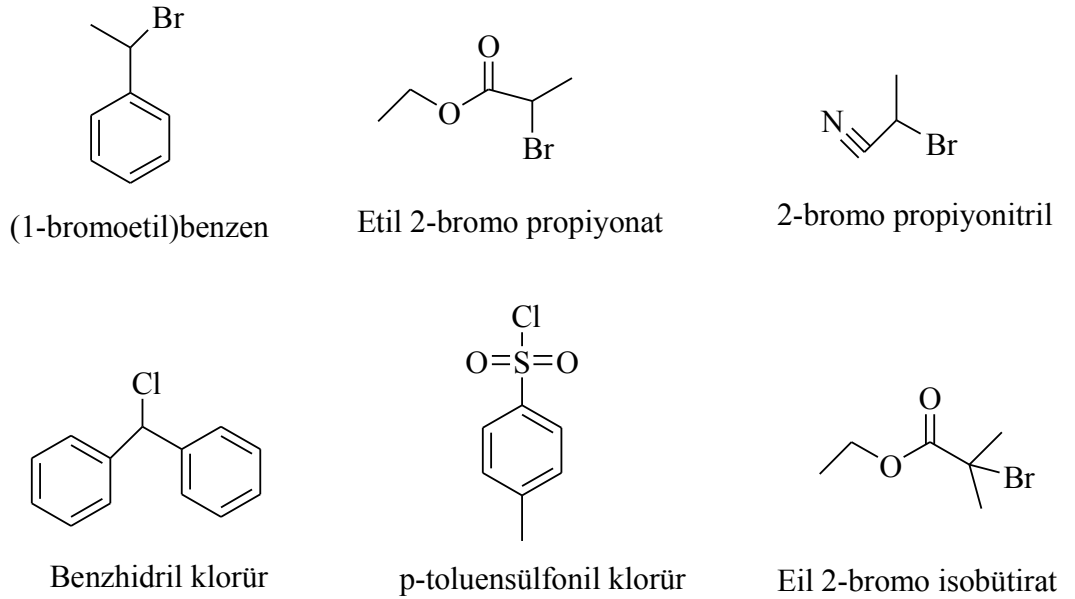
### 1.1.8.3. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar

ATRP polimerizasyonunda başlatıcı derişiminin bağıl oranıyla zincir büyümesinin miktarı belirlenir. Bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için başlama adımı büyüme adımından daha hızlı olmalıdır. Bir başlatıcının temel rolü büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir. Eğer başlama hızlı, transfer ve sonlanma da ihmal edilirse, büyüyen zincirlerin sayısı sabit kalır ve başlatıcının

başlangıç konsantrasyonuna eşit olur. Teorik molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (Dp), bir yaşayan polimerizasyonda başlatıcının başlangıç konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak artar.

$$DP = [M]_0/[Başlatıcı]_0 \times \text{Dönüşüm} \quad (1)$$

İyi tanımlı bir ATRP’de molekül ağırlığı dönüşümle lineer bir artış sergilemektedir. Öte yandan, polidispersiteler ise ( $M_w/M_n$ ) deaktivasyon basamağına bağlı olarak dönüşümle çok az oranda düşüş gösterir. ATRP’de, alkil halojenürler (RX) başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar ve polimerizasyon dengesi birinci dereceden RX konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için X halojen grubu büyüyen polimer zinciri ve geçiş metal kompleksi arasında hızlı ve seçici olarak yer değiştirmelidir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, şayet X halojen grubu brom ve klor olursa, molekül ağırlık kontrolü de en iyi olacaktır. Alkil halojenürlerde başlatıcı etkinliği tersiyer, sekonder ve primer sıralamasındadır. Başlatıcının polar, sterik ve redoks özellikleri ATRP’de başlatıcı etkinliğini doğrudan etkilediğinden önemlidir. Şekil 1.9, ATRP’de kullanılan bazı başlatıcıları içermektedir.



Şekil 1.9. ATRP de kullanılan bazı başlatıcılar

#### **1.1.8.4. ATRP’de Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi**

Reaksiyon ortamının sıcaklığını arttırmak reaksiyonun radikalik çoğalma hız sabitini ve atom transfer denge sabitini arttırdığı için ATRP polimerizasyonu hızlandırır. Ayrıca, katalizörün çözünürlüğü de yüksek sıcaklıklarda artacağından radikalik çoğalma için gerekli aktivasyon enerjisi daha büyük olur. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda daha yüksek kp/kt oranı elde edilir ve daha iyi kontrol sağlanır. Ancak yüksek sıcaklıklarda yan tepkimeler oluşabilir ya da katalizör bozunabilir. Kullanılan en uygun sıcaklık aralığı 20 °C ile 150 °C aralığındadır. ATRP için monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına göre optimum reaksiyon sıcaklığı önceden belirlenmelidir (Xia ve ark. 2000). Yüksek monomer dönüşümlerinde, çoğalma (propagasyon) oranı önemli ölçüde düşüş sergiler. Buna rağmen, herhangi bir reaksiyonun oranı, monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğundan önemli ölçüde değişmez. Monomer dönüşümleri tamamlanıncaya kadar, sonuç polimerin polidispersitesi artmaz, fakat uç gruplardan çok azı aktifliğini yitirebilir. Böylece, yüksek uç grup fonksiyonalliteli polimerler elde etmek veya blok kopolimerleri sentezlemek için dönüşüm %95’i geçmemelidir veya uç grup kayıplarından sakınılması gerekmektedir (Matyjaszewski ve ark.2001).

#### **1.1.8.5. ATRP’de Çözücü Etkisi**

Çözücü etkisine karşı radikal polimerizasyonları iyonik reaksiyonlardan daha az hassas olmasına rağmen, ATRP polimerizasyonu katalist sisteminin reaktivitesi ve yapısı çözücüden etkilenmektedir. İyi tanımlı bir ATRP polimerizasyonu başarmak için çözücünün neden olduğu yan reaksiyonlar en aza indirilmelidir. ATRP polimerizasyonu bulk ortamında veya polar ve polar olmayan çözücülerde gerçekleştirilebilir. Genellikle oluşan polimer, kendi monomeri içinde çözünmediği durumlarda çözücü kullanılır. Benzen, dimetil sülfoksit (DMSO), dimetil formamit (DMF), tetrahidrofuran (THF),

toluen, ksilen, etil asetat, difenil eter, alkol ve su gibi çözücüler kullanılmıştır (Xia ve ark. 1999, Dong ve ark. 2008).

İyi tanımlı bir ATRP polimerizasyonu, geleneksel serbest radikal polimerizasyona göre birçok üstünlüğe sahiptir. Monomer, başlatıcı, ligand, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, çözücü ve katalist sistemi ayarlanarak düşük polidispersiteli kontrol edilebilen yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenebilmektedir.

## **1.2. Termal Analiz Yöntemleri**

Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Termal analiz cihazlarının ölçüm temeli, analiz edilecek madde üzerine sıcaklığın (ısıtma veya soğutma şeklinde) belirli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir.

Termal analiz yöntemleri günümüzde oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Kalite kontrol, kirlenmeyi önleme, proses kontrolü, maddelerin uygunluk tetkikleri termal analiz yöntemlerinin kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir. Gıda, yarı iletkenler, patlayıcılar, metal, seramik, cam, polimer ve ilaç sektörleri bu yöntemin kullanıldığı sektörlerdendir. Maddenin uygulanan ısı ile nasıl değiştiğini, hangi sıcaklıklara kadar bozulmadan kaldığını, yakma, kurutma, buharlaştırma işlemi için hangi sıcaklıkların elverişli olduğunun bilinmesi bu sektörler için önem taşımaktadır.

### **1.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütledeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık-% kütle kaybı eğrisi elde edilir. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Termogravimetrik analizde madde ısıtılırken örneğin kütlesi de bir mikro terazi ile sürekli ölçülür. Bu işlem her hangi bir özel atmosfer (azot, argon vb.) koşulunda da yapılabilir. Cihazlar genellikle 1200°C'ye kadar ısıtma yapabilir.

### **1.2.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. DTA'nın kullanımı TGA'dan daha yaygındır. Çünkü sadece kütle değişimi içeren tepkimelerle sınırlı değildir, ısının absorplandığı veya verildiği her tepkimede kullanılabilir. Endotermik olaylara örnek erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon sayılabilir. Adsorpsiyon genellikle ekzotermik bir değişimdir, buna karşılık kristal faz değişimleri ve kimyasal tepkimeler ekzotermik veya endotermik olabilir.

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli, örneğin bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pikin alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır.

### **1.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

Bu analizde örnek ile referans maddesi birbirinden yalıtılmış ayrı kaplara konular, aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte ve referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışardan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Isıtıcılar örnek ile referans hücrelerine mümkün olduğunca yakın konulmuştur. Bu kısımlar arasında bir sıcaklık farkı gözlemlendiğinde soğuk olan tarafa sıcaklık farkı eşitlenene kadar ısı verilir. DSC eğrileri ilave edilen bu ısının sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. Bu egride oluşan piklerin altında kalan alan tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği tepkime hızı ile doğru orantılıdır. Örnek madde ile referans arasındaki ısı kapasitesi farkı taban çizgisinin yer değiştirmesi şeklinde görülecektir. Isıtma hızı, ısı iletkenliği, örnek boyutu, örnek miktarı gibi etmenler DSC eğrileri üzerinde çok az etkilidir. Bu nedenle DSC eğrileri daha hassas ve daha net bir sonuç verir.

### 1.3. Termal Bozunma Kinetiği

Termogravimetrik bulgulardan yola çıkarak aktivasyon enerjisi ve eksponansiyel faktör gibi önemli kabul edilebilecek bilgileri kabul etmek için pek çok analiz metodu önerilmiştir. Tüm kinetik bilgiler farklı metotlar kullanılarak deneylerden elde edilebilir. Tüm kinetik çalışmalar izotermal dönüşüm hızının,  $d\alpha/dt$ , sıcaklığa bağlı hız sabiti ( $k$ ) ve sıcaklıktan bağımsız olan dönüşüm fonksiyonuna ( $f(\alpha)$ ) doğrusal olarak bağlı olduğunu kabul eder. Yani

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$

bağıntısı elde edilir. Bu ifade, dönüşüm hızının sabit sıcaklıkta reaktant konsantrasyondaki azalmanın ve hız sabitinin fonksiyonu olarak açıklar. Arrhenius eşitliğine göre:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Burada,  $A$  sıcaklıktan bağımsız olduğu farz edilen eksponansiyel faktör,  $E$  aktivasyon enerjisi,  $T$  mutlak sıcaklık ve  $R$  gaz sabitidir. Yukarıdaki bağıntılar birleştirildiğinde

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$

bağıntısı bulunur. Eğer örnek sıcaklığı kontrollü ve sabit ısıtma hızı ile değişirse,  $\beta = dT/dt$ , dönüşüm derecesindeki değişim sıcaklığın fonksiyonu olarak analiz edilebilir. Bu sıcaklık ısıtma süresine bağlıdır. Bu nedenle dönüşüm hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}$$

ve üstteki eşitlik ile birleştirildiğinde:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin başlangıç sıcaklığından ( $T_0$ ) ve bozunmaya karşılık gelen sıcaklığa ( $T_p$ ) integrali alındığında, ve eğer  $T_0$  düşük bir değere sahipse  $\alpha = 0$  olarak kabul edilirse, aşağıdaki integral denklemi elde edilir.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

Burada  $g(\alpha)$  dönüşümün integral fonksiyonudur. Polimerlerin olması durumunda, bozunma prosesi ya bir sigmodial fonksiyon ya da azalan bir fonksiyon üzerinde ilerler. Bu fonksiyonlar bilinen kinetik metotlarda uygulanarak dinamik TG eğrilerinden reaksiyon mekanizmalarının tahmininde kullanılır. Bu fonksiyonlar Tablo 1.1'de gösterilmiştir.

Pirazabol merkezli iki kollu PMMA' nın kinetiğini değerlendirmek için Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger, Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz Metzger kinetik metotları kullanıldı. Bu metotların tamamı üstteki integral denkleminin farklı yaklaşık çözümlerinden elde edilmiştir.

Flynn-Wall-Ozawa metodu reaksiyon mertebesini bilmeye gerek kalmadan aktivasyon enerjisini belirlemeye yarayan integral metotlarından biridir (Flynn ve arkadaşları 1967, Ozawa 1986). Verilen dönüşüm değerlerinden aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde kullanılır. Flynn-Wall-Ozawa metodunda aşağıda verilen eşitlik kullanılır:

$$\log \beta = \log \left[ \frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 - \frac{0.457 E}{RT}$$



burada  $\beta$  ısıtma hızıdır ( $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ). Bu denkleme göre aktivasyon enerjisi  $\log \beta - (1000/T)$  grafiğindeki eğimden hesaplanır. Eğim,  $(-0.457E/R)$  değerine eşittir. Bu metotta  $\log \beta$  ve  $(1000/T)$  arasında bir linerlik mevcut olduğundan bütün yüzde dönüşümler için eğriler birbirine paraleldir.

Diğer kinetik metodu Kissinger metodudur. Bu metodun eşitliği aşağıdaki gibidir (Kissinger 1957):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \left\{ \ln \frac{AR}{E} + \ln \left[ n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \right] \right\} - \frac{E}{RT_{\max}}$$

burada  $T_{\max}$ , bozunmanın maksimum hızda gerçekleştiği sıcaklığına karşılık gelir ve dTG'den belirlenir.  $\alpha_{\max}$  maksimum dönüşüm, n reaksiyon derecesi olarak tanımlanır. Aktivasyon enerjisi,  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 'ya karşı  $1000/T_{\max}$  grafiğinin eğiminden hesaplanır.

Coats-Redfern metodu, pirazabol merkezli iki kollu PMMA termal bozunma mekanizmasını belirlemek için kullanıldı (Coats ve Redfern 1964). Bu metod, aşağıdaki eşitliği kullanmaktadır.

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$

Tablo 1.1'de verilen her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonunun aktivasyon enerjisi,  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  e karşı  $1000/T$  grafiğinin eğiminden kolaylıkla hesaplanabilir. Her bir grafik doğrusal bir eğri verir.

Diğer integral metodlarından biri olan Tang metodunun eşitliği şu eşitlikle hesaplanır (Tang ve arkadaşları 2003):

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^{1.89466100}} \right] = \left[ \ln \frac{AE}{\beta R} + 3.63504095 - 1.89466100 \ln E \right] - 1.00145033 \frac{E}{RT}$$

$\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$  e karşı  $1000/T$  grafiğinden elde edilen grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Bir diğer yöntem olan Madhusudanan metodunda ise aktivasyon enerjisinin ve katı hal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir (Madhusudanan ve arkadaşları 1993):

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}} \right] = \left[ \ln \frac{AE}{\beta R} + 3.772050 - 1.921503 \ln E \right] - 1.000955716 \frac{E}{RT}$$

$\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$  grafiğinden elde edilen eğim,  $-1.000955716E/R$ ' değerine eşittir. Tablo 1.1'de verilen herbir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için aktivasyon enerjisi bulunur.

Katı hal bozunma mekanizmalarının ve aktivasyon enerjilerinin doğruluğunu tespit etmek için, bulunan değerler, Van Krevelen ve Horowitz Metzger kinetik metotları ile karşılaştırıldı. Van Krevelen metodu eşitliği şöyledir:

$$\log g(\alpha) = \log B + \left( \frac{E}{RT_r} + 1 \right) \log T$$

$T_r$  referans sıcaklıktır. Bu sıcaklık, termogravimetrik bozunmadan hesaplanan maksimum bozunma hızına karşılık gelen  $T_{max}$  sıcaklığı olarak alındı. Her  $g(\alpha)$  fonksiyonunun aktivasyon enerjisi,  $\log g(\alpha)$  ya karşı  $\log T$  grafiğinin eğiminden belirlenir (Van Krevelen 1951). Bu metota benzer olarak Horowitz Metzger metodu da yaklaşık integral denklem çözümü kullanmaktadır. Burada karakteristik bir sıcaklık olan  $\theta$  sıcaklığı kullanılmaktadır.  $\theta = T - T_r$  değerine eşittir. En son olarak Horowitz Metzger metodunda aşağıdaki eşitlik elde edilir (Horowitz ve Metzger 1963).

$$\ln g(\alpha) = \frac{E\theta}{RT_r^2}$$

$\ln g(\alpha) - T$  grafiğinden elde edilen eğim,  $E/RT_r^2$  değerine eşittir. Tablo 1.1'de verilen herbir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Tablo 1.1. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan  $g(\alpha)$  fonksiyonları

| Sembol             | $g(\alpha)$                      | Katı hal mekanizması                                    |
|--------------------|----------------------------------|---|
| Sigmoidal eğriler  |                                  |   |
| A <sub>2</sub>     | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$         | Çekirdekleşme ve büyüme<br>(Avrami eşitliği 1 )         |
| A <sub>3</sub>     | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$         | Çekirdekleşme ve büyüme<br>(Avrami eşitliği 2 )         |
| A <sub>4</sub>     | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$         | Çekirdekleşme ve büyüme<br>(Avrami eşitliği 3 )         |
| Yavaşlama Eğrileri |                                  |   |
| R <sub>1</sub>     | $\alpha$                         | Faz sınırı kontrollü reaksiyon<br>(Tek boyutlu hareket) |
| R <sub>2</sub>     | $[1-(1-\alpha)^{1/2}]$           | Faz sınırı kontrollü reaksiyon<br>(Alan daralması)      |
| R <sub>3</sub>     | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$           | Faz sınırı kontrollü reaksiyon<br>(Hacim daralması)     |
| D <sub>1</sub>     | $\alpha^2$                       | Tek boyutlu yayılma                                     |
| D <sub>2</sub>     | $(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$ | Çift boyutlu yayılma                                    |
| D <sub>3</sub>     | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$         | Üç boyutlu yayılma<br>(Jander eşitliği)                 |
| D <sub>4</sub>     | $(1-2/3\alpha)(1-\alpha)^{2/3}$  | Üç boyutlu yayılma<br>(Ginstling-Brounshtein eşitliği)  |
| F <sub>1</sub>     | $-\ln(1-\alpha)$                 | Partikül üzerinde tek çekirdekli rasgele çekirdekleşme  |
| F <sub>2</sub>     | $1/(1-\alpha)$                   | Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdekleşme  |
| F <sub>3</sub>     | $1/(1-\alpha)^2$                 | Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdekleşme  |

## 2.MATERYAL VE METOD

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Monomer:** Metilmetakrilat
- **Başlatıcı:** Pirazabol
- **Ligant:** 2,2'- bipyridin
- **Katalizör:** Cu(I)Br
- **Çözücüler:** Tetrahidrofur, kloroform, diklorometan ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücü:** Metil alkol
- **Kurutucular:** Magnezyum sülfat (MgSO<sub>4</sub>), kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>)
- **İnert Gaz:** Argon gazı

### 2.2. Kullanılan Cihazlar

- IR spektrumları için Perkin Elmer Spektrum One FT-IR spektrometresi
- <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının alınması için Bruker 300 UltraShield <sup>1</sup>H-NMR spektrometresi
- Polimerlerin TGA ölçümleri için Shimadzu TGA- 50
- Polimerlerin DSC ölçümleri için Shimadzu DSC- 60
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 Series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ(motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, beher, erlen, baget, piset, damlalık, numune şişeleri.

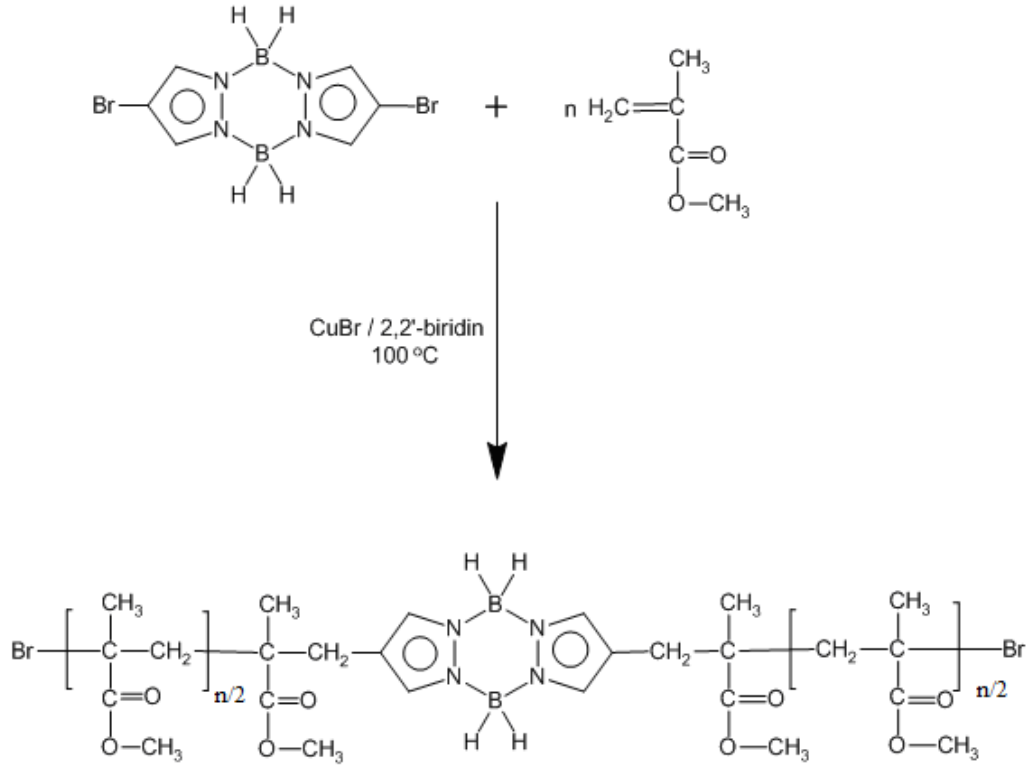
### **2.3. ATRP Metodu İle Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilatın Hazırlanması**

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın hazırlanmasında pirazabol (başlatıcı) : CuBr : bipyridin : metil metakrilat oranları (molce) sırasıyla 1:8:16:800 olarak alındı. Polimerizasyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla aynı oranda ATRP bileşimini içeren bir seri polimer örneği hazırlandı. Bu amaçla bütün örnekler için her bir polimer tüpüne eklenecek reaktifler ve ATRP şartları Tablo 2.1’de özetlendi. Bütün örnekler için aşağıdaki genel proses takip edildi.

İlk olarak, Argon gazından geçirilen bir polimerizasyon tüpüne pirazabol konulup birkaç damla THF içinde çözülerek argon gazından geçirildi. Üzerine katalizör sistem olarak CuBr ve bipyridin (bpy) sırayla konulduktan sonra tekrar argon gazından geçirilip kompleks oluşturuldu. Oluşturulan kompleks üzerine gerekli miktardaki metil metakrilat monomeri ilave edildikten sonra karışım argon gazıyla 10 dakika daha etkileştirildi. Tüpün ağzı kapatılıp önceden 100 °C sıcaklığa ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak iki kollu homopolimerizasyon başlatıldı. 15, 30, 60, 90, 120 ve 240 dakikalık farklı sürelerde polimer örnekleri yağ banyosundan çıkarılıp kopolimerizasyonlar sonlandırıldı. Polimerizasyon sonunda, polimerik ürün karışımı diklorometan çözücüsünde çözülüp, metil alkol içinde damlatılarak çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla, aynı şekilde iki kez tekrarlanan çöktürme işlemiyle elde edilen pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat, vakum altında 45 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, GPC, DSC ve TGA teknikleriyle karakterize edildi. Polimerlerin oluşum mekanizması Şekil 2.1’de gösterildi.

Tablo 2.1. Pirazabol merkezli polimetilmetakrilatın hazırlanması için ATRP şartları

| Süre (dak.) | Metil metakrilat (gr) | 2,6-dibromo pirazabol (gr) | 2,2'-bipiridin (gr) | CuBr (gr) | Sıcaklık (°C) | Çöktürücü |
|-------------|-----------------------|----------------------------|---------------------|-----------|---------------|-----------|
| 15          | 0,801                 | 0,032                      | 0,043               | 0,0056    | 100           | Metanol   |
| 30          | 0,801                 | 0,032                      | 0,043               | 0,0056    | 100           | Metanol   |
| 60          | 0,801                 | 0,032                      | 0,043               | 0,0056    | 100           | Metanol   |
| 90          | 0,801                 | 0,032                      | 0,043               | 0,0056    | 100           | Metanol   |
| 120         | 0,801                 | 0,032                      | 0,043               | 0,0056    | 100           | Metanol   |
| 240         | 0,801                 | 0,032                      | 0,043               | 0,0056    | 100           | Metanol   |



Şekil 2.1. ATRP ile pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın hazırlanması

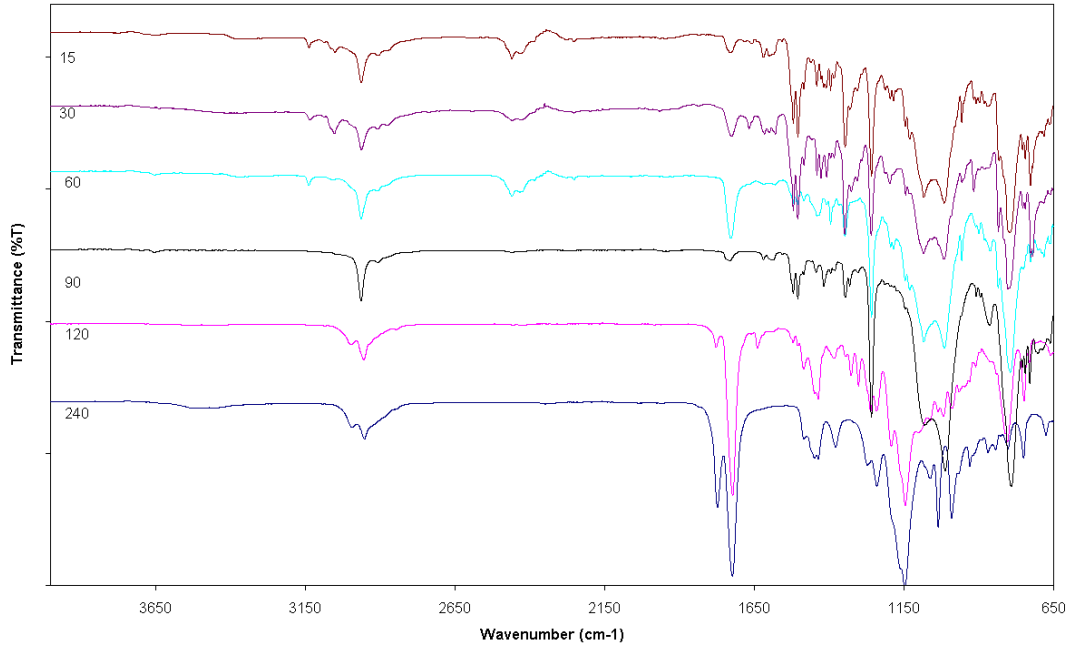
### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. ATRP Metodu İle Hazırlanan Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilat Karakterizasyonu

Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla, 2,6-dibromo pirazabol başlatıcısı varlığında CuBr/2,2-bipiridin katalist sistemi ile katalizlenen metilmetakrilatın 100 °C’ de farklı sürelerde sonlandırılan bir seri iki kollu polimeri sentezlendi. Hazırlanan pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat polimerler serisinin IR spektrumları Şekil 3.1’de ve değerlendirmeleri Tablo 3.1’de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.2’de ve değerlendirmesi Tablo 3.2’de verildi.

Tablo 3.1. Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat serisinin FTIR spektrumları değerlendirmesi

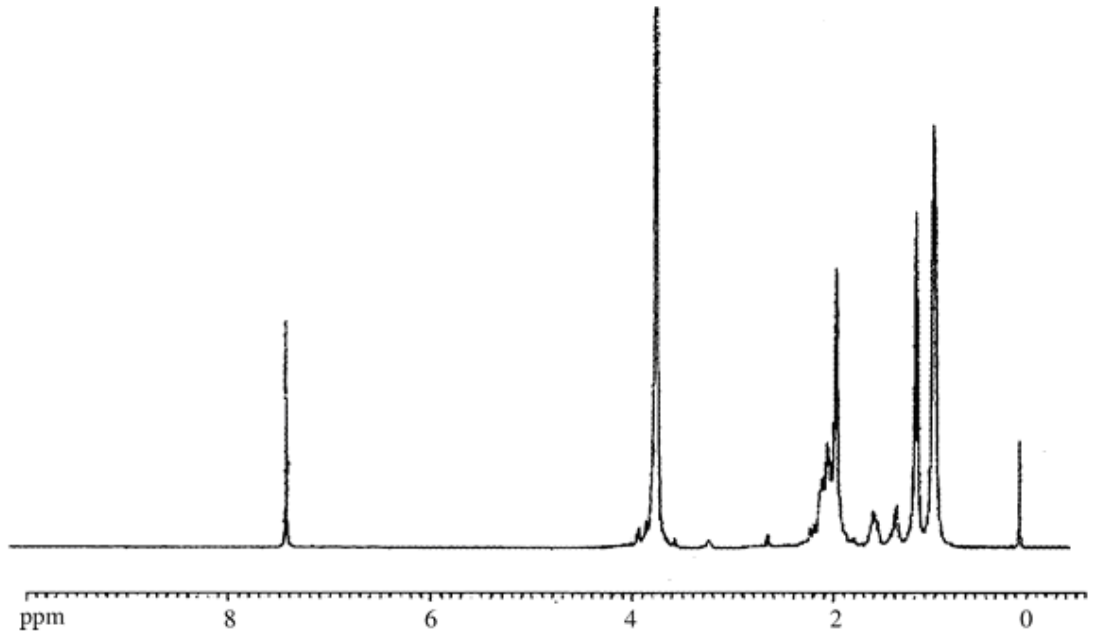
| Polimer             | Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) | Titreşim Türü   |
|---------------------|----------------------------------|---|
| Polimetilmetakrilat | 2850–3050                        | Aromatik (pirazabol merkez) ve alifatik C-H gerilmeleri |
|                     | 1727                             | MMA birimlerindeki metakrilat ester C=O’i               |
|                     | 1637                             | C=N gerilme titreşimi (pirazabol merkez )               |
|                     | 1590                             | Aromatik C=C gerilme titreşimi                          |
|                     | 1150                             | C-O asimetrik gerilme                                   |



Şekil 3.1 Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat serisinin FTIR spektrumları

Tablo 3.2. Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat serisinin  $^1\text{H-NMR}$  değerlendirmesi

| Kimyasal Kayma (ppm) | Proton Türü  |
|----------------------|--|
| 7.27                 | $\text{CDCl}_3$                                    |
| 3.60                 | MMA birimlerindeki $-\text{COOCH}_3$ protonları    |
| 1.9                  | Polimer ana zincirindeki $-\text{CH}_2$ protonları |
| 0.9                  | Polimer ana zincirindeki $-\text{CH}_3$ protonları |

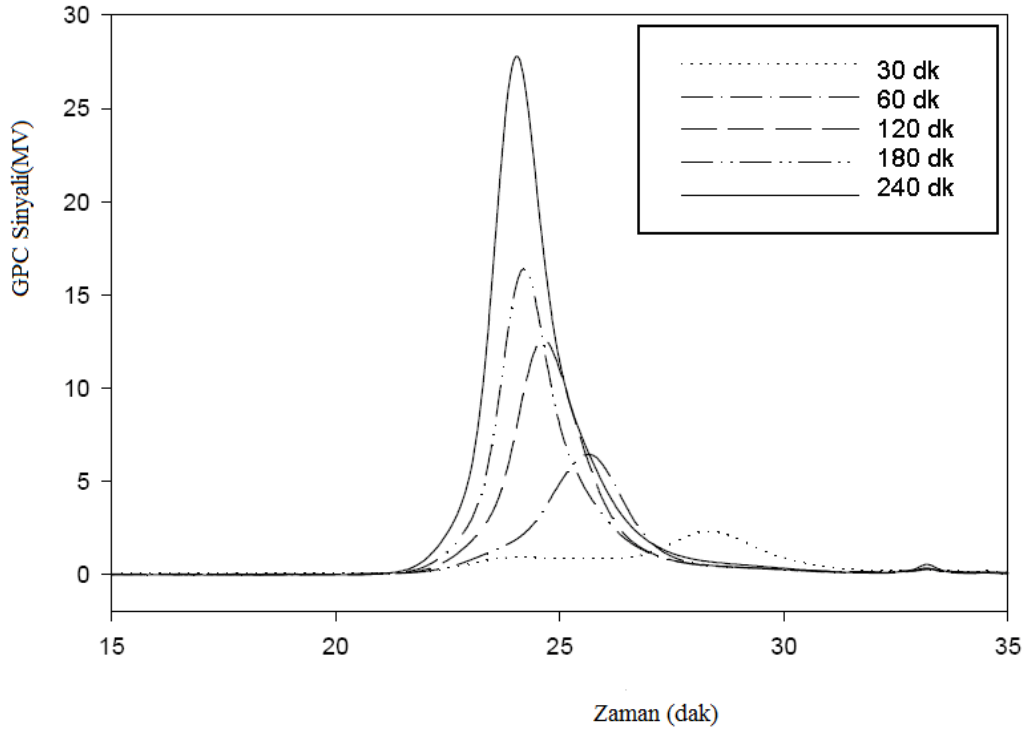


Şekil 3.2. Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat (180 dak) polimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



### 3.2. Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilatın ATRP Kinetiğinin GPC Ölçümleri

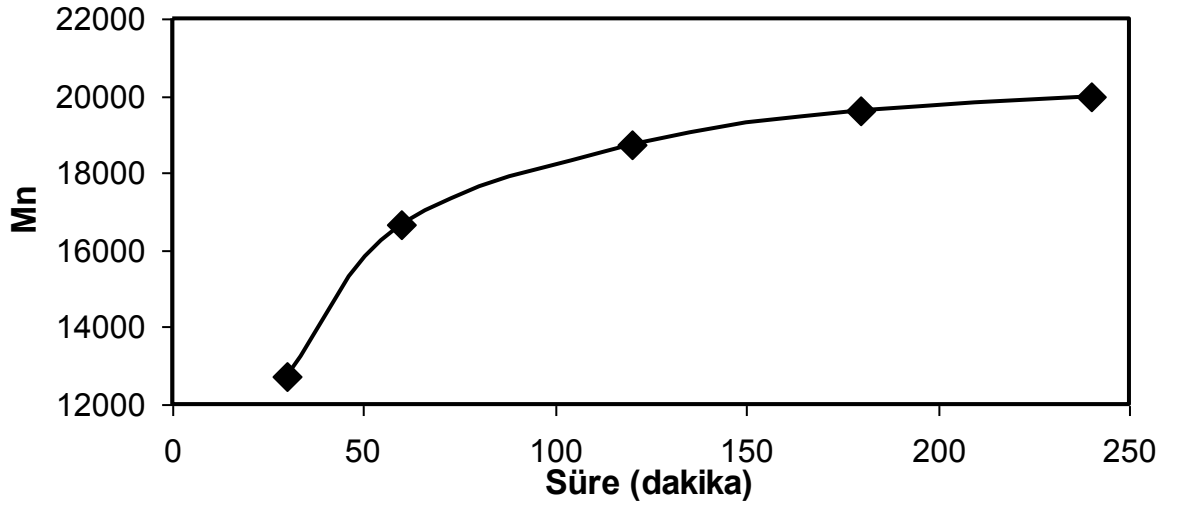
Farklı sürelerde sonlandırılan bir seri polimetilmetakrilatın ortalama molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı GPC tekniği ile kaydedildi. Farklı sürelerde sonlandırılan pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın GPC sinyalleri Şekil 3.3’de, verileri ise Tablo 3.3’de gösterildi. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitelerin zamana karşı değişimi sırasıyla Şekil 3.4’de ve Şekil 3.5’de verildi.



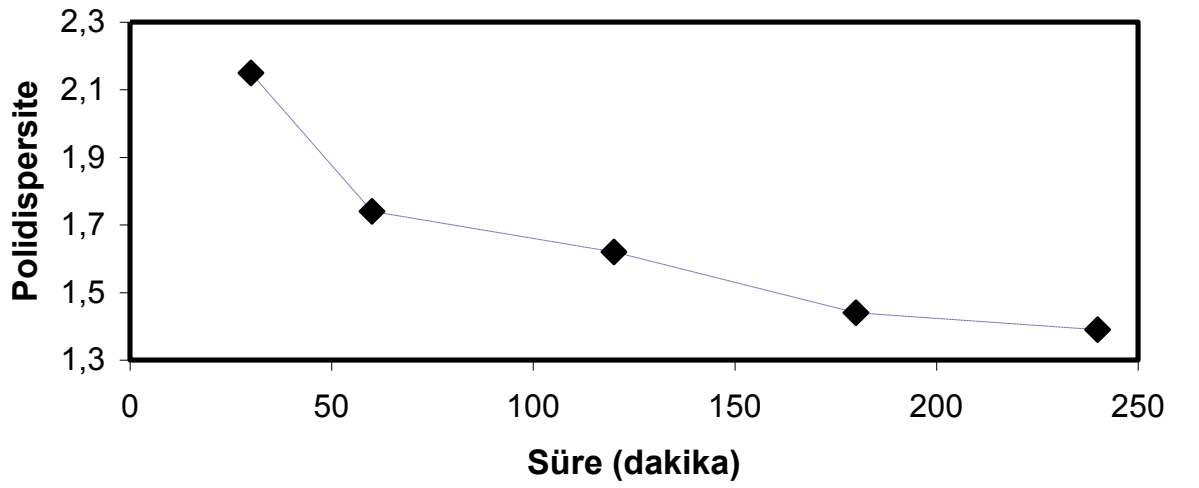
Şekil 3.3. Farklı sürelerde sonlandırılan pirazabol merkezli PMMA’ ın GPC sinyalleri

Tablo 3.3. Farklı sürelerde sonlandırılan pirazabol merkezli PMMA’ ın GPC verileri

| Süre | Mn (g/mol) | PDI  |
|------|------------|------|
| 30   | 12739      | 2,15 |
| 60   | 16673      | 1,74 |
| 120  | 18755      | 1,62 |
| 180  | 19620      | 1,44 |
| 240  | 20004      | 1,39 |



Şekil 3.4. Sayıca ortalama molekül ağırlığının (Mn) zamana karşı değişimi



Şekil.3.5. Polidispersitelerin zamana karşı değişimi

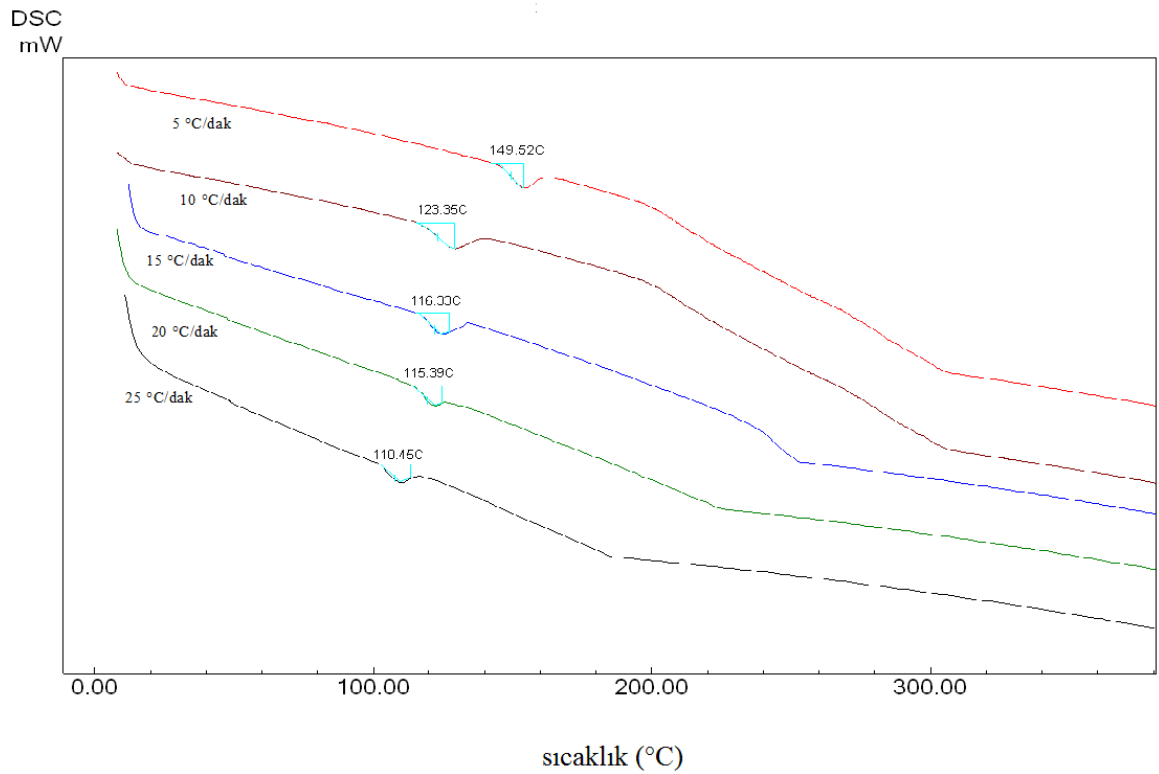
### 3.3. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

#### 3.3.1. Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilatın DSC Ölçümleri

Pirazabol merkezli polimerin camısı geçiş sıcaklığı farklı ısıtma hızlarında DSC tekniği ile belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarında 350 °C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi. PMMA<sub>240</sub> polimerinin farklı ısıtma hızlarındaki DSC termogramları Şekil 3.6' da, camısı geçiş sıcaklıkları ise Tablo 3.4'de gösterildi.

Tablo 3.4. PMMA<sub>240</sub> polimerinin farklı ısıtma hızlarında DSC verileri

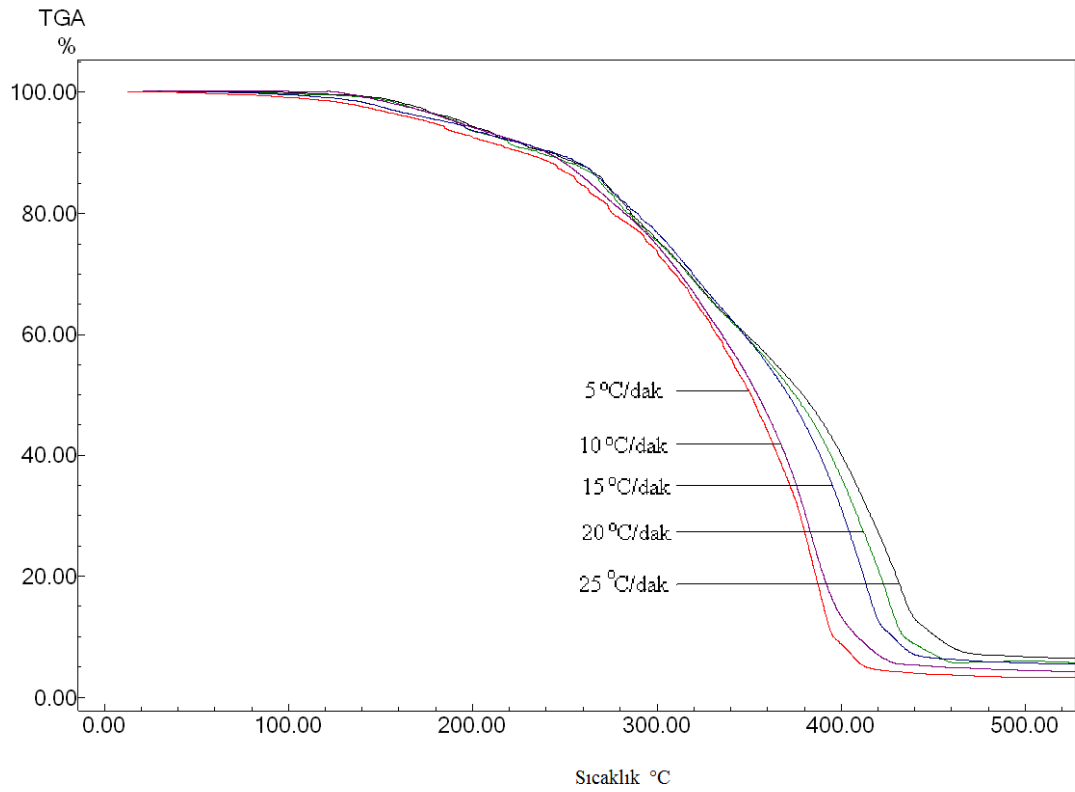
| Isıtma Hızı (°C/dak) | Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) |
|----------------------|---|
| 5                    | 149 °C                                  |
| 10                   | 123 °C                                  |
| 15                   | 116 °C                                  |
| 20                   | 115 °C                                  |
| 25                   | 110 °C                                  |



Şekil 3.6. PMMA<sub>240</sub> polimerinin farklı ısıtma hızlarında DSC termogramları

### 3.3.2. Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilatın TGA Ölçümleri

Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın (240 dakikada sonlandırılan polimer olan PMMA240 denemiştir) termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar analiz edildi. Elde edilen termogramlar Şekil 3.7'de, deneysel veriler ise Tablo 3.5'de verildi.



Şekil 3.7. Poli-pyrazabol-metilmetakrilat-240 dk farklı sıcaklıklarda TGA Spektrumları

Tablo 3.5. PMMA<sub>240</sub> polimerinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışı

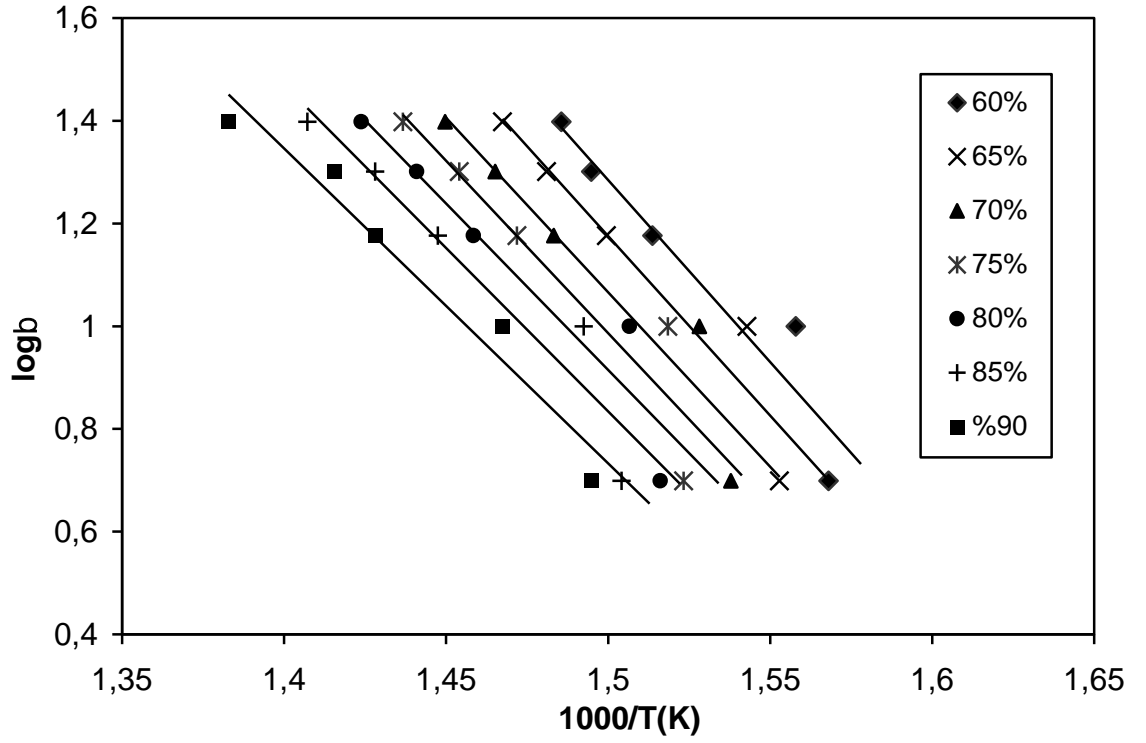
| Isıtma Hızı(°C) | T <sub>baş</sub> (°C)<br>1.Bozunma | T <sub>baş</sub> (°C)<br>2.Bozunma | T <sub>bitiş</sub><br>(°C) | T <sub>%50</sub><br>(°C) | 300°C'de<br>%Ağırlık<br>Kaybı | 400°C'de<br>%Ağırlık<br>Kaybı | 500°C'de<br>%Artık |
|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| 5               | 54                                 | 246                                | 417                        | 351,5                    | 24,76                         | 93,33                         | 4,78               |
| 10              | 67                                 | 256                                | 430                        | 355,5                    | 23,81                         | 90                            | 5,26               |
| 15              | 83                                 | 258                                | 439                        | 372,4                    | 23,34                         | 76,2                          | 7,21               |
| 20              | 86                                 | 265                                | 458                        | 375,5                    | 22,88                         | 72,38                         | 5,94               |
| 25              | 98                                 | 267                                | 470                        | 380                      | 22,38                         | 69,52                         | 7,27               |

### 3.3.3. Termal Bozunma Kinetiği Ölçümleri

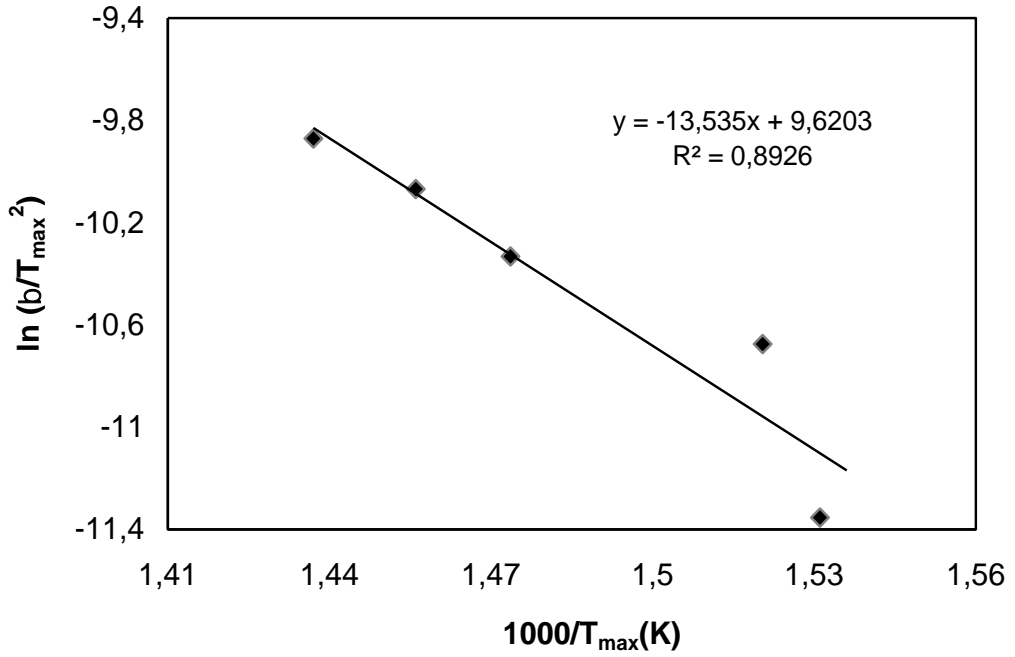
Termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye ısıtılan pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın (PMMA<sub>240</sub>) termal bozunma kinetiğini değerlendirmek için Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger, Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz Metzger kinetik metotları kullanıldı. Bu kinetik metotlardan Flynn-Wall-Ozawa metodu için farklı dönüşüm yüzdelerinde hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 3.6'da,  $\log\beta 1000/T$  eğrileri ise Şekil 3.8'de verildi. Kissinger metodu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen  $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1000/T_{max}$  eğrisi ise Şekil 3.9'da gösterildi.

Tablo 3.6. Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan aktivasyon enerjileri

| % Bozunma | E (kJ/mol) | R      |
|-----------|------------|--------|
| 60        | 128,93     | 0,9110 |
| 65        | 127,27     | 0,9114 |
| 70        | 123,60     | 0,9090 |
| 75        | 122,03     | 0,8807 |
| 80        | 117,94     | 0,9050 |
| 85        | 115,61     | 0,9127 |
| 90        | 111,48     | 0,9535 |
| Ortalama  | 120,98     |        |



Şekil 3.8. Flynn Wall Ozawa metoduna göre farklı bozunma yüzdelerindeki  $\log \beta$   $1000/T$  eğrileri

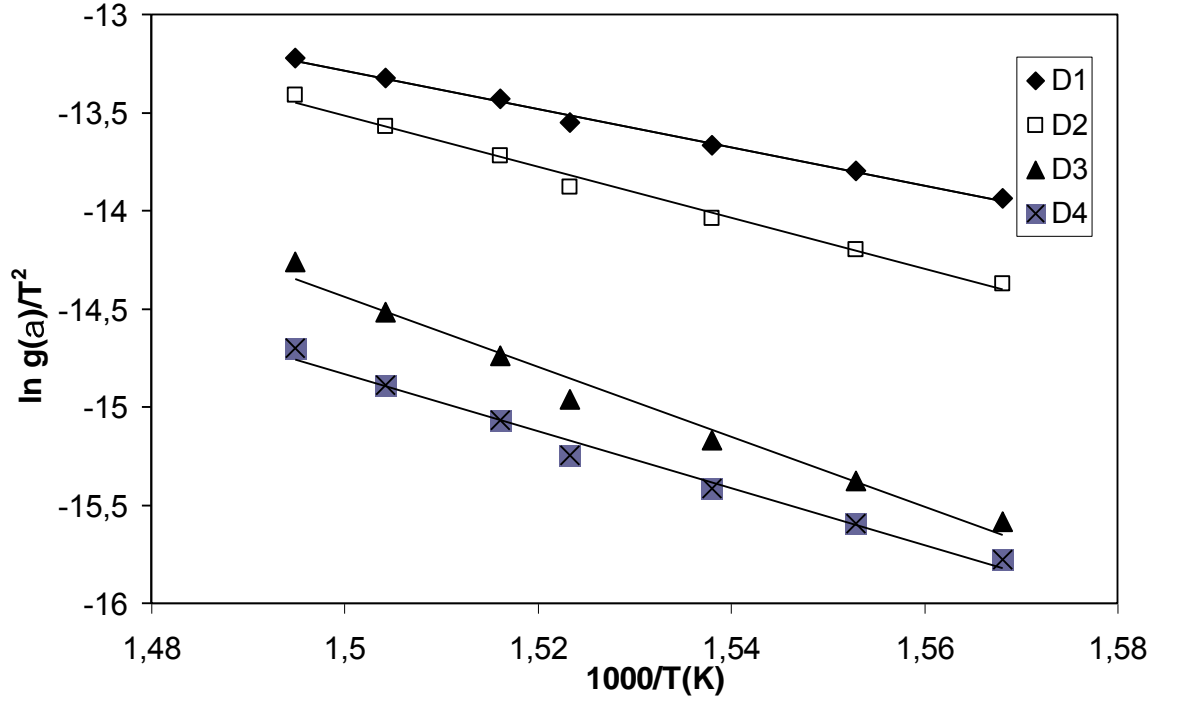


Şekil3.9. Kissinger Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında elde edilen  $\ln(\beta/T_{max}^2)$   $1000/T_{max}$  eğrisi

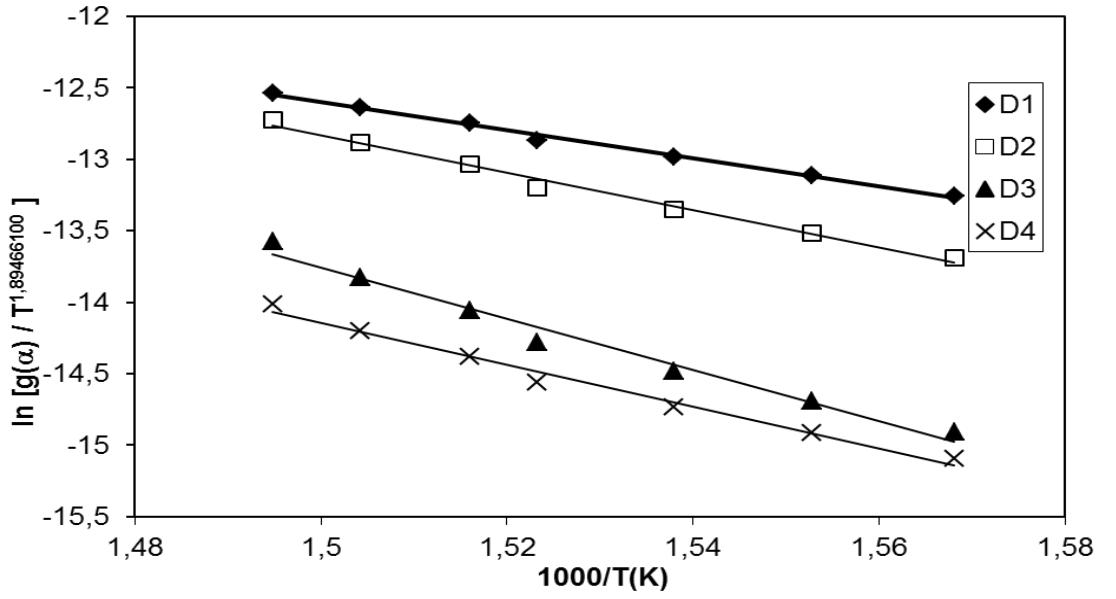
Ş

Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz Metzger kinetik metotları kullanıldı. Tablo 1.1’de verilen her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, Coats-Redfern metoduna göre,  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  e karşı  $1000/T$  grafiğinin eğiminden, Tang metoduna göre,  $\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$  e karşı  $1000/T$  grafiğinden elde edilen grafiğin eğiminden, Madhusudanan metoduna göre  $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$  grafiğinden elde edilen eğimden; Van Krevelen metoduna göre  $\log g(\alpha)$  ya karşı  $\log T$  grafiğinin eğiminden ve Horowitz Metzger metoduna göre  $\ln g(\alpha) - T$  grafiğinden elde edilen eğimden kolaylıkla hesaplanabilir. Bütün bu metotlara göre 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarında, her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon (R) değerleri sırasıyla Tablo 3.7, Tablo 3.8, Tablo 3.9, Tablo 3.10 ve Tablo 3.11’de verildi.

Tablo 3.(7-11)’deki veriler analiz edildiğinde, bütün metotlar için  $D_n$  yayılma tipi yavaşlama mekanizmaları için hesaplanan aktivasyon enerjileri, reaksiyon mekanizmasından bağımsız olan Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjilerine en yakın değerlerdir. Bu nedenle, sadece  $D_n$  mekanizmalarına karşılık gelen grafikler her bir metot için gösterildi. Buna göre, Coats-Redfern metoduna göre  $D_n$  mekanizma eğrileri Şekil 3.10’da gösterilirken, Tang metoduna göre Şekil 3.11’de Madhusudanan metoduna göre Şekil 3.12’de, Van Krevelen metoduna göre Şekil 3.13’de ve Horowitz Metzger metoduna göre ise Şekil 3.14’de gösterildi.

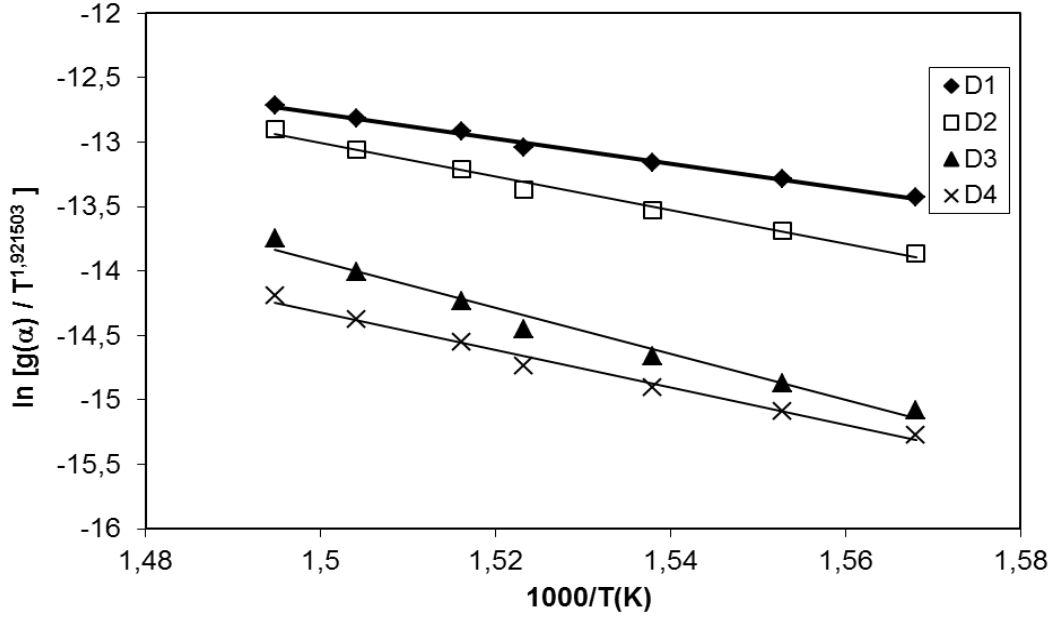


Şekil 3.10. Coats Redfern metoduna göre Dn mekanizma eğrileri

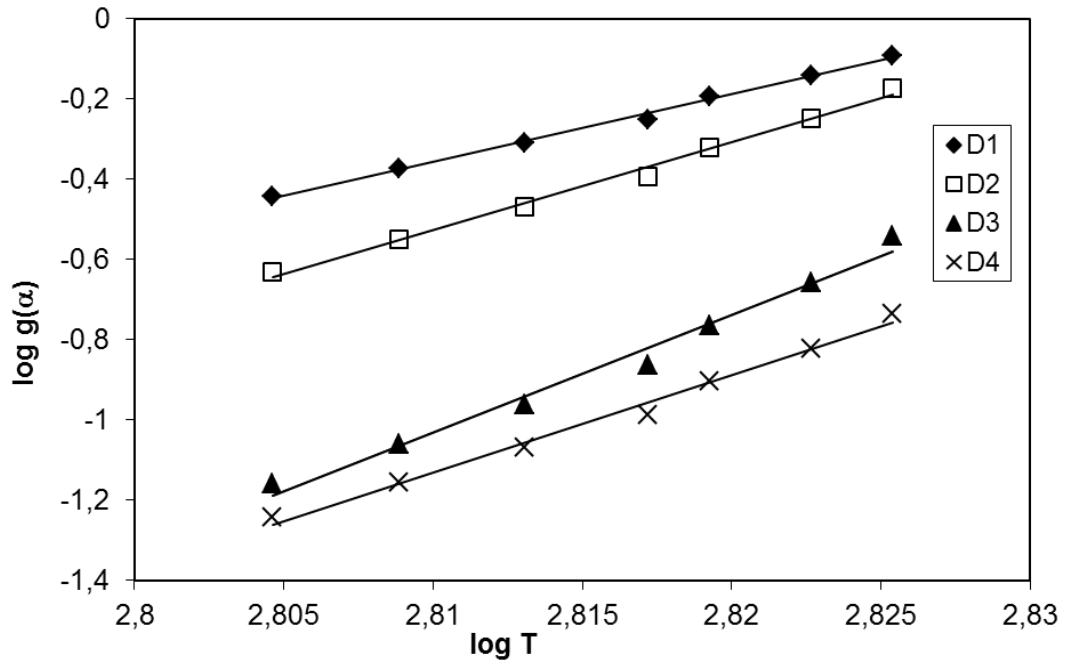


Şekil 3.11. Tang metoduna göre Dn mekanizma eğrileri

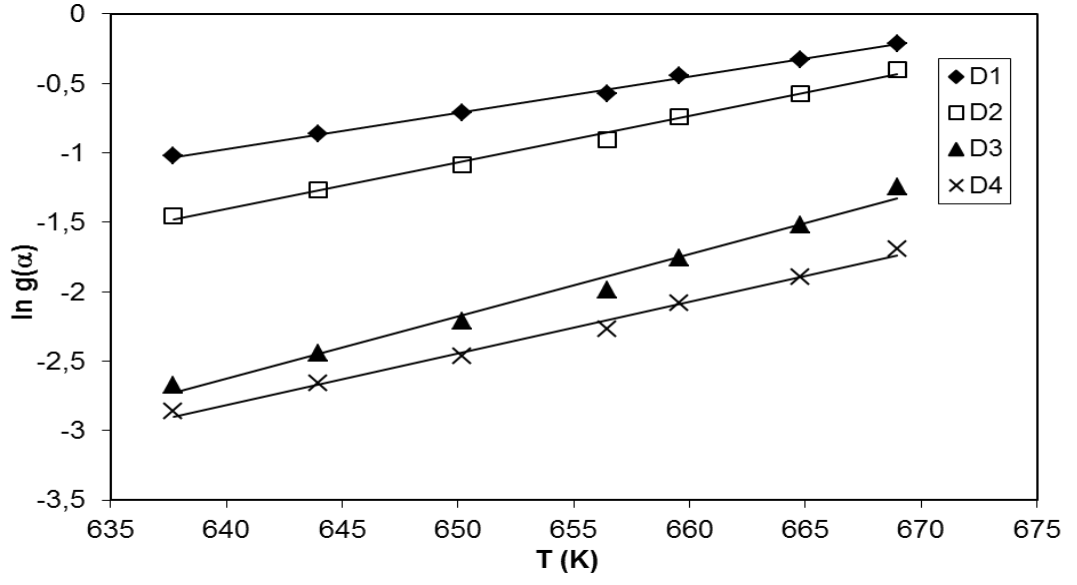




Şekil 3.12. Madhusudanan metoduna göre Dn mekanizma eğrileri



Şekil 3.13. Van Krevelen metoduna göre Dn mekanizma eğrileri



Şekil 3.14. Horowitz Metzger metoduna göre Dn mekanizma eğrileri

Tablo 3.7. Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 5 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri

| Mekanizma      | Coats-Redfern Metodu |        | Tang Metodu             |        | Madhusudanan Metodu |        |
|----------------|----------------------|--------|-------------------------|--------|---------------------|--------|
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)              | R      | E (kJ/mol)          | R      |
| A <sub>2</sub> | 40,18                | 0,9575 | 52,35                   | 0,9743 | 40,57               | 0,9579 |
| A <sub>3</sub> | 23,16                | 0,9439 | 31,44                   | 0,9687 | 23,57               | 0,9458 |
| A <sub>4</sub> | 14,66                | 0,9236 | 20,99                   | 0,9609 | 15,07               | 0,9274 |
| R <sub>1</sub> | 35,11                | 0,9934 | 38,74                   | 0,9889 | 35,50               | 0,9936 |
| R <sub>2</sub> | 58,74                | 0,9820 | 70,00                   | 0,9861 | 59,12               | 0,9822 |
| R <sub>3</sub> | 68,53                | 0,9769 | 83,39                   | 0,9838 | 68,89               | 0,9772 |
| D <sub>1</sub> | 81,07                | 0,9950 | 87,85                   | 0,9913 | 81,43               | 0,9950 |
| D <sub>2</sub> | 107,94               | 0,9901 | 122,47                  | 0,9902 | 108,27              | 0,9902 |
| D <sub>3</sub> | 147,91               | 0,9800 | 177,16                  | 0,9856 | 148,21              | 0,9801 |
| D <sub>4</sub> | 120,91               | 0,9868 | 140,09                  | 0,9888 | 121,23              | 0,9869 |
| F <sub>1</sub> | 91,21                | 0,9661 | 115,07                  | 0,9785 | 91,56               | 0,9664 |
| F <sub>2</sub> | 137,91               | 0,9021 | 199,72                  | 0,9484 | 138,22              | 0,9026 |
| F <sub>3</sub> | 286,69               | 0,9086 | 409,83                  | 0,9508 | 286,87              | 0,9088 |
| Mekanizma      | Van Krevelen Metodu  |        | Horowith Metzger Metodu |        |                     |        |
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)              | R      |                     |        |
| A <sub>2</sub> | 45,66                | 0,9746 | 50,31                   | 0,9766 |                     |        |
| A <sub>3</sub> | 28,63                | 0,9746 | 33,54                   | 0,9766 |                     |        |
| A <sub>4</sub> | 20,12                | 0,9746 | 25,16                   | 0,9766 |                     |        |
| R <sub>1</sub> | 40,55                | 0,9966 | 47,70                   | 0,9970 |                     |        |
| R <sub>2</sub> | 65,22                | 0,9882 | 73,60                   | 0,9895 |                     |        |
| R <sub>3</sub> | 74,03                | 0,9841 | 85,04                   | 0,9856 |                     |        |
| D <sub>1</sub> | 86,53                | 0,9966 | 95,40                   | 0,9970 |                     |        |
| D <sub>2</sub> | 113,44               | 0,9928 | 124,41                  | 0,9937 |                     |        |
| D <sub>3</sub> | 153,49               | 0,9841 | 170,10                  | 0,9856 |                     |        |
| D <sub>4</sub> | 126,43               | 0,9900 | 144,55                  | 0,9912 |                     |        |
| F <sub>1</sub> | 96,76                | 0,9748 | 100,62                  | 0,9766 |                     |        |
| F <sub>2</sub> | 143,65               | 0,9181 | 141,63                  | 0,9217 |                     |        |
| F <sub>3</sub> | 292,74               | 0,9181 | 283,26                  | 0,9217 |                     |        |

Tablo 3.8. Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 10 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri

| Mekanizma      | Coats-Redfern Metodu |        | Tang Metodu |                         | Madhusudanan Metodu |        |
|----------------|----------------------|--------|-------------|-------------------------|---------------------|--------|
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)  | R                       | E (kJ/mol)          | R      |
| A <sub>2</sub> | 33,28                | 0,9863 | 33,65       | 0,9692                  | 33,68               | 0,9867 |
| A <sub>3</sub> | 18,52                | 0,9803 | 18,93       | 0,9569                  | 18,94               | 0,9812 |
| A <sub>4</sub> | 11,14                | 0,9694 | 11,57       | 0,9359                  | 11,56               | 0,9716 |
| R <sub>1</sub> | 28,08                | 0,9457 | 23,25       | 0,8930                  | 28,41               | 0,9473 |
| R <sub>2</sub> | 48,75                | 0,9788 | 45,46       | 0,9524                  | 49,14               | 0,9791 |
| R <sub>3</sub> | 57,40                | 0,9841 | 55,04       | 0,9629                  | 57,79               | 0,9843 |
| D <sub>1</sub> | 66,99                | 0,9619 | 56,99       | 0,9267                  | 67,37               | 0,9624 |
| D <sub>2</sub> | 90,46                | 0,9757 | 81,47       | 0,9489                  | 90,81               | 0,9759 |
| D <sub>3</sub> | 125,80               | 0,9868 | 120,59      | 0,9691                  | 126,13              | 0,9869 |
| D <sub>4</sub> | 101,90               | 0,9806 | 94,05       | 0,9574                  | 102,25              | 0,9808 |
| F <sub>1</sub> | 77,55                | 0,9900 | 77,80       | 0,9771                  | 77,92               | 0,9901 |
| F <sub>2</sub> | 121,45               | 0,9798 | 140,79      | 0,9975                  | 121,48              | 0,9800 |
| F <sub>3</sub> | 253,90               | 0,9814 | 292,09      | 0,9977                  | 254,12              | 0,9815 |
| Mekanizma      | Van Krevelen Metodu  |        |             | Horowitz Metzger Metodu |                     |        |
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)  | R                       |                     |        |
| A <sub>2</sub> | 38,56                | 0,9917 | 42,95       | 0,9909                  |                     |        |
| A <sub>3</sub> | 23,88                | 0,9917 | 28,63       | 0,9909                  |                     |        |
| A <sub>4</sub> | 16,54                | 0,9917 | 21,48       | 0,9909                  |                     |        |
| R <sub>1</sub> | 33,26                | 0,9691 | 40,20       | 0,9660                  |                     |        |
| R <sub>2</sub> | 53,91                | 0,9843 | 62,95       | 0,9824                  |                     |        |
| R <sub>3</sub> | 62,52                | 0,9876 | 73,17       | 0,9860                  |                     |        |
| D <sub>1</sub> | 71,99                | 0,9691 | 80,39       | 0,9660                  |                     |        |
| D <sub>2</sub> | 95,34                | 0,9876 | 105,44      | 0,9762                  |                     |        |
| D <sub>3</sub> | 130,51               | 0,9876 | 146,34      | 0,9860                  |                     |        |
| D <sub>4</sub> | 106,73               | 0,9824 | 124,23      | 0,9803                  |                     |        |
| F <sub>1</sub> | 82,58                | 0,9917 | 85,90       | 0,9909                  |                     |        |
| F <sub>2</sub> | 126,41               | 0,9847 | 123,56      | 0,9864                  |                     |        |
| F <sub>3</sub> | 258,27               | 0,9847 | 247,13      | 0,9864                  |                     |        |

Tablo 3.9.Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 15 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri

| Mekanizma      | Coats-Redfern Metodu |        | Tang Metodu             |        | Madhusudanan Metodu |        |
|----------------|----------------------|--------|-------------------------|--------|---------------------|--------|
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)              | R      | E (kJ/mol)          | R      |
| A <sub>2</sub> | 34,28                | 0,9912 | 38,56                   | 0,9945 | 34,69               | 0,9914 |
| A <sub>3</sub> | 19,08                | 0,9877 | 22,02                   | 0,9925 | 19,51               | 0,9883 |
| A <sub>4</sub> | 11,49                | 0,9815 | 13,87                   | 0,9892 | 11,92               | 0,9828 |
| R <sub>1</sub> | 29,21                | 0,9845 | 27,33                   | 0,9636 | 29,63               | 0,9849 |
| R <sub>2</sub> | 50,47                | 0,9954 | 52,06                   | 0,9883 | 50,87               | 0,9955 |
| R <sub>3</sub> | 59,31                | 0,9956 | 62,69                   | 0,9920 | 59,70               | 0,9957 |
| D <sub>1</sub> | 69,72                | 0,9893 | 65,46                   | 0,9746 | 70,10               | 0,9894 |
| D <sub>2</sub> | 93,82                | 0,9947 | 92,77                   | 0,9851 | 94,17               | 0,9947 |
| D <sub>3</sub> | 129,89               | 0,9963 | 136,21                  | 0,9932 | 130,26              | 0,9964 |
| D <sub>4</sub> | 105,52               | 0,9960 | 106,75                  | 0,9888 | 105,87              | 0,9960 |
| F <sub>1</sub> | 79,86                | 0,9934 | 87,92                   | 0,9958 | 80,23               | 0,9935 |
| F <sub>2</sub> | 123,64               | 0,9856 | 156,68                  | 0,9919 | 123,97              | 0,9589 |
| F <sub>3</sub> | 258,57               | 0,9619 | 324,18                  | 0,9924 | 258,79              | 0,9620 |
| Mekanizma      | Van Krevelen Metodu  |        | Horowitz Metzger Metodu |        |                     |        |
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)              | R      |                     |        |
| A <sub>2</sub> | 39,88                | 0,9956 | 44,54                   | 0,9963 |                     |        |
| A <sub>3</sub> | 24,70                | 0,9956 | 29,70                   | 0,9963 |                     |        |
| A <sub>4</sub> | 17,12                | 0,9956 | 22,27                   | 0,9963 |                     |        |
| R <sub>1</sub> | 34,77                | 0,9909 | 42,04                   | 0,9894 |                     |        |
| R <sub>2</sub> | 56,02                | 0,9968 | 65,53                   | 0,9964 |                     |        |
| R <sub>3</sub> | 64,86                | 0,9971 | 76,04                   | 0,9971 |                     |        |
| D <sub>1</sub> | 75,19                | 0,9909 | 84,08                   | 0,9894 |                     |        |
| D <sub>2</sub> | 99,26                | 0,9952 | 109,98                  | 0,9943 |                     |        |
| D <sub>3</sub> | 135,35               | 0,9971 | 152,09                  | 0,9971 |                     |        |
| D <sub>4</sub> | 110,96               | 0,9964 | 129,35                  | 0,9958 |                     |        |
| F <sub>1</sub> | 85,39                | 0,9956 | 89,07                   | 0,9963 |                     |        |
| F <sub>2</sub> | 129,28               | 0,9679 | 126,72                  | 0,9708 |                     |        |
| F <sub>3</sub> | 264,20               | 0,9679 | 253,43                  | 0,9708 |                     |        |

Tablo 3.10. Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 20 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri

| Mekanizma      | Coats-Redfern Metodu |        | Tang Metodu             |        | Madhusudanan Metodu |        |
|----------------|----------------------|--------|-------------------------|--------|---------------------|--------|
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)              | R      | E (kJ/mol)          | R      |
| A <sub>2</sub> | 36,31                | 0,9867 | 42,43                   | 0,9956 | 36,73               | 0,9870 |
| A <sub>3</sub> | 20,40                | 0,9817 | 24,65                   | 0,9943 | 20,83               | 0,9824 |
| A <sub>4</sub> | 12,44                | 0,9732 | 15,75                   | 0,9923 | 12,88               | 0,9749 |
| R <sub>1</sub> | 31,20                | 0,9966 | 30,60                   | 0,9931 | 31,62               | 0,9967 |
| R <sub>2</sub> | 53,41                | 0,9978 | 57,26                   | 0,9991 | 53,82               | 0,9978 |
| R <sub>3</sub> | 62,64                | 0,9957 | 68,7                    | 0,9988 | 63,03               | 0,9958 |
| D <sub>1</sub> | 73,82                | 0,9977 | 72,12                   | 0,9951 | 74,21               | 0,9977 |
| D <sub>2</sub> | 99,03                | 0,9992 | 101,62                  | 0,9985 | 99,40               | 0,9992 |
| D <sub>3</sub> | 136,71               | 0,9964 | 148,32                  | 0,9989 | 137,04              | 0,9964 |
| D <sub>4</sub> | 111,25               | 0,9987 | 116,66                  | 0,9992 | 111,60              | 0,9987 |
| F <sub>1</sub> | 84,05                | 0,9898 | 95,79                   | 0,9965 | 84,43               | 0,9899 |
| F <sub>2</sub> | 129,13               | 0,9433 | 168,79                  | 0,9761 | 129,47              | 0,9437 |
| F <sub>3</sub> | 269,69               | 0,9476 | 348,51                  | 0,9775 | 269,91              | 0,9478 |
| Mekanizma      | Van Krevelen Metodu  |        | Horowitz Metzger Metodu |        |                     |        |
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)              | R      |                     |        |
| A <sub>2</sub> | 42,02                | 0,9932 | 46,80                   | 0,9944 |                     |        |
| A <sub>3</sub> | 26,11                | 0,9932 | 31,20                   | 0,9944 |                     |        |
| A <sub>4</sub> | 18,16                | 0,9932 | 23,40                   | 0,9944 |                     |        |
| R <sub>1</sub> | 36,87                | 0,9977 | 44,28                   | 0,9971 |                     |        |
| R <sub>2</sub> | 59,10                | 0,9989 | 68,80                   | 0,9992 |                     |        |
| R <sub>3</sub> | 68,33                | 0,9976 | 79,74                   | 0,9982 |                     |        |
| D <sub>1</sub> | 79,45                | 0,9977 | 88,56                   | 0,9971 |                     |        |
| D <sub>2</sub> | 104,66               | 0,9994 | 115,66                  | 0,9993 |                     |        |
| D <sub>3</sub> | 142,37               | 0,9976 | 159,48                  | 0,9982 |                     |        |
| D <sub>4</sub> | 116,88               | 0,9992 | 135,65                  | 0,9994 |                     |        |
| F <sub>1</sub> | 89,76                | 0,9932 | 93,60                   | 0,9944 |                     |        |
| F <sub>2</sub> | 134,98               | 0,9548 | 132,55                  | 0,9580 |                     |        |
| F <sub>3</sub> | 275,68               | 0,9548 | 265,09                  | 0,9580 |                     |        |

Tablo 3.11. Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 25 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri

| Mekanizma      | Coats-Redfern Metodu |        | Tang Metodu             |        | Madhusudanan Metodu |        |
|----------------|----------------------|--------|-------------------------|--------|---------------------|--------|
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)              | R      | E (kJ/mol)          | R      |
| A <sub>2</sub> | 27,01                | 0,9906 | 29,40                   | 0,9870 | 27,44               | 0,9909 |
| A <sub>3</sub> | 14,14                | 0,9850 | 15,89                   | 0,9799 | 14,58               | 0,9859 |
| A <sub>4</sub> | 7,71                 | 0,9723 | 9,14                    | 0,9656 | 8,15                | 0,9752 |
| R <sub>1</sub> | 22,59                | 0,9662 | 20,02                   | 0,9242 | 23,02               | 0,9675 |
| R <sub>2</sub> | 65,58                | 0,9900 | 40,36                   | 0,9740 | 41,04               | 0,9902 |
| R <sub>3</sub> | 48,15                | 0,9924 | 49,12                   | 0,9816 | 48,54               | 0,9926 |
| D <sub>1</sub> | 56,79                | 0,9789 | 51,16                   | 0,9528 | 57,17               | 0,9792 |
| D <sub>2</sub> | 77,21                | 0,9883 | 73,59                   | 0,9705 | 77,57               | 0,9884 |
| D <sub>3</sub> | 107,89               | 0,9940 | 109,35                  | 0,9853 | 108,21              | 0,9941 |
| D <sub>4</sub> | 87,16                | 0,9912 | 85,10                   | 0,9769 | 87,49               | 0,9913 |
| F <sub>1</sub> | 65,61                | 0,9935 | 69,91                   | 0,9910 | 65,98               | 0,9936 |
| F <sub>2</sub> | 103,16               | 0,9675 | 127,00                  | 0,9990 | 103,48              | 0,9677 |
| F <sub>3</sub> | 217,93               | 0,9705 | 265,12                  | 0,9991 | 218,10              | 0,9707 |
| Mekanizma      | Van Krevelen Metodu  |        | Horowith Metzger Metodu |        |                     |        |
|                | E (kJ/mol)           | R      | E (kJ/mol)              | R      |                     |        |
| A <sub>2</sub> | 32,74                | 0,9956 | 37,47                   | 0,9957 |                     |        |
| A <sub>3</sub> | 19,90                | 0,9956 | 24,89                   | 0,9957 |                     |        |
| A <sub>4</sub> | 13,48                | 0,9956 | 18,74                   | 0,9957 |                     |        |
| R <sub>1</sub> | 28,29                | 0,9834 | 35,70                   | 0,9808 |                     |        |
| R <sub>2</sub> | 46,31                | 0,9932 | 55,99                   | 0,9920 |                     |        |
| R <sub>3</sub> | 53,82                | 0,9947 | 65,21                   | 0,9940 |                     |        |
| D <sub>1</sub> | 62,38                | 0,9834 | 71,40                   | 0,9808 |                     |        |
| D <sub>2</sub> | 83,32                | 0,9898 | 93,65                   | 0,9880 |                     |        |
| D <sub>3</sub> | 114,17               | 0,9947 | 130,42                  | 0,9940 |                     |        |
| D <sub>4</sub> | 93,31                | 0,9921 | 111,42                  | 0,9908 |                     |        |
| F <sub>1</sub> | 71,75                | 0,9956 | 74,94                   | 0,9957 |                     |        |
| F <sub>2</sub> | 109,65               | 0,9765 | 106,15                  | 0,9796 |                     |        |
| F <sub>3</sub> | 225,13               | 0,9765 | 212,31                  | 0,9796 |                     |        |

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bileşimleri, yapıları ve fonksiyonalteleri iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi polimer kimyasında uzun zamandan beri amaç edinilmiştir. Tipik olarak zincir transferlerinin ve zincir sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda ilerleyen polimerizasyonlarda yaşayan polimerizasyon teknikleri uygulanabilmektedir (Szwarc 1956). Yaşayan polimerizasyon üzerinde çok sayıdaki akademik ve endüstriyel araştırma anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak bu teknikler arsında, molekül ağırlığı ve uç fonksiyonları kontrol etmek için birkaç yöntem geliştirilmişse de en başarılı metotlardan biri bakır halojenür/azot içerikli ligand katalist sistemine dayalı olan atom transfer radikal polimerizasyonudur (Matyjaszewski 1997).

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) son on yıldan beri hızlıca geliştirilmiş ve günümüzde süstitüe stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, metakril amitler ve akrilonitril gibi geniş bir monomer türevlerinin polimerleştirilmesinde uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Matyjasweski 2001). Atom transfer radikal polimerizasyonu ile kontrollü olarak lineer, çeşitli şekillerde dallanmış homo ve kopolimerler, aş kopolimerleri, diblok ve çok bloklu kopolimerler sentezlendiği gibi belli bir merkezden dışarıya doğru çok kollu büyümelerle yıldız polimerlerin sentezi de kolayca yapılabilmektedir (Kurt 2009).

Polimerlerin termal stabilitelerine bağlı olarak termal davranışlarının araştırılması birçok uygulama için zorunludur. Bu amaçla, termal davranışların incelenmesinde termogravimetrik analiz metodu (TGA), basit kullanımı ve kesin sonuç vermesi bakımından oldukça yaygın kullanılan bir tekniktir (Nunez 2000). TGA metodu aynı zamanda polimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjilerinin tespitinde de kullanılmaktadır (Peterson 2001).

Bu çalışmada öncelikle, atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla, 2,6-dibromo pirazabol başlatıcısı varlığında CuBr/2,2'-bipiridin katalist sistemi ile katalizlenen metil metakrilatın 100 °C'de farklı sürelerde sonlandırılan bir seri iki kollu polimeri sentezlendi. Polimerin hazırlanmasında pirazabol (başlatıcı) : CuBr : bipiridin : metil metakrilat oranları (molca) sırasıyla 1:8:16:800 olarak alındı. ATRP şartları Tablo



2.1’de özetlendi. Şekil 2.1, ATRP ile pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın sentez reaksiyonunu göstermektedir. Hazırlanan pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat polimerler serisinin IR spektrumlarında (Şekil 3.1), 2850–3050  $\text{cm}^{-1}$  aromatik (pirazabol merkez) ve alifatik C-H gerilmeleri, 1727  $\text{cm}^{-1}$  MMA birimlerindeki metakrilat ester C=O, 1637  $\text{cm}^{-1}$  C=N gerilme titreşimi (pirazabol merkez), 1590  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C gerilme titreşimi, 1150  $\text{cm}^{-1}$  C-O asimetrik gerilmesi için en karakteristik bandlardır. Polimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 3.2’de gösterildi. Bu spektumda 7.27 ppm  $\text{CDCl}_3$ , 3.60 ppm MMA birimlerindeki  $-\text{COOCH}_3$  protonları, 3.1 ppm polimer zincir ucundaki  $-\text{CH}_2\text{Br}$  protonları, 1.9 ppm polimer ana zincirindeki  $-\text{CH}_2$  protonları, 0.9 ppm polimer ana zincirindeki  $-\text{CH}_3$  protonları için karakteristik sinyallerdir.

Farklı sürelerde sonlandırılan bir seri polimetilmetakrilatın ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile yapıldı. Farklı sürelerde sonlandırılan pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın GPC sinyalleri Şekil 3.3’de, verileri ise Tablo 3.3’de gösterildi. Polimerizasyon süresi 30 dakikadan 240 dakikaya arttırıldığında sayıca ortalama molekül ağırlığı yaklaşık olarak 12700’dan 20000’e çıkmaktadır. Sayıca ortalama molekül ağırlığında zamanla bir artış meydana gelirken, tersi durumda, polimerizasyon süresi 30 dakikadan 240 dakikaya yükseldiğinde polidispersitede 2,15’den 1,39’a bir azalma gözlemlendi.

Farklı sürelerde sonlandırılan polimerlerin sayıca molekül ağırlıklarının zamanla artışı, başlatıcı birimlerindeki aktif halojenlerin polimerizasyon esnasında transfer edilerek aktivasyon ve deaktivasyon yönündeki reaksiyon basamakları arasında bir dinamik dengenin var olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre polimerizasyon serbest radikal polimerizasyon yerine yaşayan karakterli bir polimerizasyonu tercih etmektedir (Kato 1995). Ayrıca, polidispersitenin zamanla azalma göstermesi, pirazabol merkezli MMA’nın iki kollu polimerizasyon kinetiğinin kontrollü bir polimerizasyon kinetiğine uyduğu sonucunu çıkarmaktadır (Matyjaszewski 1998). Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 sırasıyla sayıca ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitelerin zamana karşı değişimlerini göstermektedir.

240 dakikada sonlandırılan pirazabol merkezli polimetilmetakrilatın ( $\text{PMMA}_{240}$ ) camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) DSC termogramlarından ölçüldü. Bu amaçla alınan belirli

miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarında 350 °C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi. PMMA<sub>240</sub>'ın farklı ısıtma hızlarındaki DSC termogramları Şekil 3.6' da gösterildi. Elde edilen DSC eğrilerinden, 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarında ölçülen camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 149 °C, 123 °C, 116 °C, 115 °C ve 110 °C olarak kaydedildi. Bu sonuçlara göre, ısıtma hızının artması zincir hareketliliğinde ve serbest hacimde bir artış gerçekleştirmiştir. Bu durum polimerde Tg değerlerini düşürücü bir etkiye neden olmuştur.

Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın (PMMA<sub>240</sub>) termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar analiz edildi. Şekil 3.7 polimerin TGA eğrilerini göstermektedir. Şekil 3.7'den bozunmanın yaklaşık 100-250 °C ve 250-450 °C olmak üzere iki kademe gerçekleştiği görüldü. Elde edilen TGA eğrilerinden (Şekil 3.7) polimerin farklı ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları, bitiş bozunma sıcaklıkları, %50 bozunmanın olduğu sıcaklık, 300 ve 400 °C'deki bozunma yüzdeleri belirlendi. Polimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri Tablo 3.5'de verildi. 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarında polimerin başlangıç bozunma sıcaklıkları 54 °C, 67 °C, 83 °C, 86 °C ve 98 °C olarak ölçülürken, ikinci bölge bozunma sıcaklıkları ise 246 °C, 256 °C, 258 °C, 265 °C ve 267 °C olarak kaydedildi. Isıtma hızı arttıkça TGA eğrileri ve pik sıcaklıklarında bir artış gerçekleşmektedir. Bu durum pek çok polimerin termal bozunmasında gözlenen bir davranıştır (Meng 2007, Kurt 2009 ve 2010, Li 2004). Ayrıca, termogravimetrik verilerden fraksiyonel bozunma değerleri ( $\alpha$ ) de tespit edildi. Sıcaklığın kontrollü artışı ile bu değerlerde bir artışın olduğu gözlemlendi.

Termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın (PMMA<sub>240</sub>) termal bozunma aktivasyon enerjileri Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metodlarına göre tayin edildi. Bu iki metod, reaksiyon mertebisini ve bozunma mekanizmasını bilmeye gerek kalmadan aktivasyon enerjisini belirlemeye yarayan integral metodlardır (Nunez 2001). Flynn-Wall-Ozawa metodu için %60, %65, %70, %75, %80, %85 ve %90 dönüşüm değerlerinde ölçümler alındı. Farklı

dönüşümlerde tespit edilen  $1000/T$  sıcaklık değerlerine karşı  $\log\beta$  değerleri Şekil 3.8’de grafiğe geçirildi. Elde edilen bir seri doğrunun eğiminden, her bir dönüşüm yüzdesine karşılık gelen aktivasyon enerji değeri ayrı ayrı hesaplandı ve Tablo 3.36’da verildi. Bu değerler arasında polimer için ortalama aktivasyon enerji değeri 120,98 kJ/mol olarak hesaplandı. %75’lik dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (122,03 kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değerine en yakın değere karşılıktır. Reaksiyon mertebisinden bağımsız diğer bir metot olan Kissinger metodu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen  $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1000/T_{max}$  eğrisi ise Şekil 3.9’da gösterildi. Bu metota göre aktivasyon enerji değerinin hesaplanabilmesi için gerek duyulan maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklıklar ( $T_{max}$ ) 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarında sırasıyla 380 °C, 384.55 °C, 405.45°C, 416.64 °C ve 422.73 °C ölçüldü. Şekil 3.9’da gösterilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 112.53 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu iki metottan elde edilen aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında birbirleri ile oldukça uyum halindedir. Ölçülen aktivasyon enerjileri literatür ile uyum halindedir (Marimuthu ve Madras 2007).

Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın (PMMA<sub>240</sub>) termal bozunma mekanizmasını tespit etmek amacıyla Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz Metzger kinetik metotlarından hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarından elde edilen aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldı. Tablo 1.1’de verilen her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, Coats-Redfern metoduna göre,  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  e karşı  $1000/T$  grafiğinin eğiminden, Tang metoduna göre,  $\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$  e karşı  $1000/T$  grafiğinden elde edilen grafiğin eğiminden, Madhusudanan metoduna göre  $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$  grafiğinden elde edilen eğimden; Van Krevelen metoduna göre  $\log g(\alpha)$  ya karşı  $\log T$  grafiğinin eğiminden ve Horowitz Metzger metoduna göre  $\ln g(\alpha) - T$  grafiğinden elde edilen eğimden hesaplandı. Bütün bu metotlara göre 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak ısıtma hızlarında, her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon (R) değerleri sırasıyla Tablo 3.7, Tablo 3.8, Tablo 3.9, Tablo 3.10 ve Tablo 3.11’de verildi.

Tablo 3.(7-11)’deki veriler analiz edildiğinde, bütün metotlar için  $D_n$  yayılma tipi yavaşlama mekanizmaları için hesaplanan aktivasyon enerjileri, reaksiyon mekanizmasından bağımsız olan Flynn-Wall-Ozawa ( $E = 120.98$  kJ/mol) ve Kissinger

( $E = 112.53$  kJ/mol) metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjilerine en yakın değerlerdir.  $D_n$  katı hal bozunma mekanizmalarına karşılık gelen grafikler her bir metot için ayrıca gösterildi. Buna göre, Coats-Redfern metoduna göre  $D_n$  mekanizma eğrileri Şekil 3.10'da gösterilirken, Tang metoduna göre Şekil 3.11'de, Madhusudanan metoduna göre Şekil 3.12'de, Van Krevelen metoduna göre Şekil 3.13'de ve Horowitz Metzger metoduna göre ise Şekil 3.14'de gösterildi.  $D_n$  difüzyon tip yavaşlama mekanizmaları arasında  $5$  °C/dak ısıtma hızında,  $D_2$  çift boyutlu yayılma tipi yavaşlama mekanizması dikkat çekicidir.  $5$  °C/dak ısıtma hızında bu mekanizma için belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri Coats-Redfern metodu için  $E = 107.94$  kJ/mol ( $R = 0.9901$ ), Tang metodu için  $E = 122.47$  kJ/mol ( $R = 0.9902$ ), Madhusudanan metodu için  $E = 108.27$  kJ/mol ( $R = 0.9902$ ), Van Krevelen metodu için  $E = 113.44$  kJ/mol ( $R = 0.9928$ ) ve Horowitz Metzger metodu için  $E = 124.41$  kJ/mol ( $R = 0.9937$ ) şeklindedir. Bütün kinetik metotları ve ısıtma hızları arasında Flynn-Wall-Ozawa ( $E = 120.98$  kJ/mol) ve Kissinger ( $E = 112.53$  kJ/mol) metotları ile en iyi uyum,  $5$  °C/dak ısıtma hızında Tang metoduna göre ( $E = 122.47$  kJ/mol,  $R = 0.9902$ ) elde edildi. Bu sonuçlardan, pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilatın ( $PMMA_{240}$ ) termal bozunma mekanizması  $D_2$  çift boyutlu yayılma tipi yavaşlama mekanizması üzerinden  $5$  °C/dak optimum ısıtma hızında ilerlemektedir.

## KAYNAKLAR

1. Baysal, B., 1981. Polimer Kimyası, Polimerizasyon mekanizmaları, Cilt 1., Ankara, 366, Türkiye.
2. Breland, K., 2007. Polyisobutyene-Based Miktoarm Star Polymers Synthesized Via Quasiliving Cationic Polymerization And Atom Transfer Radical Polymerization. The University Of Southern Mississippi.
3. Coats A.W., Redfern J.P., 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. Nature, 201, 68-69.
4. Coessens, V., Pintauer, T. ve Matyjaszewski, K., 2001. Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Prog. Polym. Sci. , 26 (337- 377).
5. Davis, A. K., Matyjaszewski, K., 2002. Statistical, Gradient, Block, and Graft Copolymers by Controlled/ Living Radical Polymerizations, Adv. Polym.Sci., 159 (1- 169).
6. Flynn J.H., Wall L.A., 2003. Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 5, 191-196.
7. Göbelt, B. and Matyjaszewski, 2000. Diimino- and Diaminopyrdine Complexes of CuBr and FeBr<sub>2</sub> as Catalyst in Atom Radical Transfer Polymerization(ATRP), Macromol. Chem. Phys., 201 (1619- 1624).
8. Guo Yan- Ming, Wang Ting, et al., 2001. Atom Transfer Radical copolymerizations of styrene and poly(THF) macromer, Polymer, 42, (6385- 6391)
9. Hawker, C. J., Bomsan, A.W., Harth, E., 2001. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, Chem.Rev., 101 (3661- 3688)
10. Horowitz H.H., Metzger, G.: A new analysis of thermogravimetric traces. Anal Chem, 35, 1464-1468, (1963).
11. Ibrahim, K., Löfgen, B., Seppela, J., 2003. Synthesis of tertiary- butyl acrylate polymers and preparation of diblock copolymers using atom transfer radical polymerization”, European Polymer Journal, 39, (2005- 2010)

12. Kamigaito, M., Ando, T. Sawamoto, M. 2004. Metal- Catalyzed Living Radical Polymerization: Discovery and Developments, *The Chemical Record*, 4, (159-175)
13. Kamigaito, M., Ando, T. ve Sawamoto, M., 2001. Metal- Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101(3689- 3746).
14. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., 1995, "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuVbpyLCl, *Macromolecules*, 28, 1721.
15. Kissinger H.E.: Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem*, 29, 1702-1706, (1957).
16. Kiu, J. , K. Matyjaszewski, "Polymerization of Substituted Styrenes by Atom Transfer Radical Polymerization", *Macromolecules*, Vol.30( 5643- 5648 )
17. Kurt A., 2009. Thermal Decomposition Kinetics of Poly(nButMA-b-St) Diblock Copolymer Synthesized by ATRP. *J Appl Polym Sci*, 114, 624-629.
18. Kurt, A., 2009. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonuyla Yeni Bir Makrobaşılatıcının Çeşitli Monomerlerle Graftlaşma Kinetiğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi.
19. Kurt, A., Kaya, E. *J Appl Polym Sci* 2010, 115, 2359.
20. Li, L.; Guan, C.; Zhang, A.; Chen, D.; Qing, Z. *Polym. Degrad. Stabil.* 2004, 84, 369.
21. Madhusudanan, P. M.; Krishnan, K.; Ninan, K. N. *Thermochim Acta* 1993, 221, 13.
22. Madruga, E. L., 2002. From Classical to Living/controlled Statistical Free-Radical Copolymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 27 (1879- 1927)
23. Marimuthu A., Madras G. Effect of Alkyl-Group Substituents on the Degradation of Poly(alkyl methacrylates) in Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 15-21.
24. Matyjaszewski, K., Patent T.E, Xia J. 1997, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 674.
25. Matyjaszewski, K., 1998. Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series). American Chemical Society (Vol. 685).
26. Matyjaszewski, K., 2000. Controlled/living radical polymerization. American Chemical Society, Washington D.C. Vol.768.

27. Matyjaszewski, K., 2003. Advances in controlled/living radical polymerization American Chemical Society, Washington D.C., Vol.854.
28. Matyjaszewski, K., Müller,A.H.E., 1997. Naming of Controlled,Living, and “Living” Polimerizations. American Chemical Society ,Div. Polym.Chem, 38.
29. Matyjaszewski, K., Wang, J.L., Grimaud, T., Shipp, D. A., 1998, Controlled/"living" atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using various initiation systems, *Macromolecules*, 31, 1527.
30. Matyjaszewski, K., Xia, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101 (2921-2990).
31. Meng, X. L.; Huang, Y. D.; Yu, H.; Lv, Z. S. 2007. *Polym Degrad Stabil*, 92, 962.
32. Mittal, A., Sivaram S., Baskaran, D. 2006. Unfavorable Coordination of Copper with Methyl Vinyl Ketone in Atom Radical Transfer Polymerization, *Macromolecules*, Vol. 39,pp.(5555- 5558) .
33. Nunez L., Fraga F., Nunez M.R., Villanueva M.: Thermogravimetric study of the decomposition process of the system BADGE (n=0)/1,2 DCH. *Polymer*, 41, 4635-4641, (2000).
34. Otsu, T., 2000. Iniferter Concept and Living Radical Polymerization, *J. Polym. Sci.,Polym. Chem.*, 38 (2121-2136)
35. Ozawa T., Applicability of Friedman plot. *Journal of Thermal Analysis*,\_31, 547-551, (1986).
36. Patent, T. E., Xia, T. 1996. Abernathy and K. Matyjaszewski ,Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Radical Transfer Polymerizations,*Science*, Vol. 272, pp (866-868)
37. Patten, T. E., Matyjaszewski K., 1998. Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials , *Advanced Materials*, Vol.10. pp. (901- 915).
38. Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight C.A.: Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate), *J Phys Chem B*, 103, 8087-8092, (1999).
39. Pişkin, E.,1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*,Ankara,197,Türkiye.

40. Pyun, J., Matyjaszewski, K., Synthesis of Nanocomposite Organic/ Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/ Living Radical Polymerization, *Chem. Mater.*,39(2001) 3436-3448
41. Saçak, M., 2006. *Polimer Kimyası*. 525, Ankara, Türkiye.
42. Senum G.I., Yang K.T.: Rational approximations of integral of Arrhenius function. *J Therm Anal*, 11, 445-449, (1977).
43. Szwarc, M., 1956, Living polymers, *Nature*, 178, 1168-1169.
44. Şenkal, F., Bıçak,N., 2003. Grafting on crosslinked polymer beads by ATRP from polymer supported N- chlorosulfonamides” , *European Polymer Journal*, Vol. 39, pp. (327- 331).
45. Tang, W.; Liu, Y.; Zhang, H.; Wang, C. *Thermochim Acta* 2003, 408, 39.
46. Uegaki,H., Kotani,Y., Kamigato,M., Sawamoto,M., 1998. NiBr<sub>2</sub>(PnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates and Acrylates and Their Block or Random Copolymerizations, *Macromolecules*, Vol. 31, pp.( 6756-6761).
47. Van Krevelen D.W., Van Herden C., Hutjens, F.J.: Kinetics study by thermogravimetry. *Fuel*, 30, 253-258, (1951).
48. Vogl, O., Jaycox,G., Hatad , K.J., 1990. *Macromol.Sci.Chem.*,(A27,1781).
49. Wang, A.R. ve Zhu,S., 2003. Modelling the Reversible Addition –Fragmentation Transfer Polymerization Process, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 41(1553-1566
50. Wang, J.S.: Matyjaszewski, K. J. 1995. *Am. Chem. Soc.*, 117, (5614).
51. Xia, J., Zhang,X., Matyjaszewski, K., 1999. Atom Transfer Radical Polymerization of 4- vinylpyridine, *Macromolecules*,32, ( 3531- 3533).



## **ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Handan AYZAZ

Doğum Yeri: : ADIYAMAN

Doğum Tarihi: : 1984

Medeni Hali: : Evli

Yabancı Dili: : İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise : Adıyaman Anadolu Lisesi (2002)

Lisans : İnönü Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümü (2007)

Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim  
Dalı (2011)