

T.C.  
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(BENZOFURAN-2-İL-)METİLKETOKSİM-O-METAKRİLAT MONOMERİNİN VE  
POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU

Zehra BOLAT BARUTÇU

Tez Yöneticisi:

Yrd. Doç. Dr. Cumhuri KIRILMIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADYAMAN

2012

## TEZ ONAYI

Zehra BOLAT BARUTÇU tarafından hazırlanan “(BENZOFURAN-2-İL-)METİL KETOKSİM-O-METAKRİLAT MONOMERİNİN VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ

Jüri Üyeleri:

Doç. Dr. Mustafa TOPAKSU  
Adıyaman Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi  
Fizik Bölümü

...İmza.....

Yrd. Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ  
Adıyaman Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü

...İmza.....

Yrd. Doç. Dr. Adnan KURT  
Adıyaman Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü

...İmza.....

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Doç. Dr. Mustafa ÖZDEN**  
**Enstitü Müdürü**

.....

## TEŐEKKÖR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Cumhuri KIRILMIŞ ve bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Adnan KURT'a sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda, FEFYL 2010/0002 nolu proje kapsamında finansal destek sağlayan ADYÖBAB'a, teŐekkörü bir borç bilirim.

Ayrıca sabır ve her türlü desteklerinden dolayı annem Hayrünisa BOLAT ve eŐim Mustafa BARUTÇU'ya sonsuz teŐekkürler.

Zehra BOLAT BARUTÇU

## ÖZET

Yüksek Lisans Tez Çalışması

Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ

### (BENZOFURAN-2-İL-)METİLKETOKSİM-*O*-METAKRİLAT MONOMERİNİN VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada öncelikle Salisilaldehit ve 1-kloroaseton'dan yola çıkarak (Benzofuran-2-il)metilketon bileşiği sentezlenmiştir. (Benzofuran-2-il)metilketondan, piridin varlığında hidroksilamin hidroklorür ile (Benzofuran-2-il)metilketoksim bileşiği elde edilmiştir. (Benzofuran-2-il)metilketoksim ile metakriloilklorürün (Met-Cl) reaksiyonu sonucunda (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-metakrilat monomeri elde edilmiştir.

(Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-metakrilat monomerinin radikalik polimerizasyon metodu ile, başlatıcı varlığında homopolimeri ve stiren ile (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-metakrilat-stiren kopolimeri elde edilmiştir.

Sentezlenen polimerler, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ile karakterize edildi. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklıkları Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile ölçüldü. Polimerlerin Mw/Mn ve ortalama molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlendi.

Homopolimer ve kopolimerin termal davranışları ölçüldü ve bozunma aktivasyon enerjileri (Ea), Termogravimetrik Analiz (TGA) metodu ile hesaplandı.

**Anahtar Kelimeler:** Benzofuran, ketoksim, metakrilat ve oksim

## ABSTRACT

### MASTER THESIS

Adiyaman University of Science - Technology Institute

Department of Chemistry

Advisor: Asst. Assoc. Dr. KIRILMIŞ Cumhuri

#### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF (BENZOFURAN-2-YL-)METHYL KETOXIME-*O*-METHACRYLATE MONOMER AND POLYMER

In this study, the first based on from salicylaldehyde and 1-chloroacetone (Benzofuran-2-yl)methylketone compound was synthesized. (Benzofuran-2-yl)methylketoxime compound, from (Benzofuran-2-yl)methylketone and hydroxylamine hydrochloride, was obtained by the presence of pyridine. (Benzofuran-2-yl)methylketoxime-*O*-methacrylate monomer, was obtained as a result of the reaction of (Benzofuran-2-yl)methylketoxime and methacryloyl chloride (Met-Cl).

Homopolymer of (Benzofuran-2-yl)methylketoxime-*O*-methacrylate monomer and copolymer of (Benzofuran-2-yl)methylketoxime-*O*-methacrylate monomer with styrene, in the presence of initiator, was obtained by the free radicalic polymerization method.

The structures of the polymers were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR. The glass transition temperature of homopolymer and copolymer were measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Mw/Mn and average molecular weight of the polymers were determined using Gel Permeation Chromatography (GPC).

Thermal behavior of homo and copolymers were measured and activation energies (E<sub>a</sub>) of thermal decomposition were calculated by Thermogravimetric Analysis (TGA) method

**Keywords:** Benzofuran, ketoxime, methacrylate and oxime

## İÇİNDEKİLER

### SİMGELER DİZİNİ

v

### ŞEKİLLER TABLOSU

vi

## 1. GİRİŞ

1

## 2. GENEL BİLGİLER

2

### 2.1. 2-SÜBSTİTÜE BENZOFURANLAR

2

### 2.2. 2-SÜBSTİTÜE BENZOFURANLARIN SENTEZİ

2

### 2.3. OKSİMLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

3

### 2.4. BAZI OKSİM TÜREVLERİNİN ELDESİ

4

### 2.5. POLİMER

6

### 2.6. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

8

#### 2.6.1. Monomer Çeşidine Göre Polimerler

8

##### 2.6.1.1. Homopolimer

8

##### 2.6.1.2. Kopolimer

8

###### 2.6.1.2.1. Blokopolimer

8

###### 2.6.1.2.2. Aşı (Graft) Kopolimer

9

###### 2.6.1.2.3. Ardışık Kopolimer

9

###### 2.6.1.2.4. Rastgele Kopolimer

9

#### 2.6.2. Kaynağına Göre Polimerler

10

##### 2.6.2.1. Doğal Polimerler

10

##### 2.6.2.2. Sentetik Polimerler

10

##### 2.6.2.3. Yarı sentetik polimerler

10

#### 2.6.3. Yapılarına Göre Polimerler

11

##### 2.6.3.1. Organik Polimerler

11

##### 2.6.3.2. İnorganik Polimerler

11

#### 2.6.4. Sıcaklığa Karşı Davranışlarına Göre Polimerler

12

##### 2.6.4.1. Termosetting polimerler

12

2.6.4.2. Termoplastik polimerler	12
2.6.5. Molekül Şekline Göre Polimerler	12
2.6.5.1. Düz Zincirli Polimerler	13
2.6.5.2. Dallanmış Polimerler	13
2.6.5.3. Çapraz Bağlı Polimerler	13
2.6.7. Fiziksel Durumlarına Göre Polimerler	13
2.6.7.1. Amorf Polimerler	13
2.6.7.2. Kristalin Polimerler	14
2.6.7.3. Yarı Kristalin ( Kısmi Kristalin ) Polimerler	14
2.6.8. Oluşum Şekillerine Göre Polimerler	14
2.6.8.1. Kondensasyon (Yoğunlaşma) Polimerleri	14
2.6.8.2. Katılma (Adisyon) Polimerizasyonu	15
2.6.8.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu	16
2.6.8.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu	19
2.6.8.2.2.1. Katyonik Polimerizasyon	19
2.6.8.2.2.2. Anyonik Polimerizasyon	21
2.6.8.2.3. Kontrollü /Yaşayan Radikal Polimerizasyon	23
<b>2.7. POLİMERLERİN TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ</b>	<b>24</b>
2.7.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	25
2.7.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	25
2.7.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)	25
2.7.4. Termal Bozunma Kinetiği	26
<b>2.8. METAKRİLAT MONOMERİ İLE YAPILAN POLİMERİZASYON ÇALIŞMALARI</b>	<b>31</b>
<b>3. MATERYAL VE METOD</b>	<b>34</b>
3.1. Kullanılan Araç Gereçler	34
3.2. Kullanılan Kimyasallar	34
3.3. Kullanılan Cihazlar	34
<b>4. DENEYLER</b>	<b>35</b>

4.1. (Benzofuran-2-il)metilketon Sentezi	35
4.2. (Benzofuran-2-il)metilketoksim Sentezi	35
4.3. (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Monomer Sentezi	35
4.4. (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Homopolimerizasyonu	36
4.5. (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat-Stiren Kopolimerizasyonu	36
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI</b>	<b>38</b>
5.1. (Benzofuran-2-il)metilketonun (2-Asetilbenzofuran'ın) Karakterizasyonu	38
5.2. (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiminin Karakterizasyonu	39
5.3. (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Monomerinin Karakterizasyonu	41
5.4. (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Homopolimerinin Karakterizasyonu	43
5.5.(Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat-Stiren Kopolimerinin Karakterizasyonu	46
5.6 Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	49
5.6.1. (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat-Stiren Kopolimerinin DSC Ölçümleri	49
5.6.2. (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Homopolimerinin TGA Ölçümleri	49
5.6.3. (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat-Stiren Kopolimerinin TGA Ölçümleri	50
5.6.3. Termal Bozunma Kinetiği Ölçümleri	52
<b>6. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>67</b>
<b>KAYNAKÇA</b>	<b>73</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>77</b>



## SİMGELER DİZİNİ

BPO	Benzoil Peroksit
<sup>13</sup> C-NMR	C 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EtOH	Etil Alkol
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
I <sub>2</sub>	Başlatıcı
M	Monomer
P•	Monomer Radikali
Met-Cl	Metakriolil Klorür
MetOH	Metil Alkol
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
<sup>1</sup> H-NMR	H 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
MMA	Metilmetakrilat
THF	Tetrahidrofur
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz

## ŞEKİLLER VE TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1 Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları	30
Şekil 1 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiği	38
Şekil 2 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiğinin IR Spektrumu	38
Şekil 3 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu	38
Şekil 4 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu	39
Tablo 2 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiğinin Değerlendirilmesi	39
Şekil 5 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiği	39
Şekil 6 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiğinin IR Spektrumu	40
Şekil 7 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiğinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu	40
Şekil 8 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu	40
Tablo 3 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiğinin Değerlendirilmesi	40
Şekil 9 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Monomer Bileşiği	41
Şekil 10 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Monomerinin IR Spektrumu	41
Şekil 11 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Monomerinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu	42
Şekil 12 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Monomerinin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu	42
Tablo 4 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Monomerinin Değerlendirilmesi	43
Şekil 13 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Homopolimeri	43
Şekil 14 Homopolimerin IR Spektrumu	44
Şekil 15 Homopolimerin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu	44
Şekil 16 Homopolimerin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu	45
Şekil 17 Homopolimerinin GPC Sinyali	45
Tablo 5 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Homopolimerinin GPC Ölçümleri	45
Tablo 6 Homopolimerin Değerlendirilmesi	46
Şekil 18 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat –Stiren Kopolimeri	46
Şekil 19 Kopolimerin IR Spektrumu	47
Şekil 20 Kopolimerin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu	47
Şekil 21 Kopolimerin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu	47
Şekil 22 Kopolimerin GPC Sinyali	48
Tablo 7 Kopolimerin GPC Ölçümleri	48
Tablo 8 Kopolimerin Değerlendirilmesi	48
Şekil 23 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat-Stiren Kopolimerinin DSC Termogramı	49
Şekil 24 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat Homopolimerinin TGA Termogramları	50
Tablo 9 Homopolimerin Farklı Isıtma Hızlarındaki Termal Davranışı	50
Şekil 25 (Benzofuran-2-il)metilketoksim- <i>O</i> -Metakrilat-Stiren Kopolimerinin TGA Termogramları	51
Tablo 10 Kopolimerin Farklı Isıtma Hızlarındaki Termal Davranışı	51
Şekil 26 Aynı Sıcaklıkta Homopolimer ve Kopolimerin TGA Termogramları	51

Tablo 11 Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan Homopolimerin aktivasyon enerjileri	52
Şekil 27 Homopolimer için Flynn-Wall-Ozawa eğrileri	53
Tablo 12 Homopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 5 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri	54
Tablo 13 Homopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 10 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri	55
Tablo 14 Homopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 15 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri	56
Tablo 15 Homopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 20 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri	57
Tablo 16 Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan Kopolimerin aktivasyon enerjileri	58
Şekil 28 Kopolimer için Flynn Wall Ozawa eğrileri	58
Tablo 17 Kopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 5 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri	60
Tablo 18 Kopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 10 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri	61
Tablo 19 Kopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 15 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri	62
Tablo 20 Kopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 20 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri	63
Şekil 29 Coats-Redfern metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri	64
Şekil 30 Tang metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri	65
Şekil 31 Madhusudanan metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri	65
Şekil 32 Van Krevelen metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri	66
Şekil 33 Horowith-Metzger metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri	66

## 1. GİRİŞ

Yapısal çoklukları ve doğada meydana gelme dereceleriyle benzofuran türevleri, izoelektronik indol türlerinden belirgin düzeyde daha azdır. Ancak, bu heterosiklik bileşikler çeşitli farmakolojik özellikler gösterir. Özellikle tekil benzofuranlardaki farmakolojik etki ve yapılarındaki değişimlerin araştırılmasında faydalı özellikler gösterdiğini kanıtlamaktadır. Bu bağlamda heteroaromatik bileşikler önemli bir rol oynamaktadır.

Diğer yandan oksim bileşiklerinin antioksidan, antikanser, antiviral, antibakteriyel özellikler gösterdiği bilinmektedir. Bazı oksim eterler biyolojik aktifliğe sahip olup antiinflamatuar, antipiretik ve analjezik özellikler göstermiştir (Shridhar vd. 1983, Kaya vd. 2008). Fazla miktarda toksik organofosfor bileşiklerine maruz kalmış dokuların tedavisinde atropin ve oksimlerin bilinen en iyi reaktiflerden olduğu rapor edilmiştir (Karljikovic-Rajic vd. 1990).

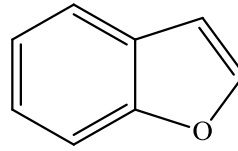
Geniş bir uygulama alanı olan metakrilat polimerleri üzerine son yıllarda oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Metakrilatların hidrofilik ve hidrofobik grup içermelerinden dolayı endüstri, sanayi, tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Biyolojik etkisi olan bileşiklerin sentezi için genel yöntemlerin geliştirilmesi, organik kimyacıları uzun zamandır uğraştıran bir konu olmuştur.

Bu açıdan bakıldığında, verilen farmakolojik nitelikleri belirlenen, benzofuran ve oksim türevleri ile metakrilat polimerinin özgül yapılarının üretiminde; sentetik yöntemler oldukça kullanışlı araçlar olabilir. Ayrıca, ilaç bulguları, bunların biyolojik olarak aktif bileşiklerin üretimi için gerekli temel malzemeleri oluşturduklarını göstermektedir. Bu anlamda çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olan bu moleküllerin bir araya getirilmesi biyolojik etkili bileşiklerin sentezinde yeni yöntemler belirleyebilir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. 2-SÜBSTİTÜE BENZOFURANLAR

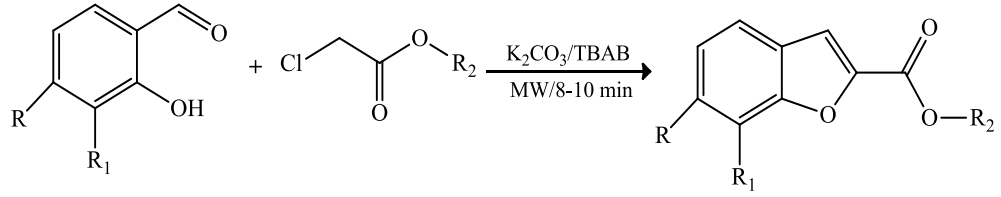
Benzofuran, şekildeki görüldüğü gibi Furanın 2,3 konumunda benzen halkası içeren monobenzo türevi heterosiklik bir bileşiktir. Diğer adı kumaron olan bu bileşik, birçok karmaşık yapıdaki molekülün temel bileşenini oluşturmaktadır. Benzofuran halkası, kimi kiral sübstitüentlere sahip ve çok önemli heterosiklik farmakoforu temsil eden (Diyasena vd. 1985, Engler vd.1996, Dai vd. 1998) biyolojik olarak aktif doğal ve terapiye özgü pek çok üründeki yaygın bir kısımdır (Dean 1973). Öte yandan, benzofuran içeren maddeler, klinik ve prelinik çalışmalarda ilaç adayı sayılma olasılığı da dâhil olmak üzere, farmasötik araştırmalar için önemli bir hedef olabilir. Enantiyomerik saf ilaçların gelişimine yönelik mevcut eğilimleri dikkate alınır, aslında benzofuran içeren bileşiklerin enantiyomerlerinin hazırlanışıyla ilgili sınırlı çalışma bulunmaktadır ki; bunun nedeni alışlagelmiş yöntemlerle hazırlanmalarının zorluğu olabilir. Bu bağlamda, yeni yaklaşımlar, enantiyo saf 2-sübstitüe benzofuranlara giden uygun yollar sağlamaktadır. Benzofuran iskelesine sahip moleküller ayrıca antioksidan ve parlatma aracı olarak tarımda da kullanılabilir.



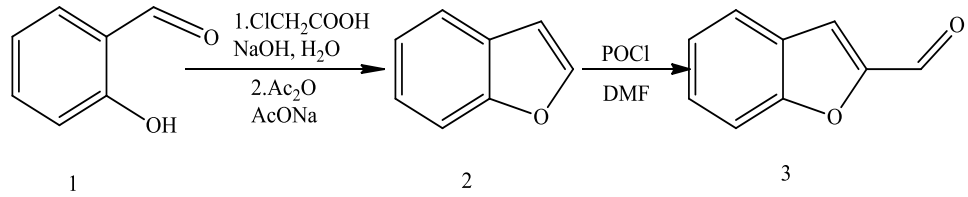
### 2.2. 2-SÜBSTİTÜE BENZOFURANLARIN SENTEZİ

Son yıllarda benzofuran grubuna ait sentetik stratejiler geliştirmek üzere çalışmalar yapılmıştır. Bu ayrıcalıklı yapı kullanılarak kombinasyonel yaklaşımlar da aktif bir araştırma alanı hâline gelmiştir. 2-sübstitüe benzofuranların sentezinde kullanılan yöntemleri için ketonlar (veya aldehitler) ve çok sayıda farklı nükleofil formları arasında asidik veya bazik koşullarda (Park vd. 2001, Katrintzky vd. 2001) kondensasyon tepkimeleri içerebilecek genel sentetik metodlar tanımlanmıştır (Gilchrist vd. 1998).

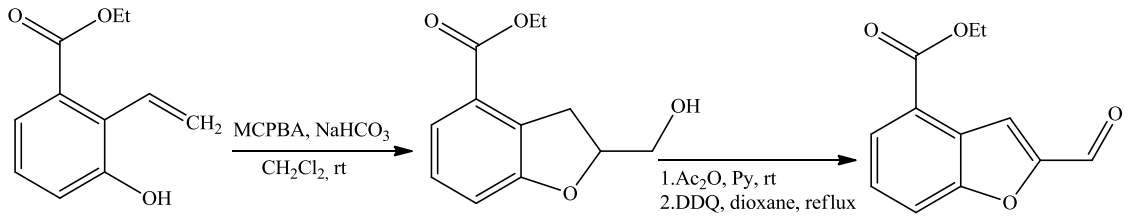
Benzo[b]furan, Salisilaldehit ve türevlerinin tetrabütilamonyum bromid (TBAB) varlığında çeşitli kloroasetik asit esterleriyle kondensasyonu ile sentezlenebilir. Çözeltilsiz Faz Transfer Kataliz (PTC) tepkimesi bir mutfak fırını kullanılarak mikrodalga ışınlaması altında gerçekleştirilmiştir (Bogdal vd. 2000).



Obushak ve arkadaşları, aşağıda gösterildiği gibi bazik ortamda salisilaldehitten yola çıkarak benzofuran ve daha sonra benzofuran-2-il ketoksim türevini elde etmişlerdir (Obushak vd. 2008).



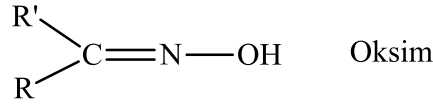
Bir diğer yöntemde; Benzofuran iskeletine, asetillenmiş, sonradan geri akımda dioksan içinde aşırı DDQ ile benzofurana oksitlenmiş dihidrobenzofuran türevini karşılayabilmek için 2-allilfenol ile m-kloroperbenzoik asidin (MCPBA) epoksidasyonundan başlanmıştır (Sun vd. 2004).



### 2.3. OKSİMLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Oksimler, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan genellikle keton veya aldehitlerin hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonları sonucu oluşan bileşiklerdir. Oksim ismi oksi-iminin (C=NOH) kısaltmasıdır. Aldehitten elde edilen oksimler, aldoksim ketondan elde edilenler ise ketoksim olarak isimlendirilirler. Oksimler, genellikle renksiz, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Çözünürlüğü suda çok azdır. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar (Migrdichian 1957, Singh vd 1979).

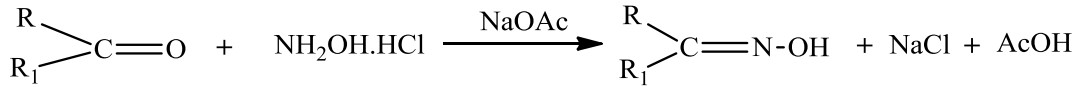
Oksimler son yıllarda boya sanayisinde, yakıtlarda oktan miktarının arttırılmasında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, kozmetik ve tıp alanında kullanılmaktadır.



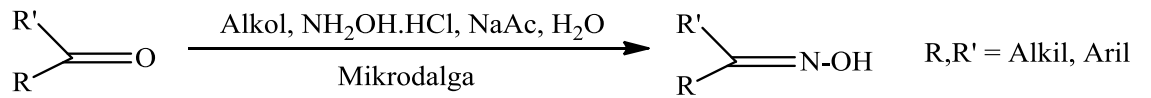
#### 2.4. BAZI OKSİM TÜREVLERİNİN ELDESİ

Oksimlerin elde edilmesinde en yaygın kullanılan yöntem, bir baz varlığında hidroksilamin tuzları ile ketonların reaksiyonuna dayanır (Wagner ve Zook 1953, Abele ve Lukevics 2000). Reaksiyonda sodyum hidroksit, sodyum karbonat gibi inorganik veya piridin gibi organik bazlar; çözücü olarak genellikle su ve etanol gibi polar çözücüler ve hidroksilaminin hidroklorür veya sülfat tuzları kullanılır. Reaksiyon, SN<sub>2</sub> mekanizmasına göre yürür, geri dönüşlüdür; ancak denge durumunda genellikle oksim ürünü elde edilir (Wagner ve Zook 1953, Hranisavljevic vd. 1963).

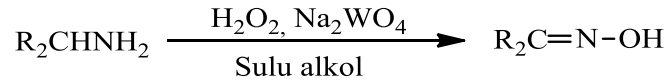
Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır (Nakamura vd. 1979).



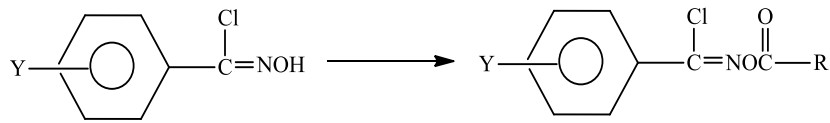
Oksimlerin karbonil bileşiklerinden hareketle sentezinde, mikrodalga fırın ile reaksiyon hızı ve veriminin arttığı, birçok oksim türevinin bu yöntemle 1 dakikadan daha kısa sürede elde edildiği bildirilmiştir. Ayrıca çeşitli aril-alkil oksimlerin, ketonlardan hidroksilamin hidroklorür ile sodyum asetat varlığında alkollü ortamda mikrodalga ışınması altında yüksek verimlerle elde edildiğini bildirmektedirler (Abele ve Lukevics 2000, Puciova ve Toma 1992).



Oksimler aminlerin yükseltgenmesiyle de oluşabilirler. Örneğin, Primer aminlerin sodyum tungstat varlığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitlenmesiyle bu yükseltgenme gerçekleşir (Rheinboldt 1926).

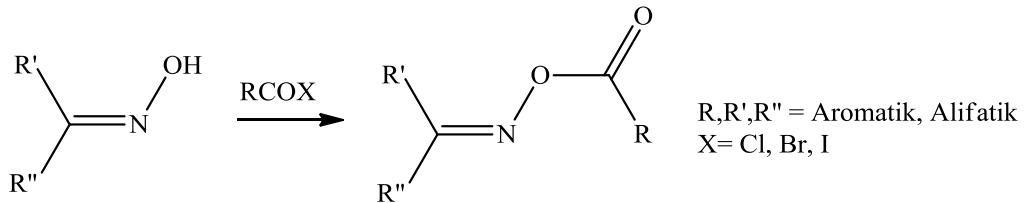


Takahashi vd. (1977) tarafından,  $\alpha$ -klor benzaldoksimden çıkarak  $\alpha$ -klor asetil benzaldoksim türevleri elde edilmiş ve patentlenmiştir. Elde edilen bu maddelerin bazı bakteriler üzerinde bakterisit ve bakteriyostatik etkisi olduğu bulunmuş; özellikle kağıt endüstrisinde, kağıdın kalitesini bozan slime olayında daha önce kontrol ajanlarına (ditiyokarbonat türevleri, organo metalik bileşikler ve klorlu fenoller) göre daha yüksek aktivite göstermeleri yanında zehirsiz ve kokusuz olmaları nedeniyle tercih edilmişlerdir.



Y: Cl, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> izopropil, metoksi, dimetil amino, asetoksi, propioniloksi, etil, monoklor metil

Oksimlerin hidroksil grubundaki hidrojen yerine bir açıl grubunun gelmesiyle oksim ester türevleri oluşur. Oksimlerin açıl halojenürler ile reaksiyonu oksim esterlerin elde edilmesinde en sık kullanılan yöntemlerdendir (March 1985, Massolini vd.1994, Cho vd. 1998).

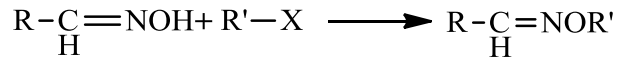


Reaksiyon nükleofilik bir süstitüsyon reaksiyonudur ve genellikle polar olmayan bir çözücü içerisinde, piridin ve tersiyer amin gibi nükleofilik bir katalizör varlığında gerçekleşir. Bu katalizörler reaksiyon ortamında oluşan halojenür asitleriyle birleşerek ve bu asitlerin ortamdaki uzaklaştırılmalarını sağlayarak reaksiyonu kolaylaştırırlar. Reaksiyonda çözücü olarak en çok dietileter, benzen, n-hekzan ve diklorometan kullanılır. Reaksiyon sıcaklığı genellikle 0°C olmakla birlikte uzun süren reaksiyonlar 0°C'yi takiben oda sıcaklığında tamamlanır (March 1985, Cho vd. 1998). Bu yöntem, bileşik üzerinde açılme aracı ile reaksiyon verecek başka bir fonksiyonel grup bulunmadığı durumlarda uygundur (Oresmaa vd.2006).

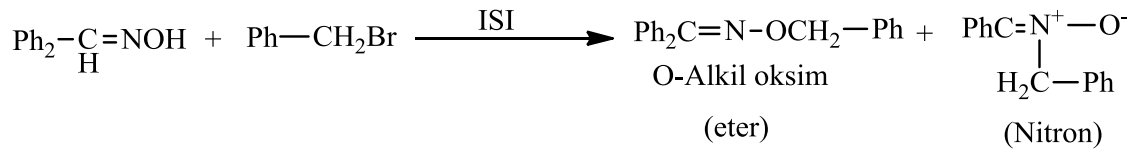
Aromatik aldoksimlerin alkil ve aril halojenleri ile alkilasyonu sonucunda oksimlerin



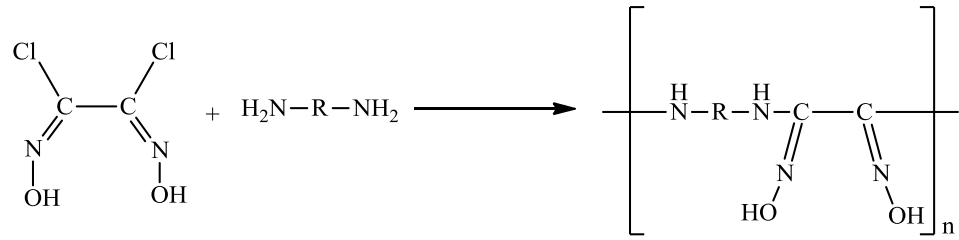
eter türevleri meydana gelir. Oksim eterler, oksim molekülündeki hidroksi imino (=N-O-H) grubunda hidrojenin yerine bir alkil grubunun geçmiş olduğu bileşiklerdir. Bu bileşikler biyolojik ve fizyolojik aktif maddeler olup farmakolojik olarak kullanılmak amacıyla sentezlenmiş maddelerdir. Oksim eterleri, antidepresif, insektisidal, lokal anestesik, antiparasital ve antimikrobiyal aktif maddelerdir (Holan vd. 1984, Sieger ve Klein 1957, Davrinche vd. 1992, Delmas vd. 1993).



Smith (1966) aynı şekilde; Oksimlerin Alkil halojenürler ile reaksiyonundan O-alkil oksim türevlerinin (eterlerin) oluştuğunu bildirmiştir. Aynı zamanda bu reaksiyonda aşağıda gösterildiği gibi nitronlar da oluşmaktadır (Smith 1966).



Diklorglioksim ve tereftalohidroksamoilklorür gibi oksimler ile diaminlerin reaksiyonundan aşağıda belirtilen organik polimerler elde edilmiştir (Grundmann ve Grunanger 1971, Karataş vd. 1992).



## 2.5. POLİMER

Genellikle çok sayıda tekrarlanan “mer” veya “monomer” denilen basit birimlerden oluşur. “Poli” latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir ki “mer” sözcüğü ile birleştirilerek, bu yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin adlandırılmasında kullanılır. Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküllerin, kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşturduğu büyük moleküllerdir. Polimerlerin ayrı bileşik olarak ele alınıp incelenmesi ve uygulama sahasında giderek önem kazanması molekül büyüklüğünden kaynaklanmaktadır.

Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomerin polimer içindeki haline mer adı verilir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2 olabilir. Genellikle bu sayı 102-106 civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere “oligomer” denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır (Akovalı 1993).

Polimeri oluşturan monomerler aynı kimyasal yapıya sahip olabileceği gibi, kimyasal formülü farklı monomerleri de birbirine bağlayarak polimer zincirini yaratmak mümkündür. Tek tip monomerden oluşan polimere “homopolimer” adı verilirken, farklı monomerlerin oluşturduğu polimer zincirine “kopolimer” denir. Tekrar eden birim molekülü genellikle monomerin aynısı ya da çok benzeridir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine kadar olan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir.

Polimer kimyasında ilk çalışmalar 19. yy’ın ortalarında karşımıza çıkar. 1839 yılında Goodyear, kauçuğu kükürtle vulkanize ederek eboniti elde etmiştir. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu; 1862’de Cross rayonu; 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuştur. 1907 yılında Bakeland fenol formaldehitten % 100 sentetik yapıda olan bakaliti elde etmiştir. 1926 yılında Alman kimyacı Staudinger selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduklarını ileri sürmüştü ve 1929’da polistireni elde etmiştir (Kurbanova 1996). İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır.

Polimerlerin birçok kullanım alanları mevcuttur. Pamuk ipliği aslında selülozdan üretilen bir polimer zinciridir ve doğal bir polimerdir. Tekstil sanayisinde kullanılan en yaygın sentetik iplikler, poliester ya da poliamid (nylon) bazlıdır. CD’ler, CD kapakları, teyp ve müzik seti çerçeveleri de polikarbonat, polistiren ya da ABS denilen yaygın ticari plastiklerden üretilir. Lensler, günümüzde çok daha yumuşak poliakrilamidlerden ve silikon bazlı polimer hidrojenlerden üretilmektedir.

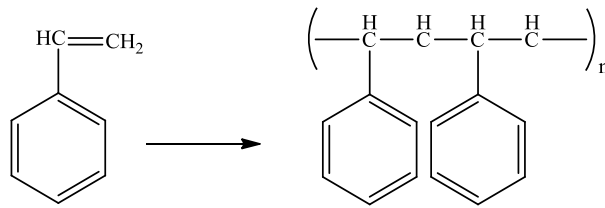
## 2.6. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

Polimerler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir

### 2.6.1. Monomer Çeşidine Göre Polimerler

#### 2.6.1.1. Homopolimer

Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerlerdir. Stiren monomerinin tekrarlanması ile oluşan Polistiren bunlara örnek verilebilir.

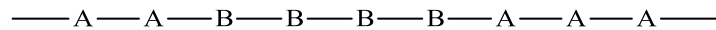


#### 2.6.1.2. Kopolimer

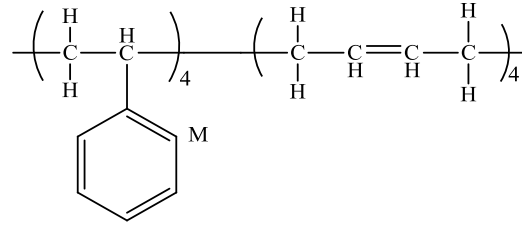
İki veya daha çok monomerden meydana gelen, yani yinelenen birimi birden fazla olan polimere kopolimer denir. Kopolimer iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Üç farklı monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimere ise terpolimer denir. Etilen glikol ve tereftalik asit reaksiyonunda oluşan poli(etilenglikol tereftalat) polimeri bir kopolimeridir (Baysal 1994). Kopolimerler monomer birimlerinin bağlanış düzenlerine göre sınıflandırılırlar.

##### 2.6.1.2.1. Blokopolimer

İki farklı Monomer birimlerinin birbirleri ile blok halinde sıralı olarak dizilmiş kopolimer düzenine denir.

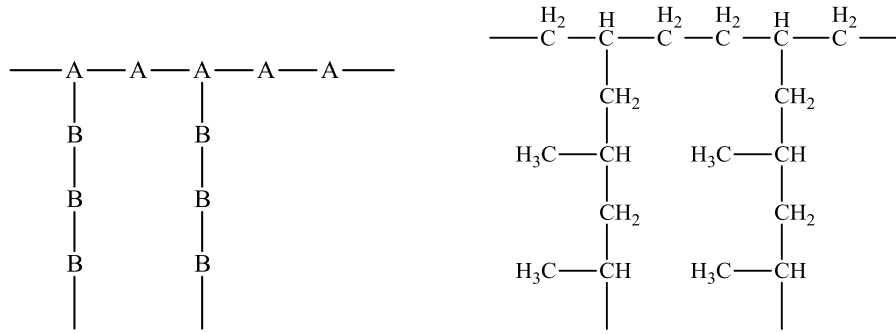


Stiren ve bütadien monomerlerinin oluşturduğu kopolimer blok kopolimere örnek olarak gösterilebilir.



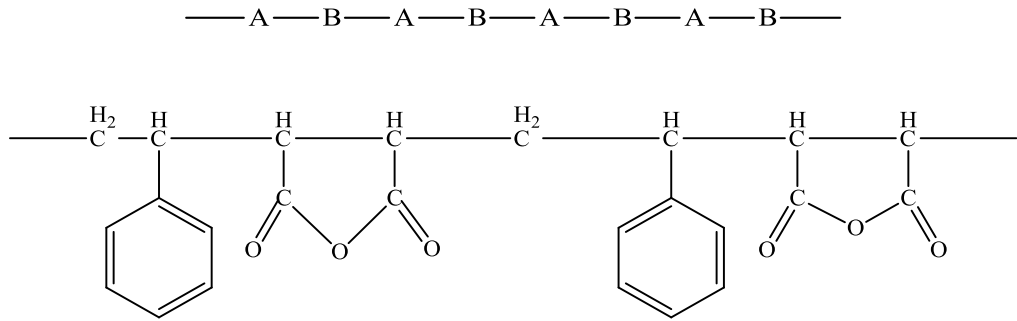
### 2.6.1.2.2. Aşı (Graft) Kopolimer

Monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, diğer monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılınmasıyla elde edilen dallı kopolimerlerdir. Buna örnek olarak etilenin propilen ile yapmış olduğu Poli (etilen-aşı-propilen) kopolimer verilebilir.



### 2.6.1.2.3. Ardışık Kopolimer

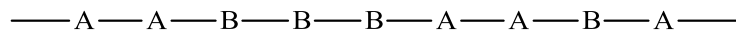
İki ayrı monomer birimlerinin polimer zincirine düzenli olarak art arda bağlandığı kopolimer türleridir.



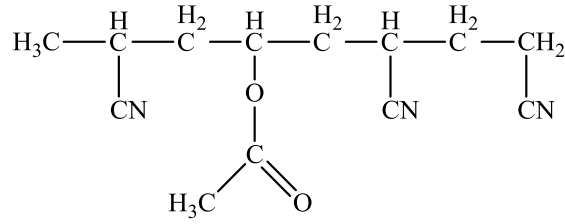
Stirenin Maleikanhidrit ile yapmış olduğu kopolimerizasyon ardışık kopolimer türüdür.

### 2.6.1.2.4. Rastgele Kopolimer

Monomer birimlerinin geliş güzel şekilde polimer zincirine bağlandığı kopolimer türleridir.



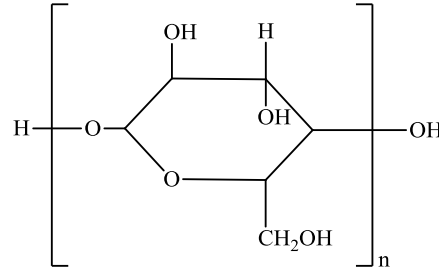
Bu kopolimer türüne örnek, akrilonitril-vinilasetat kopolimeri verilebilir.



## 2.6.2. Kaynağına Göre Polimerler

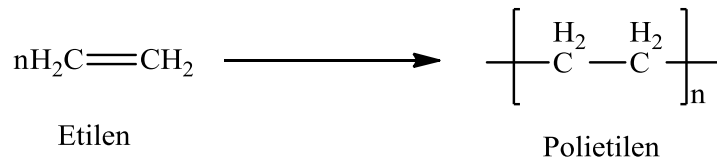
### 2.6.2.1. Doğal Polimerler

Bunlar doğada bulunan, farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Odundaki ligninin ayrılmasıyla elde edilen kağıdın ham maddesi olan selüloz doğal polimer türüdür. Bir diğer örnek, yaşamla ilgili bir çok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimlerdir. Bunlar doğal polimerlerdir ve biyopolimer olarak isimlendirilirler. Ayrıca ipek ile yün de doğal olarak bulunan önemli polimerdir.



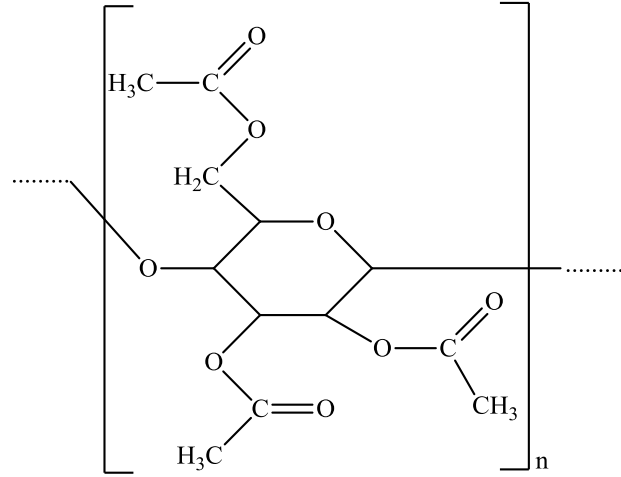
### 2.6.2.2. Sentetik Polimerler

En basit sentetik polimere örnek, aşağıda belirtilen polietilen verilebilir.



### 2.6.2.3. Yarı sentetik polimerler

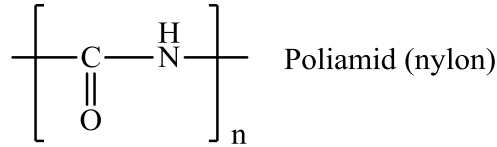
Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilirler. Örnek olarak; doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleri verilebilir. Selüloz asetat yarı sentetik polimer çeşididir.



### 2.6.3. Yapılarına Göre Polimerler

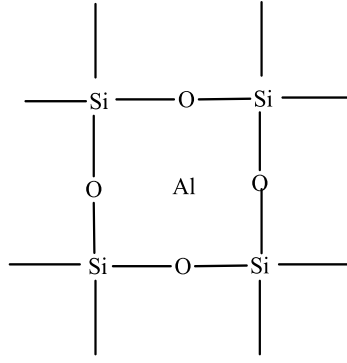
#### 2.6.3.1. Organik Polimerler

Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen ( F,Cl, Br, I gibi) atomları içerir. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerlere “homozincir” polimer denir. Eğer dizili atomlar farklı türden ise “heterozincir” polimer olarak adlandırılır. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için en az ‘‘2’’değerlikli olması gerekir. Organik polimerler, diğer organik maddelerin aldıkları isimlere göre sınıflandırılabilirler (alifatik, aromatik gibi). Organik polimere örnek olarak Poliamid (nylon) verilebilir



#### 2.6.3.2. İnorganik Polimerler

Organik polimerler kadar yaygın kullanılmayan, polimer ana zincirinde karbon atomu yerine periyodik cetvelde yer alan 4. ve 6. Grup elementleri (Si, B, Ge) bulunan polimerlerdir. Alümina Silikat, doğal ve sentetik zeolitler bunlara örnek verilebilir.



## 2.6.4. Sıcaklığa Karşı Davranışlarına Göre Polimerler

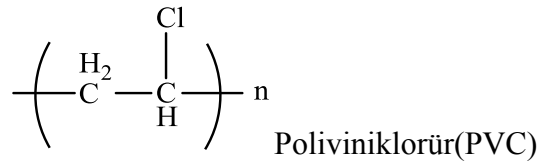
### 2.6.4.1. Termosetting polimerler

Bu polimerler, kalıcı bir biçimde şekillendirilip kimyasal bir tepkimeyle olgunlaştıktan veya sertleştikten sonra ısıtılarak yeniden yumuşatılamaz ve başka bir şekle sokulamazlar. Ancak çok yüksek sıcaklıklara ısıtılınca bozunurlar. Dolayısıyla, termoset polimerlerden yapılmış olan plastikler, yeniden üretim çevrimine girmezler, geri dönüşümleri yoktur.

Bu polimerlerden elde edilen plastiklere Isıl sert denilmektedir. Bunun nedeni, plastiğin kalıcı olarak şekillendirilebilmesi için ısıya ihtiyaç olması ve sertleştikten sonra ısı ile sertliğini kaybetmemesidir.

### 2.6.4.2. Termoplastik polimerler

Bazen Azot, Oksijen ve Kükürt atomları ana zincire katılmış olsalar da genellikle birbirleri ile kovalent bağlı uzun karbon zincirlerine sahip olan polimerlerdir. Bu polimerlerde defalarca basınç altında ısıtılıp şekillendirildiklerinde, özelliklerinde önemli değişiklikler olmaz. Nylon, PVC bunlara örnek verilebilir.

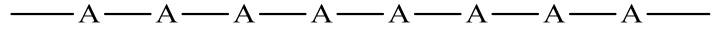


## 2.6.5. Molekül Şekline Göre Polimerler

Polimer zincirleri ister homopolimer ister kopolimer olsun, monomer moleküllerinin birbirine bağlanış biçimine göre üç farklı formda bulunabilirler. Bunlar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler;

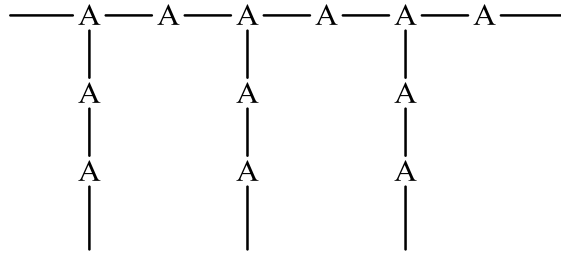
### 2.6.5.1. Düz Zincirli Polimerler

Monomer birimlerinin ard arda doğrusal dizilmiş şekline düz zincirli polimerler denir.



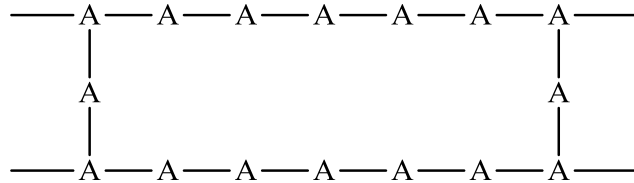
### 2.6.5.2. Dallanmış Polimerler

Polimer zincirleri doğrusal yani lineer olabildiği gibi dallanmış yapıda da olabilir. Bu durumda ana zincirden yan dallar ayrılmaktadır. Böyle polimerlere dallanmış polimerler denir.



### 2.6.5.3. Çapraz Bağlı Polimerler

Yan dallar başka ana zincirlere bağlanıyorsa, oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir ki, günümüzde kullanılan polimerlerin yarıya yakını çapraz bağlı yapıdadır. Çapraz bağlı polimerler hiç bir solventte çözünmezler ama sıvıları emerek şişerler ve bir jel oluştururlar. Vulkanize olmuş kauçuk, bu polimer türüne örnek gösterilebilir.



### 2.6.7. Fiziksel Durumlarına Göre Polimerler

Molekül zincirlerinin birbirlerine göre tertiplenme şekilleri polimerlerin fiziksel yapısını meydana getirir. Bu bakımdan polimerler amorf ve kristalin olmak üzere iki esas yapıya ayrılırlar.

#### 2.6.7.1. Amorf Polimerler

Molekül zincirleri birbirlerine göre gelişi güzel şekilde birbiri içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Moleküller kendi aralarında rastgele bağlanmış olup, kristalleşme yada çapraz bağlar yoktur. Bu tip polimerler cama benzer ve saydamdırlar.



Metilmetakrilat polimeri bu yapıya sahiptir. Çoğunda çekme zorlamaları etkisi altında, molekül zincirleri çekme yönünde bir yönlenme göstermektedir.

#### **2.6.7.2. Kristalin Polimerler**

Polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristalleşmiştir. Diğer bir deyişle, molekül zincirleri birbirlerine göre üç boyutlu bir düzeni andıran düzenli bir yapıdadır. Bu yapı, genellikle polimer eriğın veya çözeltilsinin soğutulmasıyla elde edilir. Kristalin yapının oluşması, molekül zincirlerinin şekline (lineer, dallanmış ve çapraz bağlı) ve moleküller arasındaki kuvvetlere bağlıdır. Soğutma yoluyla eriyik durumundan katı duruma geçildiğinde lineer zincirler birbirlerine daha çok yaklaşabilirler ve dolayısıyla kristalin bir düzen oluşturabilirler. Bu nedenle lineer molekül zincirlerine sahip polimerler, oldukça büyük kristalleşme kabiliyeti gösterirler. Dallanmış zincirler birbirine çok yaklaşmadığından kolay bir şekilde kristalleşme gösteremezler. Bunlar genelde amorf yapı oluştururlar.

#### **2.6.7.3. Yarı Kristalin ( Kısmi Kristalin ) Polimerler**

Polimerik yapının bazı bölümleri kristalin, bazı bölümleri amorf yapıdadır. Aynı kimyasal bileşime sahip fakat lineer ve dallanmış molekül zincirleri olan polimerlerdir. Amorf ve kristalin yani yarı kristalin yapı gösterirler.

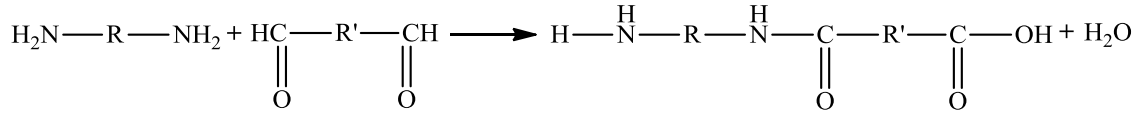
#### **2.6.8. Oluşum Şekillerine Göre Polimerler**

Carothers (1929) tarafından yapılan ilk polimer sınıflandırılmasında, polimerleri oluşumlarının farkına göre yoğunlaşma ve katılma polimerleri olarak ayırmıştır.

##### **2.6.8.1. Kondensasyon (Yoğunlaşma) Polimerleri**

Yapısında  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  gibi fonksiyonel gruplar içeren iki küçük molekülün birleşerek büyük bir molekül oluştururken;  $H_2O$ ,  $HCl$  veya  $NH_3$  gibi küçük moleküller açığa çıkarmasıyla gerçekleşen tepkimeye kondensasyon tepkimesi denir. Zincirleme kondensasyon tepkimelerinden oluşan tepkimeye kondensasyon polimerleşmesi denir. Kondensasyon polimerleri polifonksiyonel monomerlerin yaptığı yoğunlaşma reaksiyonu sonucu oluşurlar. Kondensasyon polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerin tekrar birimleri, reaksiyona giren monomer moleküllerinden daha az sayıda atom içerirler. Bu da yoğunlaşma reaksiyonu sırasında küçük moleküllerden oluşan yan ürünler oluşmasına sebep olur. Kondensasyon polimerizasyonuna örnek olarak poliamid

sentezi verilebilir;

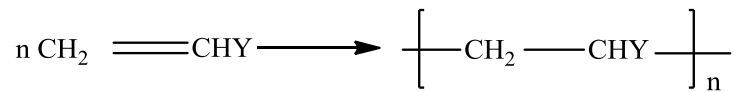


Şemada görüldüğü gibi karboksil türevi, bir monomer türü olan diamin monomeri ile reaksiyona girdiğinde ortaya poliamid ve su çıkar. Bu şemada görülen R ve R' herhangi bir alifatik ya da aromatik grubu temsil eder.

Kondensasyon polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesiyle ilerler ve polimerizasyonun hemen başlarında ortamda monomer kalmaz. Yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir.

#### 2.6.8.2. Katılma (Adisyon) Polimerizasyonu

Monomerleri reaksiyona girdiğinde küçük bir molekül oluşturmayan polimerlerdir. Katılma polimerizasyonu reaksiyonunda monomeriyle aynı molekül formülüne sahip polimerler elde edilir. Katılma polimerizasyonuna giren başlıca monomerler karbon-karbon çift bağına sahiptirler. Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri ( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ) katılma polimerizasyonuna yatkındır. Viniliden klorür, metil metakrilat,  $\alpha$ -metil stiren türü viniliden bileşikleri de ( $\text{CH}_2=\text{CRR}$ ) bu yöntemle polimerleşebilirler. Bu tip monomere vinil monomer adı da verilir. Vinil monomerleri bulundukları karbon-karbon çift bağlarını, doymuş karbon-karbon bağlarına çevirerek polimer zincirini oluştururlar. Tipik bir katılma polimerizasyonu reaksiyonuna örnek olarak aşağıdaki polietilenin şeması verilebilir.



Yukarıda verilen genel reaksiyon şemasındaki Y atomu, hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter, ve halojen gibi farklı fonksiyonelliklere sahip olabilir. Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızlı katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol ağırlıklı polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma Polimerizasyonu; Serbest Radikal Katılma, İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu, Kontrollü/Yaşayan Radikalik Polimerizasyon olarak başlıca sınıflara ayrılırlar.

#### 2.6.8.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

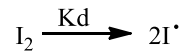
Serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile çeşitli özellikler gösteren yüksek molekül ağırlıklı polimer ve kopolimerler sentezlenebilir. Endüstride geniş uygulama olanakları nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Bu yöntemde vinil monomerler kullanılır.

Radikal bir veya daha fazla sayıda eşleşmemiş elektron içeren atom yada atom gruplarına verilen isimdir. Radikaller çiftleşmemiş elektronlarının oktetini sağlama isteğinden dolayı oldukça aktiftirler. Kısa ömürlü, yüksek enerjili, çok etkin, izole edilemeyen ara ürünlerdir. Serbest Radikalik polimerizasyon yönteminde radikal başlatıcıların kullanıldığı başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşan zincir reaksiyonudur.

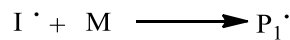
#### Başlama (initiation) Basamağı

Başlatıcıdan oluşan radikale monomer biriminin bağlanıp monomer radikalini oluşturması başlama basamağıdır.

Başlatıcı olarak organik peroksitler, azo bileşikleri gibi ısı ve ışık etkisiyle kolayca bozularak çiftleşmemiş tek elektron içeren radikalleri verecek (AIBN, benzoil peroksit, di t-bütül peroksit, t-bütül hidrojen peroksit, sulu çözeltide ( $Fe_2+K_2S_2O_8$ )) organik moleküller kullanılır. Kullanılan organik molekül ısı (veya ışık) etkisiyle radikal oluşturduktan sonra, monomer birimine bağlanarak aktif merkez oluşturur.  $I_2$  seklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak, aşağıdaki şekilde parçalanabilir.

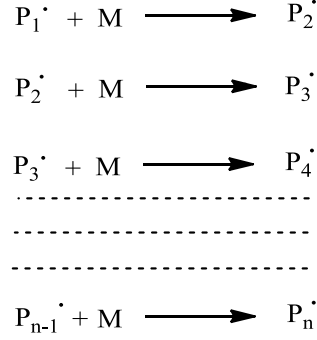


Parçalanmış radikal monomer birimine bağlanarak aktif merkez  $P_1^{\bullet}$  ilk monomeri ihtiva eden radikalik zinciri oluşturur.



### Büyüme (Propagation) Basamağı

Radikal monomer birimine monomer birimlerinin teker teker eklenerek zincirin uzamasıyla polimer radikalleri büyüme basamağını oluşturur. Monomer birimleri aktif merkeze kısa sürede bağlanmaları ile polimer zincirinin uzamasını sağlarlar.

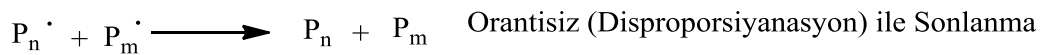


$P_n \cdot$  'n' tane monomeri ihtiva eden polimerik radikali gösterir.

### Sonlanma (Depropagation, Termination) Basamağı

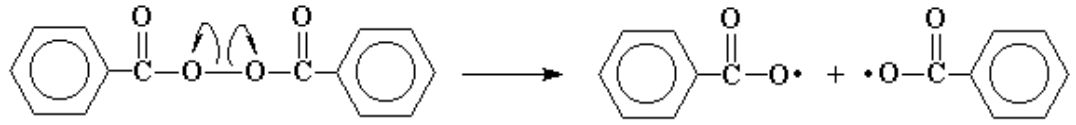
Sonlanma Basamağında ise polimerik radikaller aktifliğini kaybederek polimer molekülünü oluştururlar. Radikaller ortaklanmamış elektronların başka bir elektron ile eşleşmesi sonucu radikal karakterlerini kaybederler.

Sonlanma basamağı çeşitli şekillerde olabilir, iki polimer radikalinin radikal uçlarının birbirine eklenmesiyle polimer aktifliğini kaybediyorsa buna kombinasyon ile sonlanma denir. Diğer bir sonlanma şekli ise, polimer radikalinde bir uçtan diğer uca hidrojen atomu ( H ) geçmesiyle gerçekleşebilir. Eğer bir Hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ oluşursa bu sonlanma şekline Disproporsiyasyonla (orantısız) sonlanma denir. Bu sonlanmada bir doymuş, diğeri doymamış iki uca sahip polimer molekülü meydana gelir. Sonlanma basamağı kombinasyon ve orantısız sonlanma dışında; aktif büyüyen zincirin başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle, zincir transfer reaksiyonuyla (monomere, polimer zincirine, başlatıcıya, çözücüye) veya safsızlıklarla da olabilir.

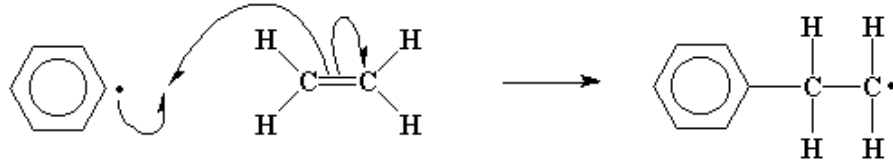


Etilenin polimerleşmesi, serbest radikalik polimerizasyona örnek verilebilir.

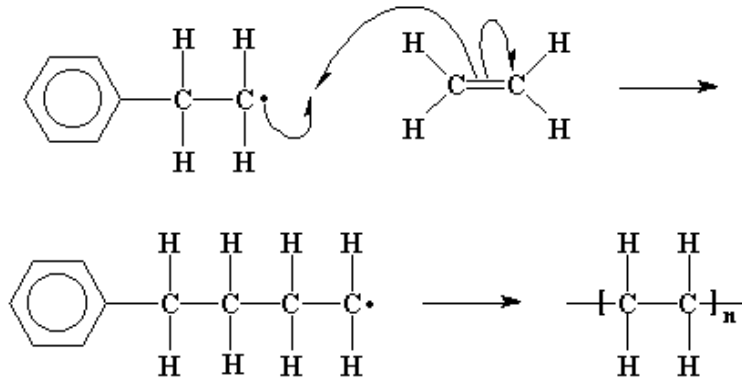
Başlatıcı benzoil peroksitin homolitik kopması sonucunda serbest iki radikal oluşur.



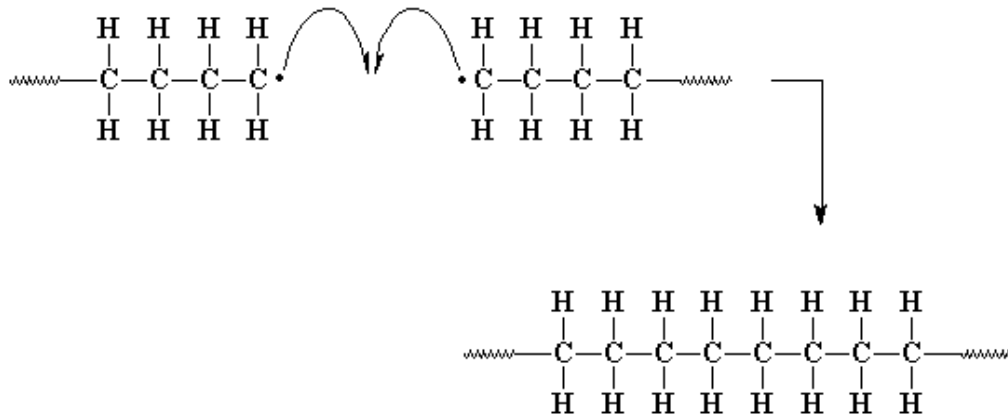
Oluşan radikal, etilen molekülüne bağlanarak radikal aktif merkezi oluşturur.



Yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar.



Radikallerin çeşitli yollarla radikal karakterini kaybetmesiyle polimerizasyon işlemi tamamlanır.



#### 2.6.8.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden yürüyorsa yani aktif merkezler iyonik yüke sahipse bu polimerizasyon türüne iyonik polimerizasyon denir. İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir.

İyonik polimerizasyon reaksiyon sistemleri organo metalik başlatıcılar, inorganik katalizörler ve organik monomerler içerir. Birçok iyonik polimerizasyon serbest radikal polimerizasyona göre çok büyük hızda ilerler, çünkü aktif olarak büyüyen zincirlerin konsantrasyonu çok daha büyüktür. Çok hızlı ilerleyen iyonik polimerizasyon, sistemdeki safsızlıklardan da çok fazla etkilenir. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Büyüyen iyonik merkeze zıt yükü dengeleyici iyon eşlik eder. Büyümenin hızı ve stereokimyası dengeleyici iyondan ve bu iyonun aktif merkezle bağlanma derecesinden etkilenir. Bu yüzden polimerizasyon çözgeninin polaritesi ve dengeleyici iyonu solvatize etme yeteneği iyonik polimerizasyon üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle çoğu kez tekrarlanabilir kinetiklerin sağlanması zordur

İki tür iyonik polimerizasyon vardır; birincisi aktif merkezin pozitif yüklü (karbokasyon) olduğu katyonik polimerizasyon, ikincisi negatif yüklü (karboanyon) olan anyonik polimerizasyondur. Aktif merkezin iyonik karakterde olması bağlanılan monomerin seçici olmasını sağlar. Eğer monomer birimine elektron salıcı grup bağlı ise sadece katyonik polimerizasyonla polimerleşme gerçekleşir. Elektron çekici grup takılı vinil monomerler türevleri ise sadece anyonik polimerizasyon ile polimerleşirler.

İyonik polimerizasyonda, sonlanma iki iyonik merkez arasındaki reaksiyonla meydana gelmez, çünkü onlar benzer yüke sahip oldukları için birbirlerini iterler.

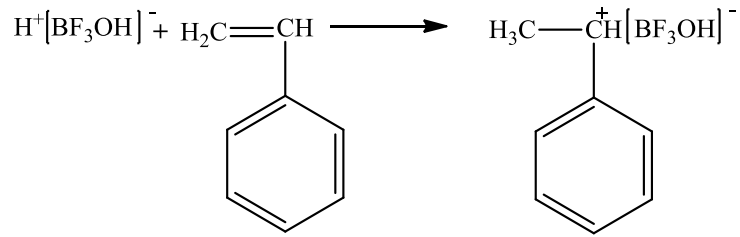
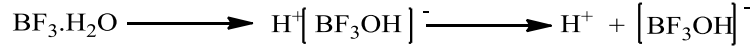
##### 2.6.8.2.2.1. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon için, aktif merkezin katyonik karakterde olması nedeniyle monomerin; ya güçlü proton vericiler ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $CCl_3COOH$  gibi kuvvetli asitler), güçlü elektron vericiler (Lewis asitlerinin çeşitli nükleofil bileşiklerle yaptığı ( $BF_3 \cdot H_2O$ ,  $AlCl_3 \cdot C_2H_5OH$ ,  $SnCl_4 \cdot H_2O$ ,  $AlCl_3 \cdot C_2H_5Cl$  vb) kompleksler), diğer katyon başlatıcılar ( $I_2$ , ter-büt $ClO_4$ ,  $H_3CCl$  vb.) veya iyonlaştırıcı ışınlar (g-ışınları gibi) olması

gerekir.

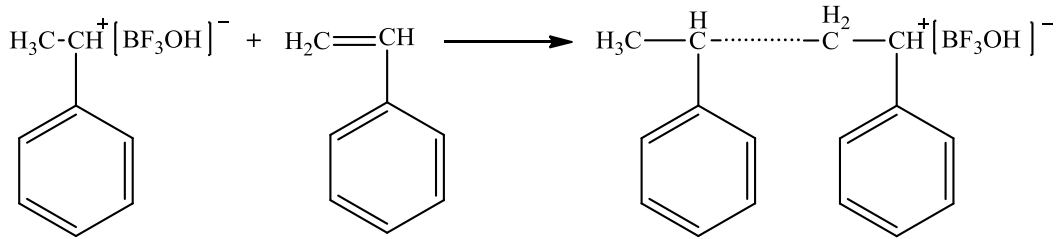
### Başlama Basamağı

Lewis asitlerinin nükleofillerle yapmış olduğu kompleksler kokatalizör görevi görerek başlatıcının iyon çifti oluşturmasını sağlar. İyon çiftinin pozitif ucu polimerleşmeye katılır.



### Büyüme Basamağı

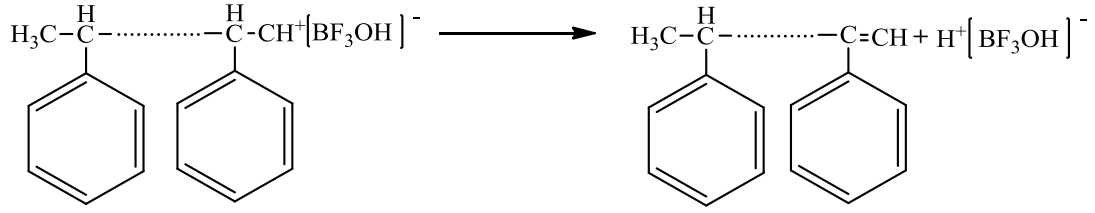
Başlama basamağında oluşan iyon çifti monomere katılıma devam ederek zincirin büyümesini sağlar.



Büyüme hızı ve başlama hızı monomere bağlı grubunun yapısıyla yakından ilgilidir. Karbokatyonun kararlılığını arttıran gruplar taşıyan monomerlerin katyonik polimerizasyonu daha hızlı ilerler.

### Sonlanma Basamağı

Sonlanma basamağında zincir transferi; monomere, karşı iyon, çözücüye veya polimere yapılarak polimerizasyon tamamlanır. Polimerizasyon sonunda doymamış uçlu polimer elde edilir.



#### 2.6.8.2.2.2. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak alkali metaller, metal alkil ve aril bileşikleri, Grignard bileşikleri, Alüminyum alkiler, iyonlaştırıcı ışınlar kullanılabilir. Polimerizasyonda aktif uç negatif yüklü karbanyon olduğu için başlatıcıdan monomere doğrudan elektron aktarımı olabilir veya başlatıcı eksi yüklü parçasını monomere katabilir. Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, ve vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik polimerizasyon mekanizmasıyla polimerleşirler.

Anyonik polimerizasyon mekanizmasının en önemli özelliği normal şartlarda sonlanma adımının görülmemesidir. Bu sebeple, bu tür mekanizmaya yaşayan polimerizasyon ya da canlı polimerizasyon adı da verilebilir. Öyle ki, ortamda bulunan bütün monomer molekülleri bitinceye dek polimer zinciri büyümeye devam eder ve sisteme dışarıdan bir yabancı madde eklenmediği sürece de polimerizasyon sonlanmaz.

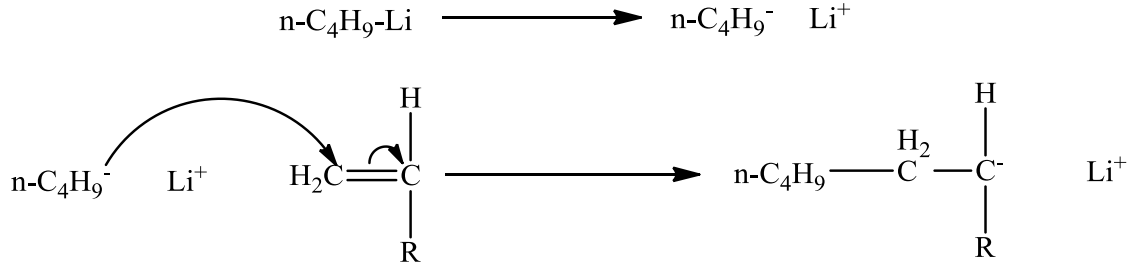
Anyonik polimerizasyonda çözücü seçilirken dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. İyonlar çözgenle solvatize edilmezlerse, iyonların dayanıklılığı düşük olacağından polimerizasyon gerçekleşmeyebilir. İyonları iyi solvatize edebilecek su, alkol ve ketonlar gibi polar çözgenlerde iyonik katalizörlerle tepkime verebilirler. Bu nedenle polaritesi daha düşük olan çözgenler kullanılır. Reaksiyon için kullanılacak çözücüler alifatik ya da aromatik hidrokarbonlar ve eterlerle sınırlıdır. Kullanılan çözücünün dielektrik sabitinin büyüklüğü, başlatıcı iyonlarının polimerizasyon ortamında iyon çifti halinde ya da tamamen ayrılmış iyonlar halinde bulunmasında belirleyici rol oynar. Yüksek dielektrik sabitine sahip çözücüde polimerizasyon serbest iyonlar üzerinden ilerlerken, dielektrik sabiti düşük çözücüde serbest iyonlar yanında iyon çiftleri de polimerizasyondan sorumludur.

#### Başlama Basamağı

Örneğin, *n*-bütil lityum, lityum-karbon bağının heterolitik parçalanmasıyla, anyon ve



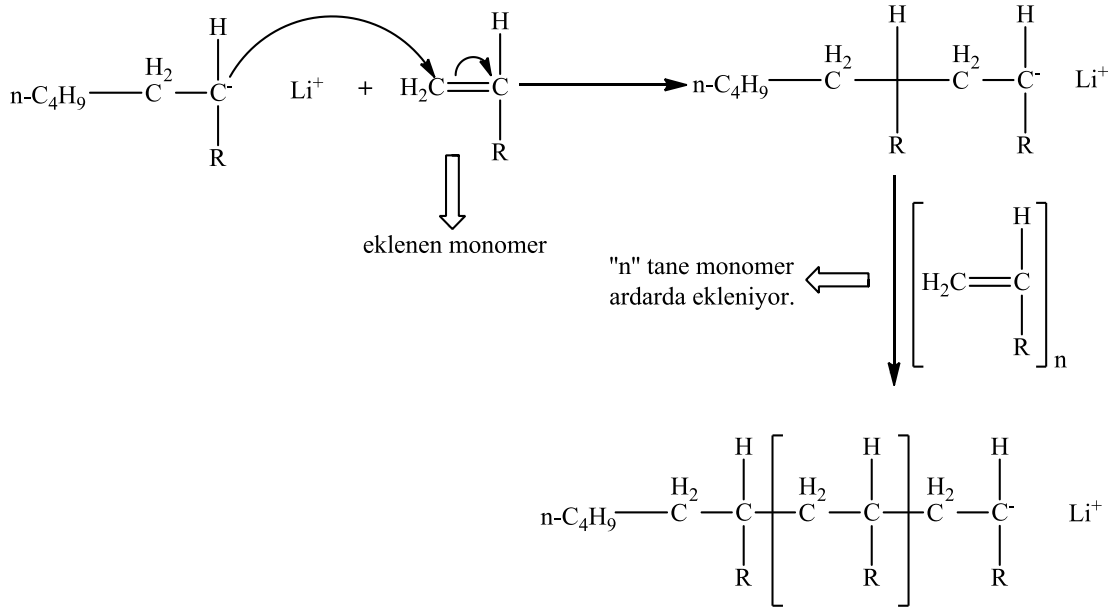
kasyon verir. Başlatıcıdan oluşan anyon ( $n\text{-C}_4\text{H}_9^-$ ) monomerin elektron çekici grubunun ( $\text{-R}$ ) bağlı olduğu karbona değil diğer karbona bağlanır (Saçak, 2008). Böylece ilk anyonik aktif merkez oluşur. Monomerde R harfiyle gösterilen yan grup fenil gibi elektron çekici bir grubu temsil eder.



### Büyüme Basamağı

Başlama adımında oluşan anyonik aktif merkeze monomer eklendikçe, anyonik aktif merkez en son eklenen moleküle kayar, aktif merkeze ardı ardına eklenen monomer molekülleri polimer zincirinin büyümesini sağlar.

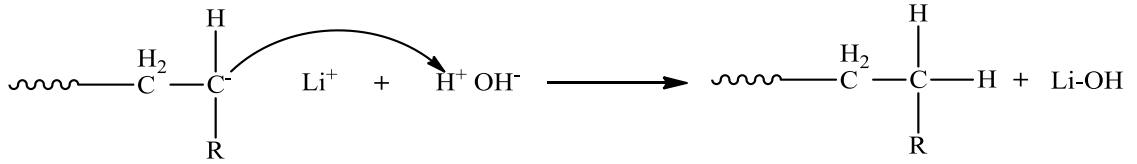
Karbanyon kararlılığını artırıcı gruplar taşıyan monomerlerin anyonik polimerizasyonu daha hızlı ilerler. Büyüme adımları monomer molekülleri tamamen harcanana kadar sürer.



Safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri

önemsizdir ve sonlanma olmadığı varsayılır. Sonlanmaya karbondioksit, su, alkol gibi dışarıdan ortama katılan maddeler ya da sistemde bulunabilecek safsızlıklar neden olur. Ortamdaki en ufak nem, yayılan zincirin karbanyonuna proton transferi vererek sonlanmasına neden olur Anyonik polimerizasyon düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur.

Yaşayan (canlı) anyonik polimerleşme geçiren zincirin sonlanmadığı birkaç farklı şekilde anlaşılabilir. En kolay yol, çözeltinin rengini kontrol etmektir. Birçok karbanyon renklidir ve eğer ortamda kirlilik yoksa ortamdaki bütün monomer polimere çevrilse bile rengini kaybetmez. Ortama benzer veya başka bir monomer eklendiği zaman polimer zinciri büyümeye devam eder. Özellikle blok-kopolimer sentezinde bu yöntemle başvurulabilir.



### 2.6.8.2.3. Kontrollü /Yaşayan Radikal Polimerizasyon

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon terimi transfer ve sonlanma reaksiyonlarının olmadığı gerçek yaşayan sistemden ayırmak için Matyjaszewski tarafından kullanılmaktadır (Matyjaszewsk vd 1997). Tam anlamıyla yaşayan radikal polimerizasyon gerçekleşmez, çünkü büyüyen zincirler arasındaki bimoleküler sonlanma reaksiyonları tamamıyla engellenmez. Ancak sonlanmanın katkısı büyük oranda azaltılabilirse, önceden tahmin edilen molekül ağırlığı ve düşük molekül ağırlık dağılımına sahip polimer ve blok kopolimerler elde edilir, böylece kontrollü radikal polimerizasyon sağlanabilir (Greszta vd 1994). Bu amaçla son yıllarda kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu polimerizasyon yönteminin Blok kopolimerlerin eldesinde yaygın bir kullanım alanı vardır. Kontrollü büyüyen zincir molekülünün ve istenilen molekül ağırlığına sahip polimerlerin eldesi için farklı birçok mekanizmadan yararlanılmaktadır.

Başlıca kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri:

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Tersinir Katılma Bölüşme Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu

Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP)

Nitroksit Ortamlı Polimerizasyon

Dejenere Transfer (DT) Polimerizasyon

## **2.7. POLİMERLERİN TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Polimerlerde numune sıcaklığının kontrollü bir şekilde değiştirilirken, numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin (ağırlık, enerji, boyut, iletkenlik, manyetik özellik v.s.) değişiminin sürekli şekilde ölçüldüğü yöntemler topluluğuna termal yöntemler denir. Isı etkisi numunenin birçok özelliğinin değişmesine neden olabilir. Termal analizde ağırlık değişmesi Termogravimetri'nin (TGA) temelini teşkil eder. Enerji değişmesi ise Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama (scannig) Kalorimetresinin (DSC) temelini oluşturur (Dodd vd. 1987).

Polimerlerin termal özellikleri onların kristal erime ( $T_e$ ) ve camsı geçiş ( $T_g$ ) sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve kristal erime sıcaklıkları bu maddelerin kullanılabilirlik sınırını belirleyen önemli büyüklüklerdir. Bir polimerin  $T_g$  nin altında ve üstündeki fiziksel durumları birbirinden farklılıklar gösterir. Kristal bir polimerin zincirleri camsı geçiş sıcaklığının altında katı, amorf bir yapının içinde dağılmış durumda iken; camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ise amorf yapıda kauçuksu durumdadır. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_e$  'in altında olmalıdır. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir. Erime sıcaklığında ise polimer katı halden sıvı hale dönüşür.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi ( $T_g$  ve  $T_e$ ) ya da bunlardan sadece birini göstermesi bu polimerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece  $T_g$ , tümü ile kristal polimerler sadece  $T_e$  geçişi göstermektedir. Polimerlerin çoğu  $T_e$  sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir (Baysal 1994).

Hem camsı geçiş hem de kristal erime sıcaklığının belirlenmesinde bir takım termal yöntemler kullanılır. Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan yöntemlerdir.

### 2.7.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kontrollü ısıtma programına tabi tutulan bir numunenin ağırlığının değişimini gösteren bu yöntemdir. TGA eğrilerinde yada kayıtlarında numune ağırlığı (W) y eksenine (ordinat), Sıcaklık (T) x eksenine (absis) kaydedilir. Ağırlık kaybının grafiğe aktarılmasının çok çeşitli şekilleri vardır. Ağırlık kaybı ordinata doğrudan mg, ağırlık yada bozulan numunenin mol kesri olarak absise sıcaklık değişimi ( $^{\circ}\text{C}$  veya K cinsinden), olarak kaydedilir. TGA numunenin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve bu kaybın miktarını nicel bilgiler ile gösterir (Dodd vd. 1987).

### 2.7.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analizde (DTA), numune sıcaklığı ile inert olan bir referans madde sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının, ( $\Delta T$ ) sıcaklıkla ve zamanla değişiminin ölçüldüğü bir tekniktir. DTA eğrilerinde; Sıcaklık farkı ( $\Delta T$ ) ordinata, T ise absise kaydedilmiştir. Endotermik olaylar aşağıya uzanan pikler, ekzoterm olaylar ise yukarıya uzanan pikler vermektedir (Dodd vd. 1987). DTA yöntemi ısının adsoplandığı yada dışarıya verildiği her türlü tepkimede kullanılabilecek bir yöntemdir.

### 2.7.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

Bir maddedeki ısı değişmelerini numune ve inert referans maddelerinin sıcaklıklarının eşit tutulabilmesi için numune ve referansa sağlanacak ısı miktarının uygulanan sıcaklık aralığında sürekli olarak ölçülmesi işlemidir. Kaydedilen ısı miktarı termal olaydaki alınan ve verilen enerji miktarının ölçüsünü verir. Genellikle nicel enerji değişmelerinde sık kullanılır. Numune ve referans maddelerin ayrı ayrı kendi ısıtıcıları ve kendi sıcaklık sensörleri vardır. Termal verilerin tayininde, faz değişimlerinin araştırılmasında, yapı dönüşmelerinde, camsı geçiş sıcaklığında maddenin ısı kapasitesinin ölçülmesinde yaygın olarak kullanılır.

Numune programlı ısıtmaya maruz bırakıldığında ortaya çıkan termal olaylarda aktarılan ısı şiddeti ile orantılı pik alanları DSC eğrilerinden elde edilir.  $\Delta H > 0$  olduğu durumlarda numune ısıtıcısı devreye girerek numuneye enerji verir ve verilen bu enerjiye karşı endoterm sinyaller alınır.  $\Delta H < 0$  olduğu durumlarda referans maddenin ısıtıcısı devreye girerek numune ve referansın sıcaklığını eşitlemek için ( $t=0$  yapmak için referansa ısı verir. Entalpi değişiminin DSC eğrilerinde sıcaklık veya zaman x ekseninde, diferansiyel ısı ( ısıtma hızı =  $dH/ dt$  mJs-1) y ekseninde gösterilir. Yukarıya doğru olan pikler

ekzotermik olayları, aşağıya doğru olan pikler ise olayları endotermik olayları temsil eder (Dodd vd. 1987).

#### 2.7.4. 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 ( $\alpha$ ) 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 TGA eğrilerinden reaksiyon mekanizmalarının tahmininde kullanılır. Bu fonksiyonlar Tablo-1 de gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasında (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Homopolimeri ve (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat-Stiren Kopolimeri'nin kinetiğini değerlendirmek için Flynn-Wall-Ozawa, 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 vd. 2003, 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,  $(-0.457 E/R)$  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.

Bu tezde, (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Homopolimeri ve (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat-Stiren Kopolimeri' nin termal bozunma mekanizmasını belirlemek için Coats-Redfern metodu kullanıldı. Bu metot, aşağıdaki eşitliği kullanmaktadır.

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

Tablo-1'de verilen herbir  $g(\alpha)$  fonksiyonunun aktivasyon enerjisi,  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  e karşı  $1000/T$  grafiğinin eğiminden kolaylıkla hesaplanabilir. Herbir grafik doğrusal bir eğri verir (Coats ve Redfern 1964).

Diğer integral metodlarından biri olan Tang metodunun eşitliği şu eşitlikle hesaplanır:

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

$\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$  e karşı  $1000/T$  grafiğinden elde edilen grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir (Tang vd 2003). Bir diğer yöntem olan Madhusudanan metodunda ise aktivasyon enerjisinin ve katı hal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir (Madhusudanan vd 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’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 aşağıdaki gibidir.

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

$T_r$  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 metoda 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’de verilen herbir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanır (Ayaz 2011).



Sembol	$g(\alpha)$	Katı hal mekanizması
Sigmoidal eğriler		
A <sub>2</sub>	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 1 )
A <sub>3</sub>	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 2 )
A <sub>4</sub>	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 3 )
Yavaşlama Eğrileri		
R <sub>1</sub>	$\alpha$	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Tek boyutlu hareket)
R <sub>2</sub>	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Alan daralması)
R <sub>3</sub>	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (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 (Jander eşitliği)
D <sub>4</sub>	$(1-2/3\alpha)(1-\alpha)^{2/3}$	Üç boyutlu yayılma (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

**Tablo 1 Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan  $g(\alpha)$  fonksiyonları**

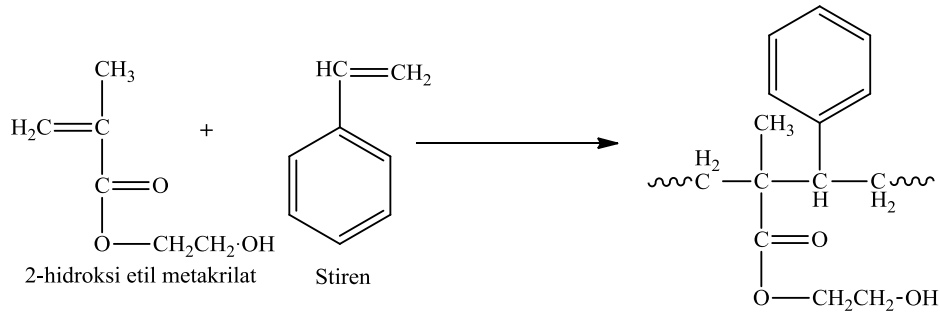
## 2.8. METAKRİLAT MONOMERİ İLE YAPILAN POLİMERİZASYON ÇALIŞMALARI

Akrilik ve metakrilik polimerler optik özellikleriyle bilinirler. Endüstride saydam levha, çubuk boru gibi materyallerin yapımında ve tıpta geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Son yıllarda da biyolojik aktif madde olarak kullanılabilen metakrilik polimerler de sentezlenmiştir (Hob vd. 1992).

Literatürde benzofuran halkası içeren metakrilat polimerlerine çok sık rastlanmamakla beraber metakrilat içeren, bilinen birkaç çalışma örnek olarak verilebilir

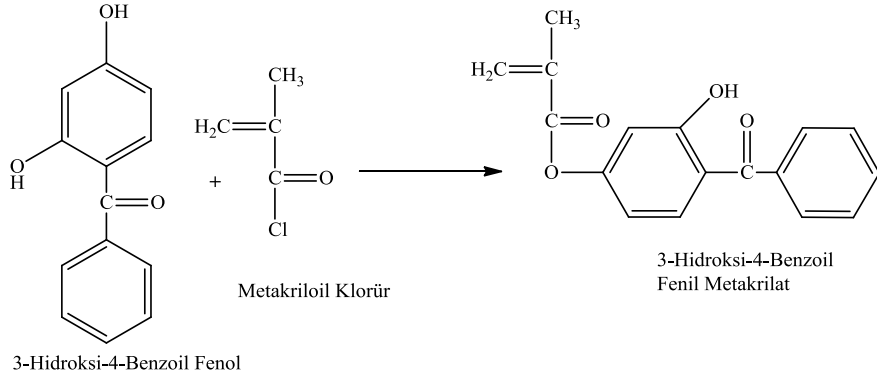
1936 Yılında metil metakrilat ile etilen glikol etkileştirilerek 2-hidroksi etil metakrilat sentezlenmiş ve değişik kopolimerleri alınmıştır ( E.I.Du Pont De 1936).

2-hidroksi etil metakrilatın stiren ile blok kopolimeri sentezlenerek bu polimerin proteinleri adsorbe etme özelliğine sahip olduğu bildirilmiştir (Shimado 1983). Aynı zamanda bu kopolimer kontak lens yapımında ve optik mercek yapımında da kullanılmıştır (Montheand 1992).



Özellikle 2-hidroksi etil metakrilat sentezlendikten sonra günümüze kadar çeşitli özelliklerini içeren 2500'ün üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu açıdan sodyum metakrilat, 2-hidroksi etil metakrilat ve türevleri çok önemli ve kullanışlı polimerlerdir (Montheand 1992).

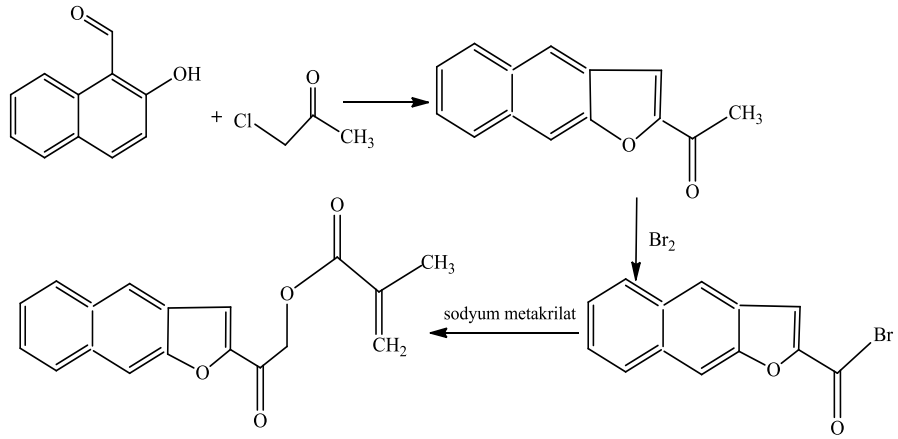
1964 Yılından sonra polimer kimyasında kopolimerler üzerine yoğun çalışmalar devam etmiştir. 3-hidroksi-4-benzoilfenol ile metakriloil klorür trietil amin beraberinde etkileştirilmiş ve 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomeri sentezlenmiştir. Daha sonra bu monomerin metil metakrilat ile kopolimeri elde edilmiştir. Ayrıca bu monomerin yan dalda kompleks oluşumuna imkan sağlayan elektron donör gruplar taşıması nedeniyle Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri de sentezlenmiştir (Reddy 1999).



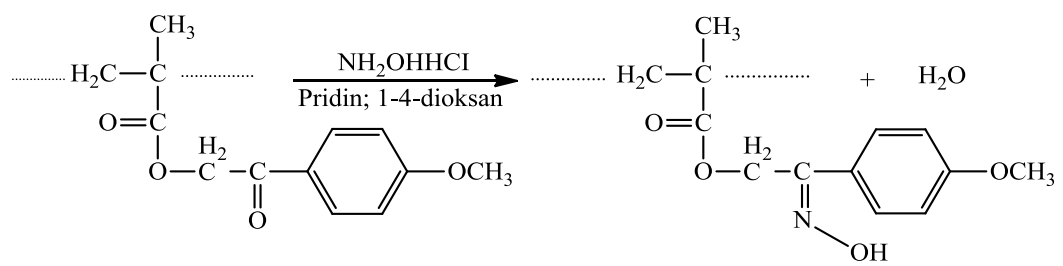
2004 Yılında yapılan bir çalışmada Banihashemi ve arkadaşları Benzofuro-2,3,8,9-tetrakarboksilik dianhidrit (BBTDA) monomeri kullanılarak yüksek termal kararlılığa sahip polimerler sentezlemişlerdir (Banihashemi vd 2004).

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamit, metakrilamit ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesi ATRP ile polimerleştirilebilmektedir (Angot vd. 1998).

Değişik aldehytlar (salisilaldehit, 2-hidroksi naftilaldehit gibi) ile klorasetonun reaksiyonu sonucu oluşan asetil benzofuran türevinin bromlanması ve sodyum metakrilat ile reaksiyon sonucu yeni metakrilat türevleri sentezlenebilmektedir (Şenkal vd. 2007).



Bir diğer çalışma p-metoksifenilasetilmetakrilat (MPMA) piridin katalizöründe hidroksilamin hidroklorürle reaksiyonundan oksim polimeri sentezidir (Soykan vd. 2000).



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Kullanılan Araç Gereçler

- Cam Malzeme olarak; çeşitli boyutlarda reaksiyon balonları, geri soğutucular, pipetler, ayırma hunileri, huniler, değişik boyutlarda beherler ve büretler
- Mağnetik ve mekanik karıştırıcılar, mağnetik balıklar.
- Soğutucu olarak su-buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -10 ile 200°C arasını gösteren termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılar ve yağ banyosu.

#### 3.2. Kullanılan Kimyasallar

Salisilaldehit, 1-Kloroaseton, Susuz Potasyum Karbonat, Aseton, Hidroksilamin Hidrolorür, Piridin, Metakriloil Klorür, Tetrahidrofuran (THF), Stiren, Kloroform, Benzoil Peroksit, 1,4 dioksan, Etil Alkol, Metil Alkol, N<sub>2</sub> Gazı, Dietil Eter ve Magnezyum Sülfat

Kullanılan kimyasallar ithal olup, en az %99 saflıkla temin edildiği için ayrıca saflaştırma işlemine gerek görülmemiştir.

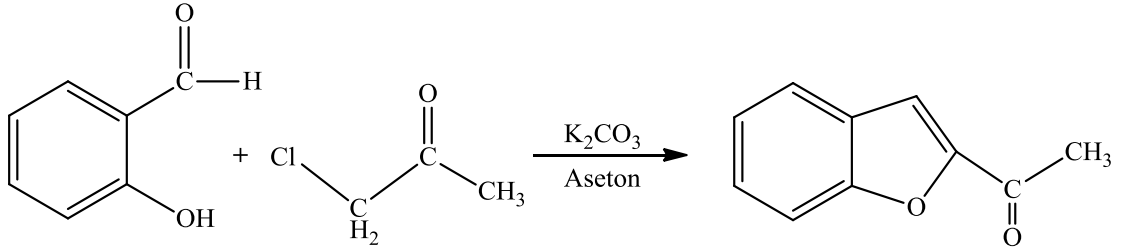
#### 3.3. Kullanılan Cihazlar

- **<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR:** Bruker Avence II 400 MHz <sup>1</sup>H 100, MHz <sup>13</sup>C GaziosmanPaşa Üniversitesi Bitki Araştırma Laboratuvarı, Tokat;
- **FT-IR:** Perkin Elmer Spektrum 100 model FT-IR Spektrometre, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman
- **GPC:** Fırat Üniversitesi Laboratuvarı, Agilent 1100 serisi GPC
- **TGA-DSC:** Fırat Üniversitesi Laboratuvarı, Shimadzu TG-DSC.

## 4. DENEYLER

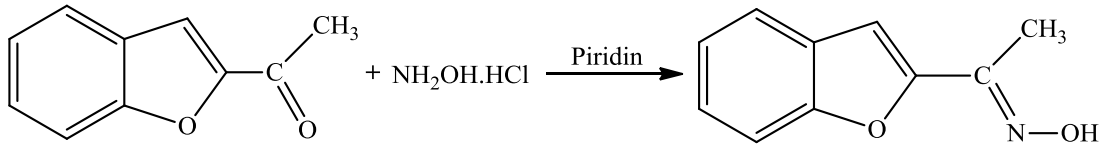
### 4.1. (Benzofuran-2-il)metilketon Sentezi

500 mL'lik Reaksiyon balonuna sırasıyla 200 mL aseton, salisilaldehit (12.82 gr, 0.105 mol) ve susuz  $K_2CO_3$  (20.7 gr, 0.15 mol) ilave edilip manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra oluşan hacimli tuzun üzerine 1-kloroaseton (9.253 gr, 7.96 mL, 0.1 mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında yaklaşık 70 dakika reflaks edildi. Karışım soğutulup 500 mL lik soğuk suda çöktürüldü, süzüldü ve bol su ile yıkandı. Kurutulmuş ham ürün etilalkol ile kristallendirildi (9.88 gr, Verim % 61.68).



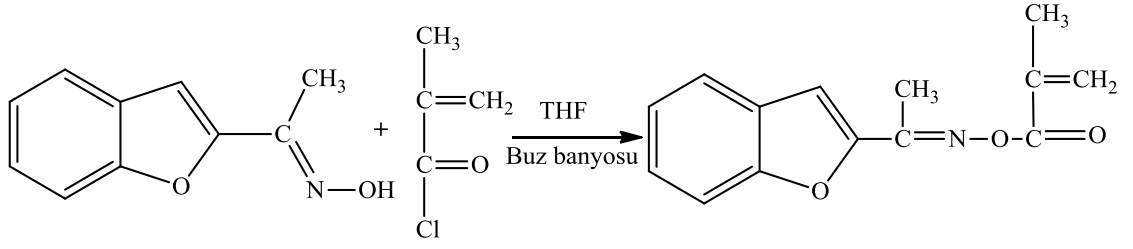
### 4.2. (Benzofuran-2-il)metilketoksım Sentezi

250 mL'lik Reaksiyon balonuna sırasıyla (Benzofuran-2-il)metilketon (9.00 gr, 0.056 mol), hidroksilamin hidroklorür (4.69 gr, 0.067 mol) ve 73 mL piridin eklenerek geri soğutucu altında 40 dakika reflaks edildi. Karışım soğutulup 250 mL lik soğuk suda çöktürüldü, süzüldü ve bol su ile yıkandı ve kurutuldu (9.29 gr, Verim % 94.69).



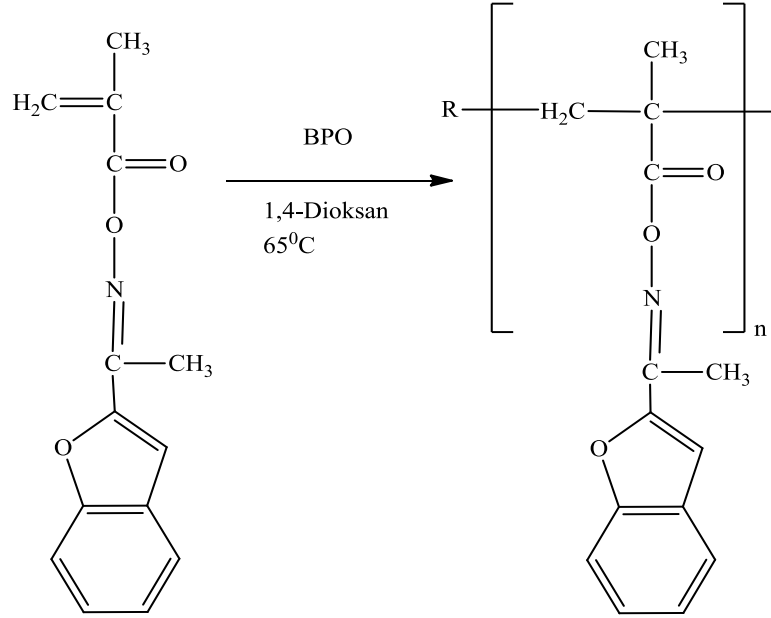
### 4.3. (Benzofuran-2-il)metilketoksım-O-Metakrilat Monomer Sentezi

250 mL'lik Reaksiyon balonuna oksim (8.20 gr, 0.0468 mol) ve THF (65 mL) konulup buz banyosunda soğutulup üzerine soğukta Met-Cl (4.942 gr, 4.5759 mL, 0.0473 mol) damla damla verildi. Oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra buz-su karışımına aktarıldı ve kloroform ile monomer ekstrakte edildi. Kloroform fazı susuz  $MgSO_4$  ile kurutulup döner buharlaştırıcı ile düşük basınçta kloroform uzaklaştırıldı (9.12 gr, Verim % 80.14).



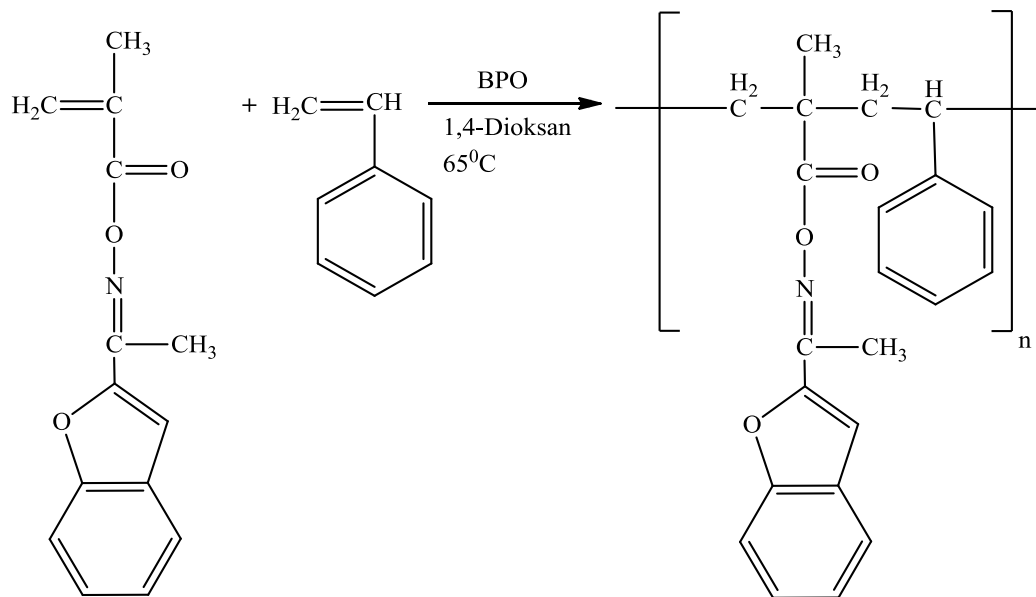
#### 4.4. (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Homopolimerizasyonu

Polimerizasyon tüpünde monomer (0.0678 gr, 0.28 mmol), 0,5 ml 1,4 dioksan ile çözülüp azot gazından geçirildi ve üzerine BPO (0.0014 gr, 0.0057 mmol) eklendi. 65°C'lik yağ banyosunda polimerizasyon 25 saat sonra sonlandırılıp, elde edilen homopolimer MetOH de çöktürüldü ve kurumaya bırakıldı.



#### 4.5. (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat-Stiren Kopolimerizasyonu

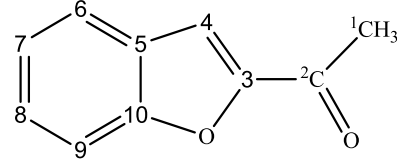
Polimerizasyon tüpünde monomer (0.25 gr, 0.00103 mol), stiren (0.107 gr, 0.12 mL, 0.00103 mol) 1 ml 1,4 dioksan ile çözülüp azot gazından geçirildi ve üzerine BPO (0.0036 gr, 0.0148 mmol) eklendi. 65° C'lik yağ banyosunda polimerizasyon 30 saat sonra sonlandırılıp, elde edilen kopolimer EtOH de çöktürüldü ve kurumaya bırakıldı.





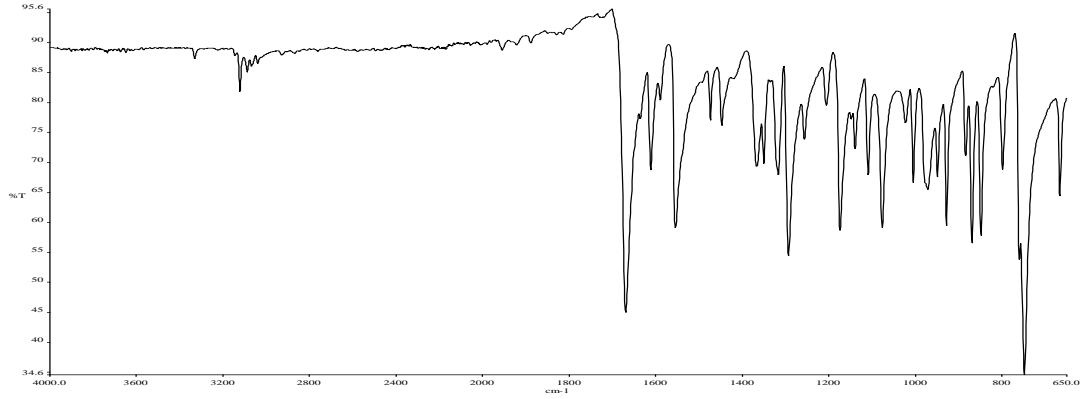
## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 5.1. (Benzofuran-2-il)metilketonun (2-Asetilbenzofuran'ın) Karakterizasyonu

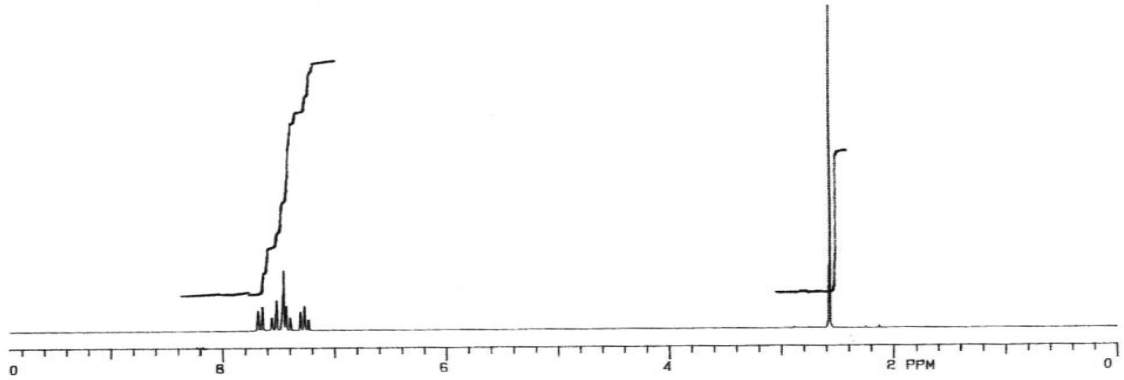


Şekil 1 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiği

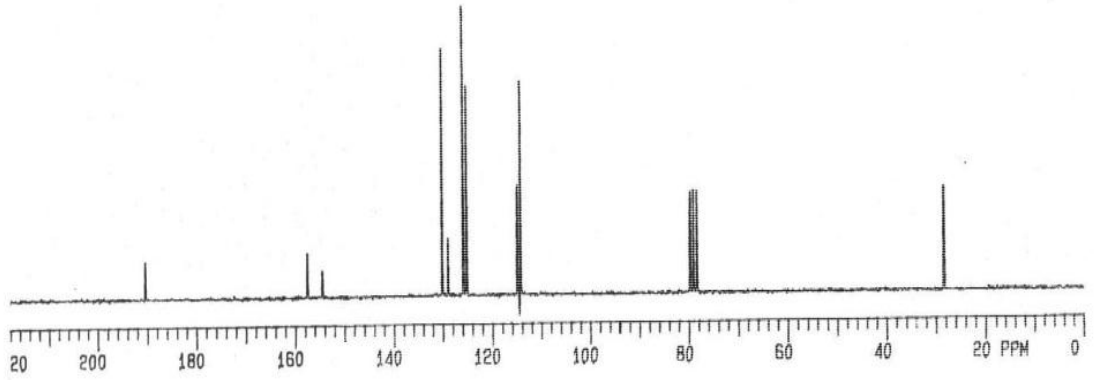
Bileşiklerin numaralandırılması C ve H atomlarının yerlerinin belirlenmesi için yapılmıştır. IUPAC adlandırma ve numaralandırma sistemi dikkate alınmamıştır.



Şekil 2 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 3 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiğinin <sup>1</sup>H -NMR Spektrumu

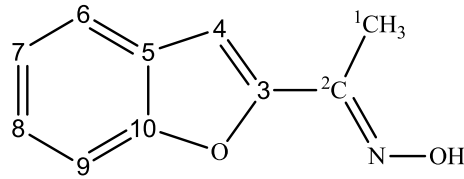


Şekil 4 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

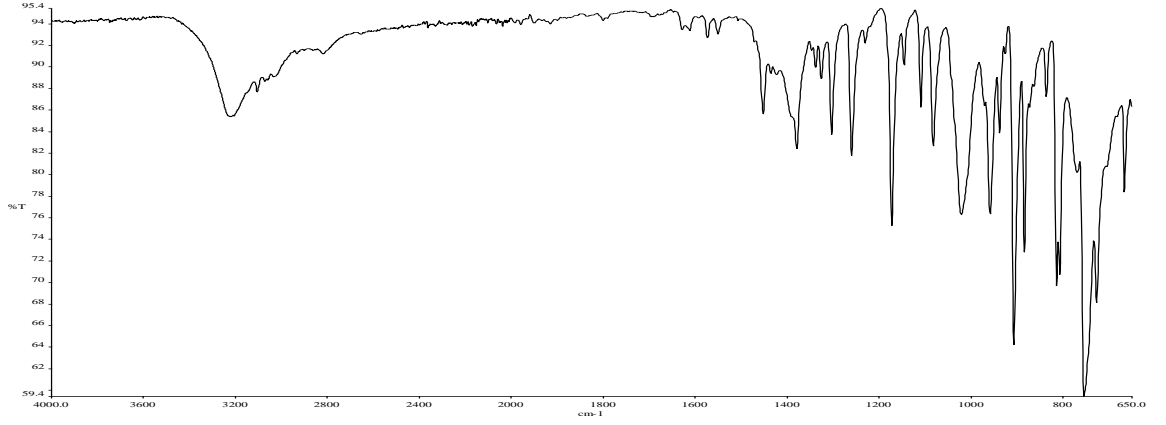
İnfrared Sonuçları ( $\text{cm}^{-1}$ ) :									
1669	C=O gerilme titreşimi								
1076	C-O-C benzofuran gerilme titreşim								
$^1\text{H}$ - NMR Sonuçları (ppm) $\text{CDCl}_3$									
$\text{H}_1$ singlet, 3H	2.57			$\text{H}_{4,6,7,8,9}$ multiplet, 5H			7.23-7.68		
$^{13}\text{C}$ - NMR Sonuçları (ppm)									
$\text{C}_2$	190.53	$\text{C}_{10}$	157.64	$\text{C}_3$	154.64	$\text{C}_5$	130.22	$\text{C}_8$	129.04
$\text{C}_7$	125.87	$\text{C}_6$	125.26	$\text{C}_4$	114.97	$\text{C}_9$	114.40	$\text{C}_1$	28.40

Tablo 2 (Benzofuran-2-il)metilketon Bileşiğinin Değerlendirilmesi

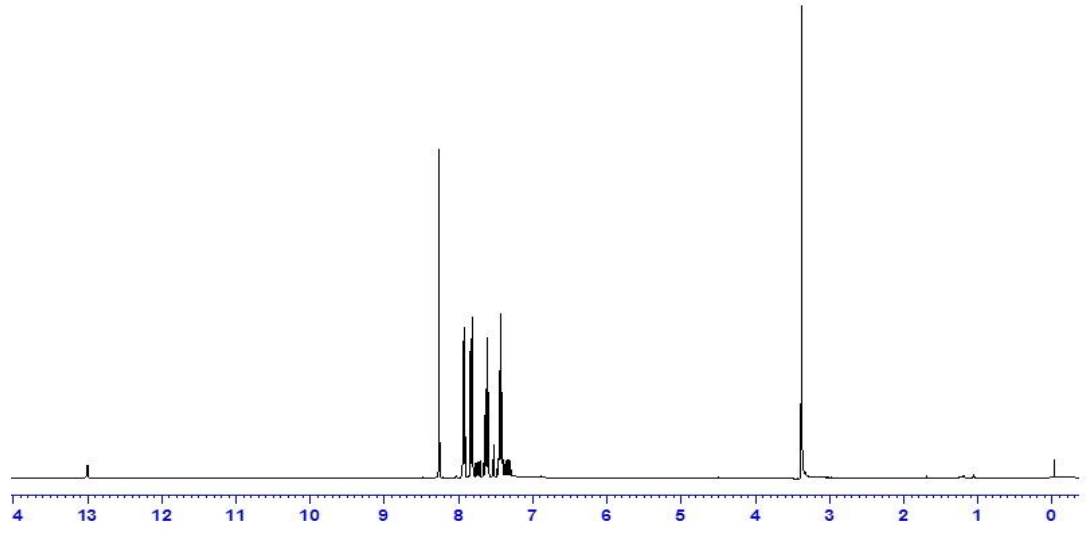
## 5.2. (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiğinin Karakterizasyonu



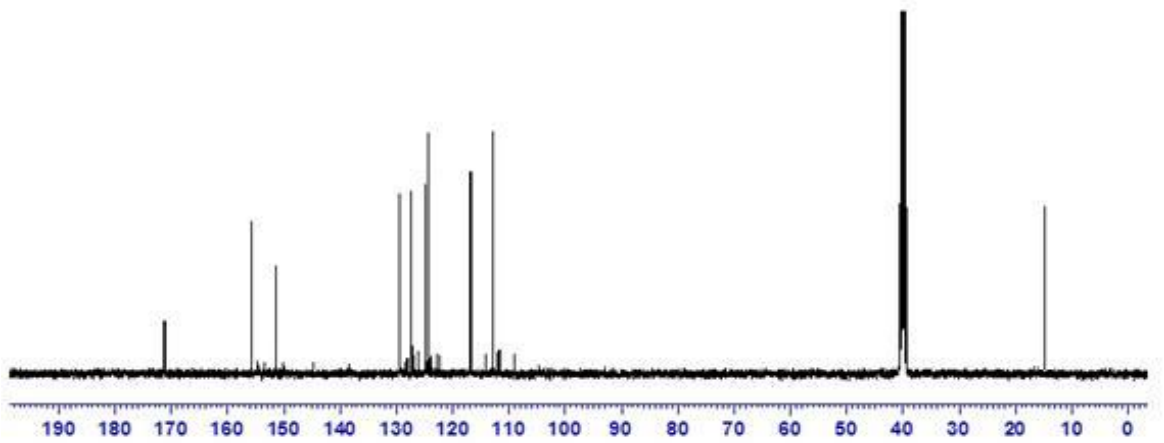
Şekil 5 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiği



Şekil 6 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 7 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiğinin <sup>1</sup>H -NMR Spektrumu

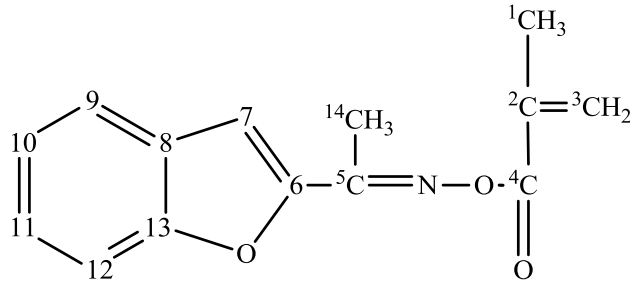


Şekil 8 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

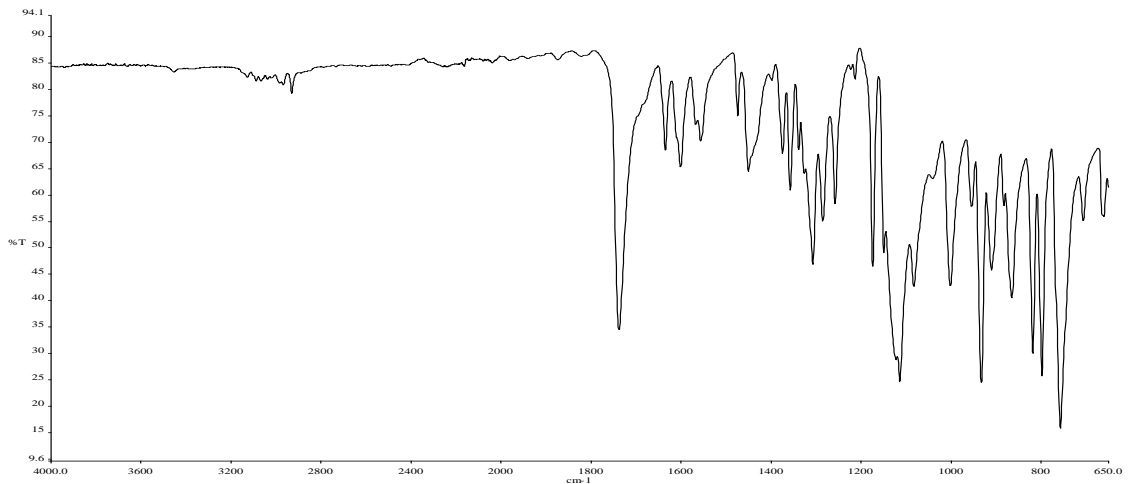
Tablo 3 (Benzofuran-2-il)metilketoksim Bileşiğinin Değerlendirilmesi

İnfrared Sonuçları (cm <sup>-1</sup> ) :									
1626	C=N gerilme titreşimi								
3223	O-H gerilme titreşim								
1021	N-O gerilme titreşim								
<sup>1</sup> H- NMR Sonuçları (ppm) CDCl <sub>3</sub>									
H <sub>1</sub> singlet 3H	3.38	H <sub>6,7,8,9</sub> Multiplet 4H	7.29-7.94	H <sub>4</sub> singlet 1H	8.26	OH singlet 1H	12.99		
<sup>13</sup> C- NMR Sonuçları (ppm)									
C <sub>1</sub>	13.40	C <sub>4</sub>	114.05	C <sub>9</sub>	116.83	C <sub>6</sub>	124.41	C <sub>7</sub>	126.06
C <sub>8</sub>	126.92	C <sub>5</sub>	127.30	C <sub>3</sub>	151.32	C <sub>10</sub>	155.72	C <sub>2</sub>	171.18

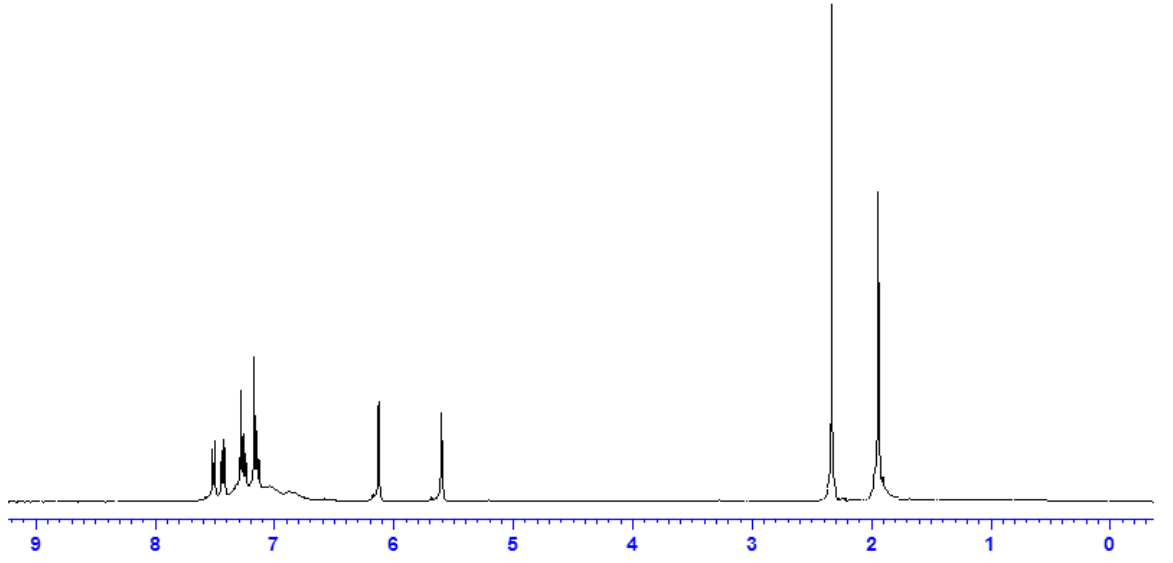
### 5.3. (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Monomerinin Karakterizasyonu



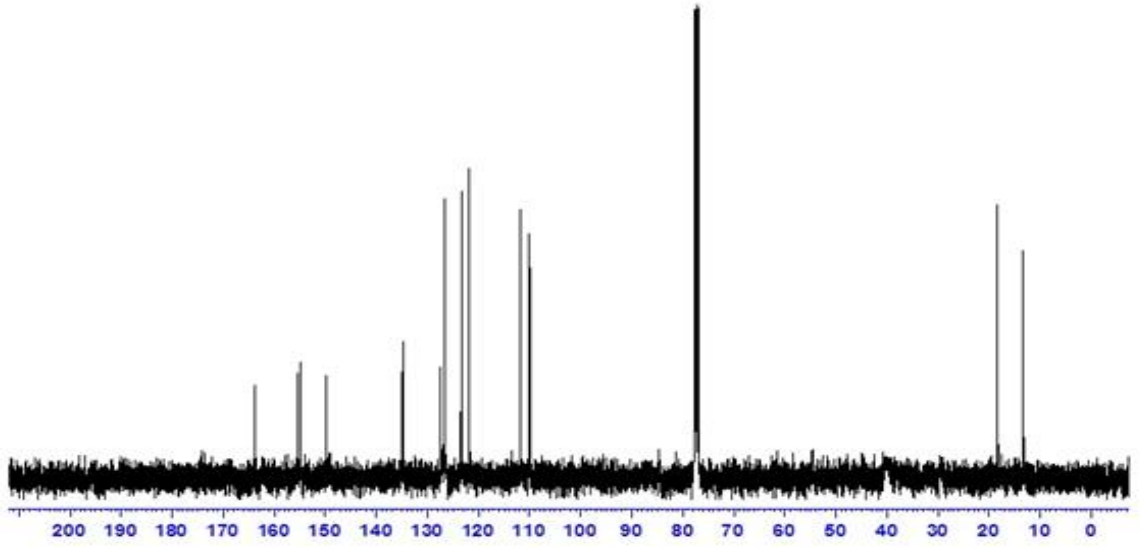
Şekil 9 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Monomer Bileşiği



Şekil 10 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Monomerinin IR Spektrumu



Şekil 11 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Monomerinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



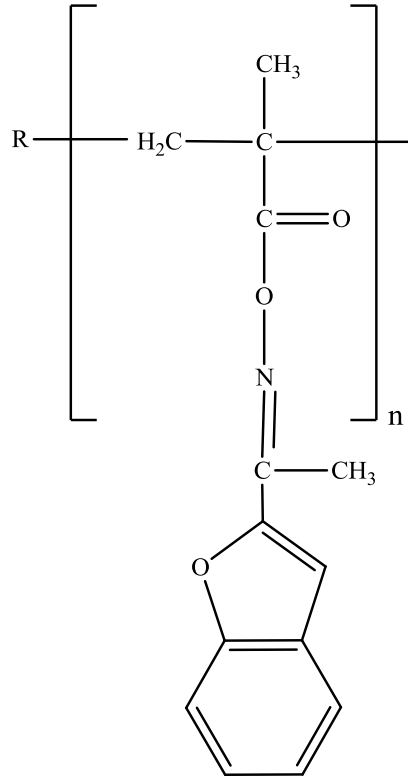
Şekil 12 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Monomerinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

İnfrared Sonuçları (cm <sup>-1</sup> ) :	
1737	C=O gerilme titreşimi
1634	C=C gerilme titreşim
1001	N-O gerilme titreşim
1610	C=N gerilme titreşim
1081	C-O gerilme titreşim

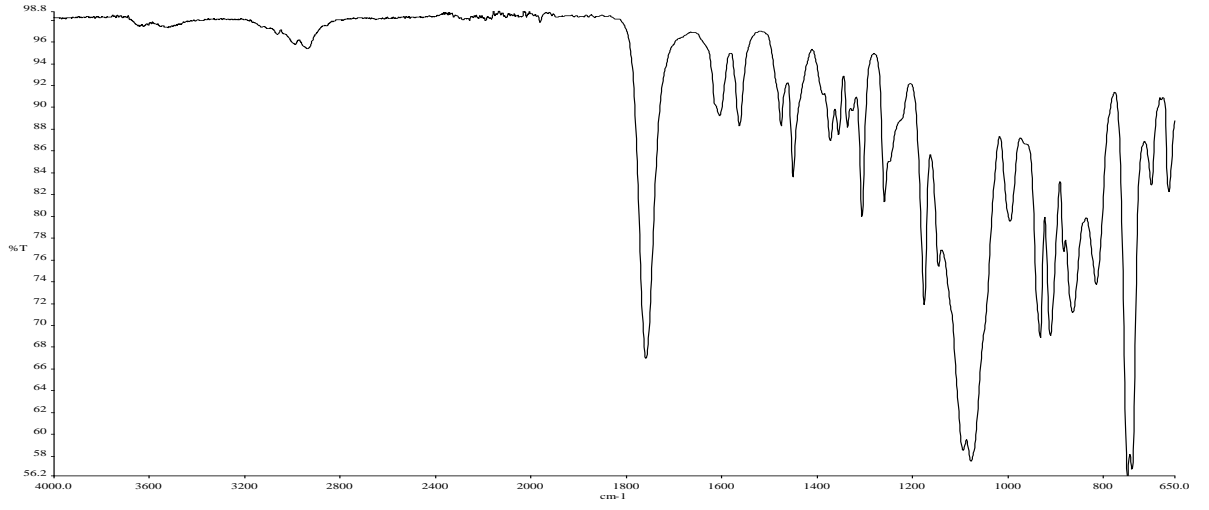
<sup>1</sup> H- NMR Sonuçları (ppm) CDCl <sub>3</sub>									
<b>H<sub>1</sub></b> singlet, 3H	1.94	<b>H<sub>7,9,10,11,12</sub></b> multiplet, 5H			7.17-7.57				
<b>H<sub>14</sub></b> singlet, 3H	2.37	<b>H<sub>3</sub></b> singlet, 2H			6.13 ve 5.53				
<sup>13</sup> C- NMR Sonuçları (ppm)									
<b>C<sub>14</sub></b>	13.32	<b>C<sub>1</sub></b>	18.35	<b>C<sub>2,3</sub></b>	109.99	<b>C<sub>12</sub></b>	111.85	<b>C<sub>9</sub></b>	121.81
<b>C<sub>8</sub></b>	123.39	<b>C<sub>10,11</sub></b>	126.66- 127.40	<b>C<sub>7</sub></b>	134.88	<b>C<sub>6</sub></b>	149.77	<b>C<sub>13</sub></b>	154.84
<b>C<sub>5</sub></b>	155.43	<b>C<sub>4</sub></b>	163.83						

**Tablo 3 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Monomerinin Değerlendirilmesi**

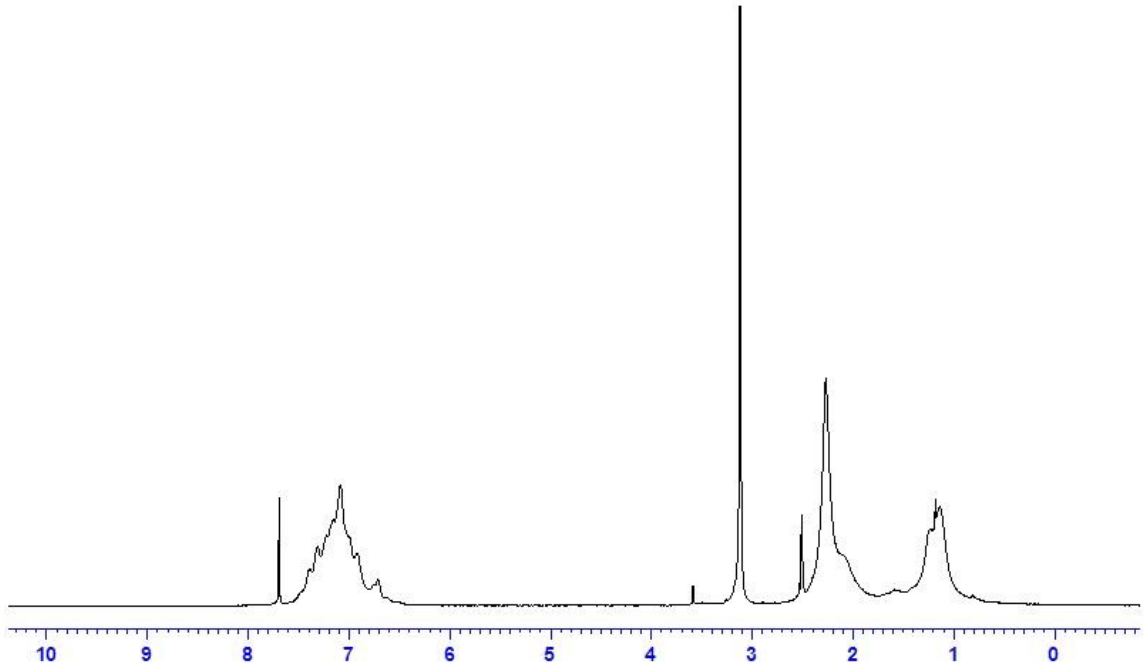
#### **5.4. (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Homopolimerinin Karakterizasyonu**



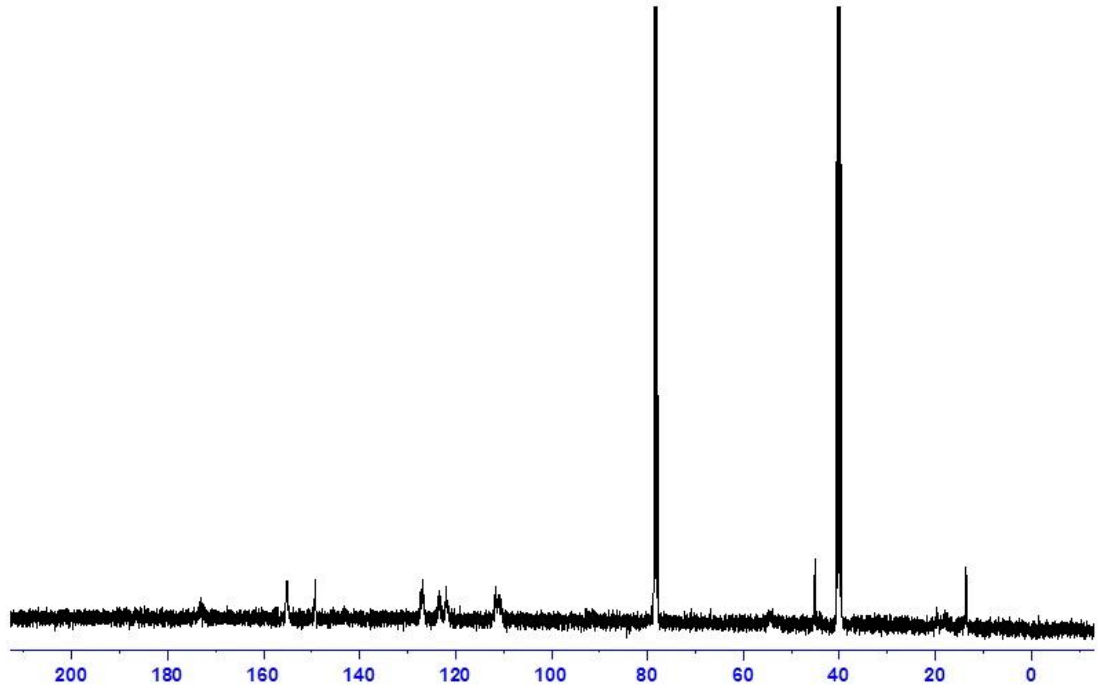
**Şekil 13 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Homopolimeri**



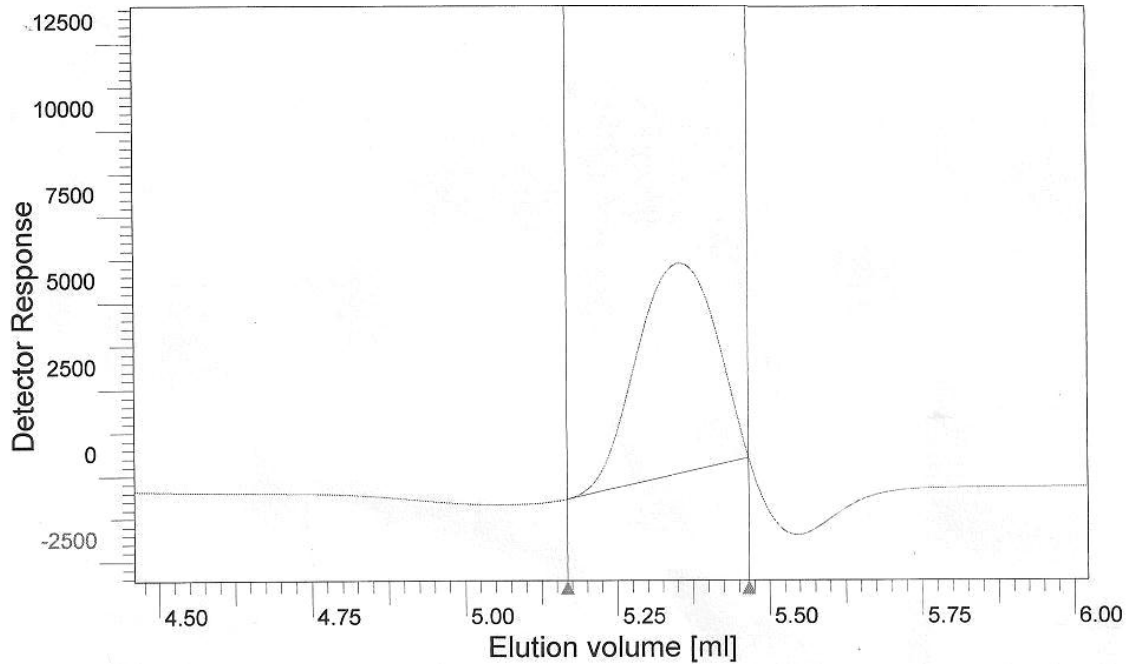
Şekil 14 Homopolimerin IR Spektrumu



Şekil 15 Homopolimerin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Şekil 16 Homopolimerin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



Şekil 17 Homopolimerinin GPC Sinyali

	Mn (g/mol)	Mw(g/mol)	Mv(g/mol)	Mw/Mn (HI)
Homopolimer	2300	2400	2400	1,04

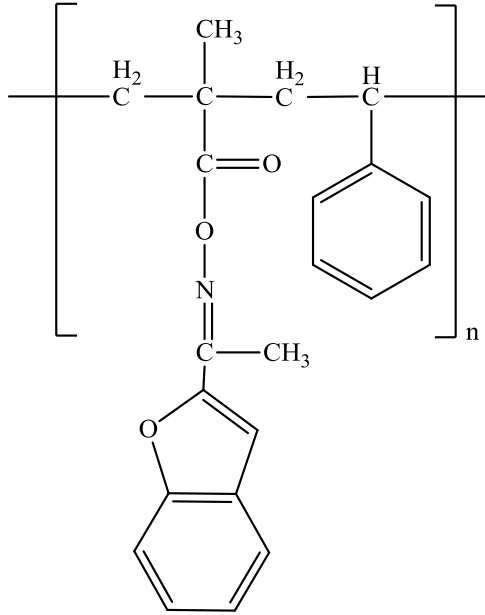
Tablo 4 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Homopolimerinin GPC Ölçümleri



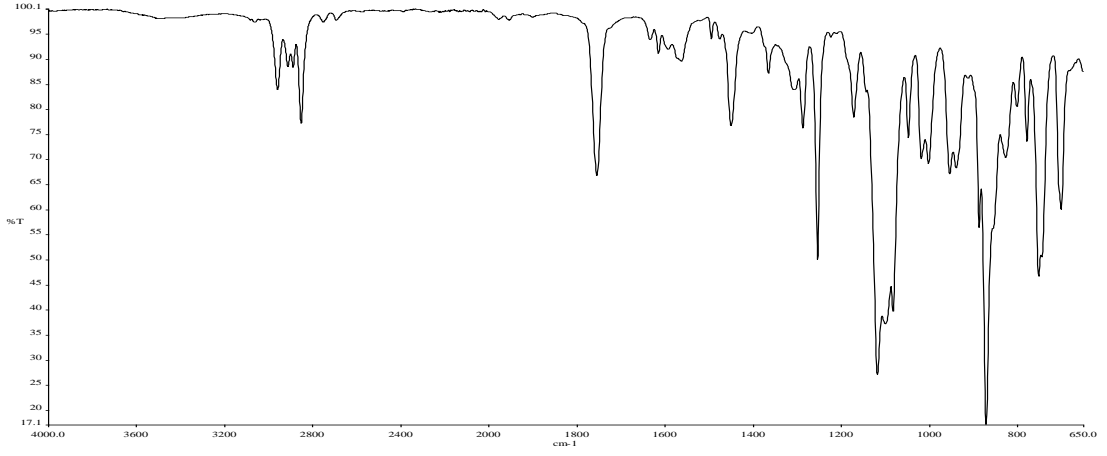
İnfrared Sonuçları (cm <sup>-1</sup> ) :					
1758	C=O gerilme titreşimi				
995	N-O gerilme titreşim				
1175	C-O gerilme titreşim				
<sup>1</sup> H- NMR Sonuçları (ppm) CDCl <sub>3</sub>					
<b>H<sub>CH3</sub></b>	1.14-1.24	<b>H<sub>CH2</sub></b> POLİMER	2.16-2.51	<b>H<sub>AR</sub></b>	6.92-7.69

Tablo 5 Homopolimerin Değerlendirilmesi

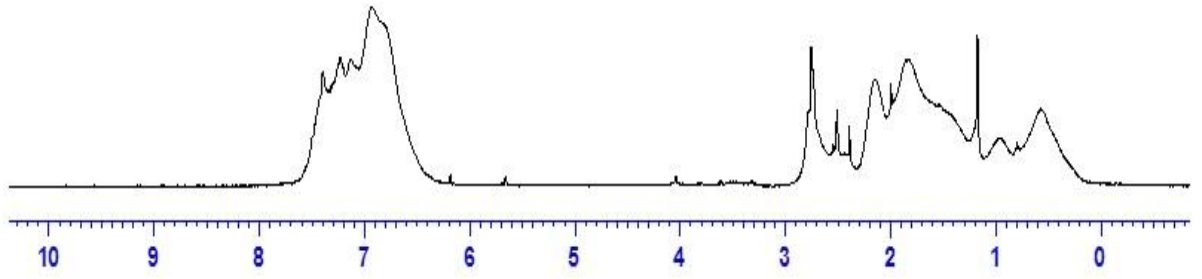
### 5.5.(Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin Karakterizasyonu



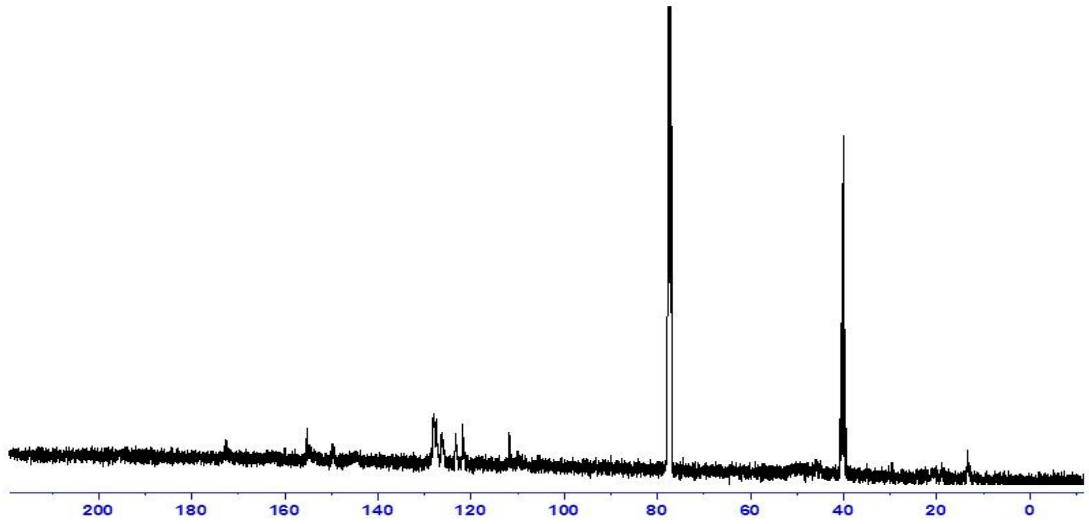
Şekil 18 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat –Stiren Kopolimeri



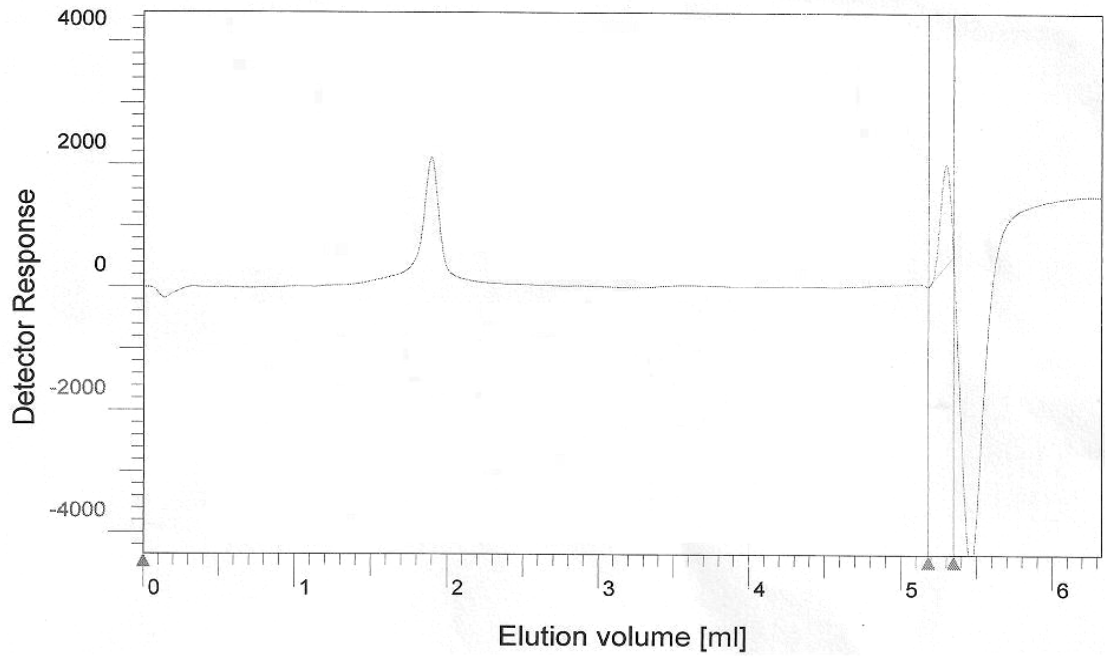
Şekil 19 Kopolimerin IR Spektrumu



Şekil 20 Kopolimerin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Şekil 21 Kopolimerin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



Şekil 22 Kopolimerin GPC Sinyali

	Mn (g/mol)	Mw(g/mol)	Mv(g/mol)	Mw/Mn (HI)
Kopolimer	3100	3150	3100	1,02

Tablo 6 Kopolimerin GPC Ölçümleri

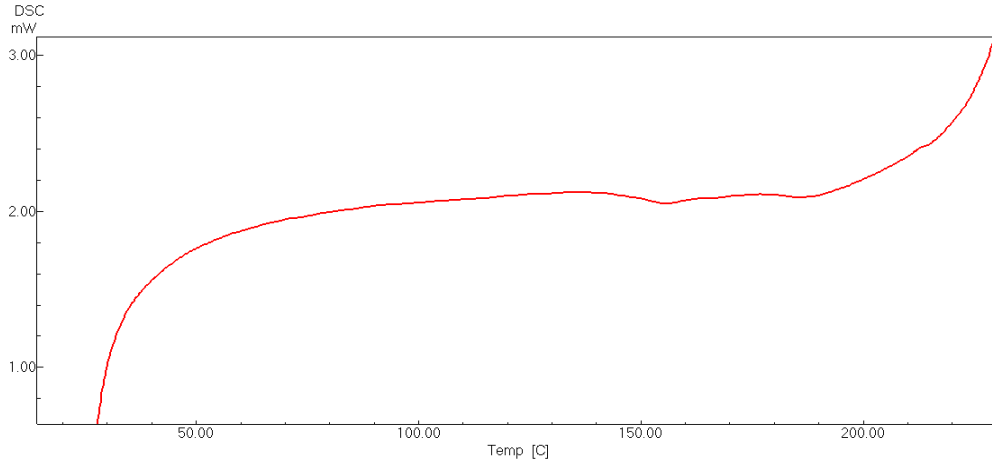
İnfrared Sonuçları (cm <sup>-1</sup> ) :					
1754	C=O gerilme titreşimi				
1002	N-O gerilme titreşim				
1082	C-O gerilme titreşim				
<sup>1</sup> H- NMR Sonuçları (ppm) CDCl <sub>3</sub>					
<b>H-CH<sub>3</sub></b>	0.57-2.75	<b>H<sub>CH<sub>2</sub></sub></b> POLİMER	1.83-2.75	<b>H<sub>AR</sub></b> STİREN+B.FURAN	6.93-7.40

Tablo 7 Kopolimerin Değerlendirilmesi

## 5.6 Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

### 5.6.1. (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin DSC Ölçümleri

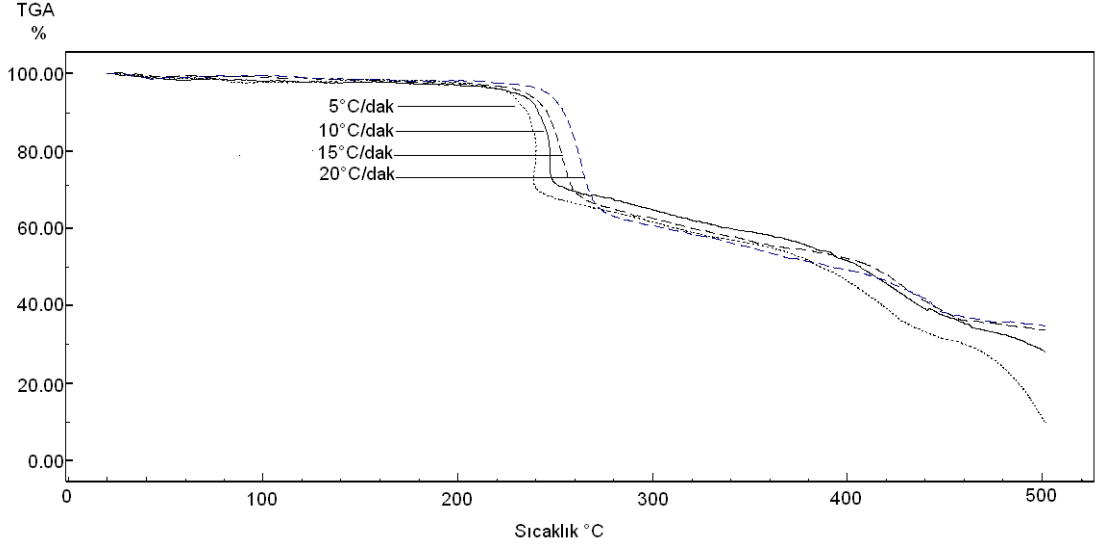
(Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı 20 °C/dak ısıtma hızında DSC tekniği ile belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki polimer örneği azot gazı atmosferinde 20 °C/dak ısıtma hızında 230 °C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrisi kaydedildi. Kopolimere ait olan DSC termogramı Şekil 23'de gösterildi. Termograma göre 20°C/dak ısıtma hızında camsı geçiş sıcaklığı 145 °C olarak ölçüldü.



Şekil 23 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin DSC Termogramı

### 5.6.2. (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Homopolimerinin TGA Ölçümleri

(Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Homopolimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-60 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dak farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar analiz edildi. Elde edilen termogramlar Şekil 24'de, deneysel veriler ise Tablo 9'da verildi.



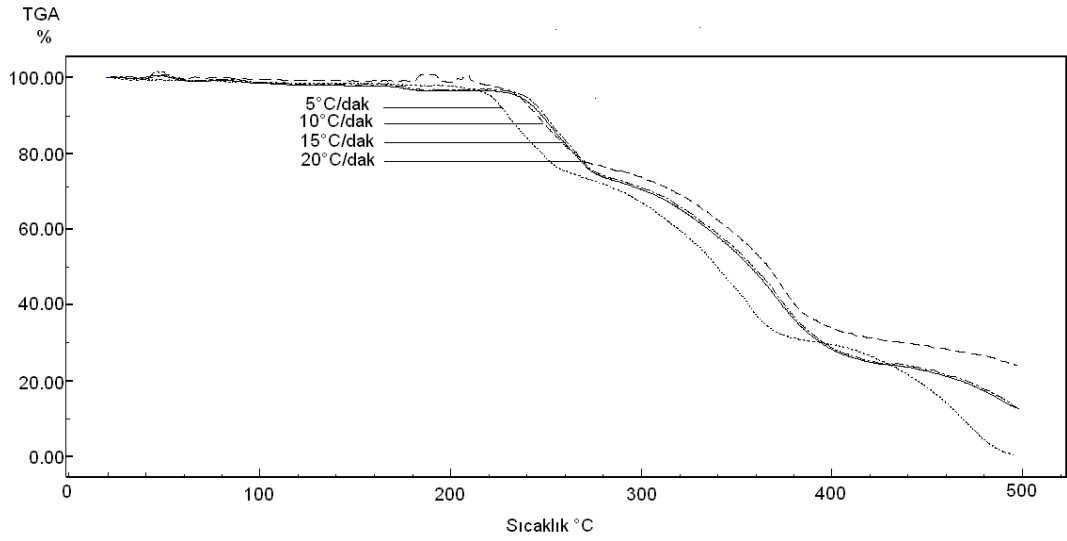
**Şekil 24 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Homopolimerinin TGA Termogramları**

Isıtma Hızı(°C)	T <sub>baş</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	300°C'de %Ağırlık Kaybı	350°C'de %Ağırlık Kaybı	400°C'de %Ağırlık Kaybı
5	203	388	37	44	54
10	210	414	35	40	49
15	215	410	36	43	48
20	213	394	39	45	51

**Tablo 8 Homopolimerin Farklı Isıtma Hızlarındaki Termal Davranışı**

### 5.6.3. (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin TGA Ölçümleri

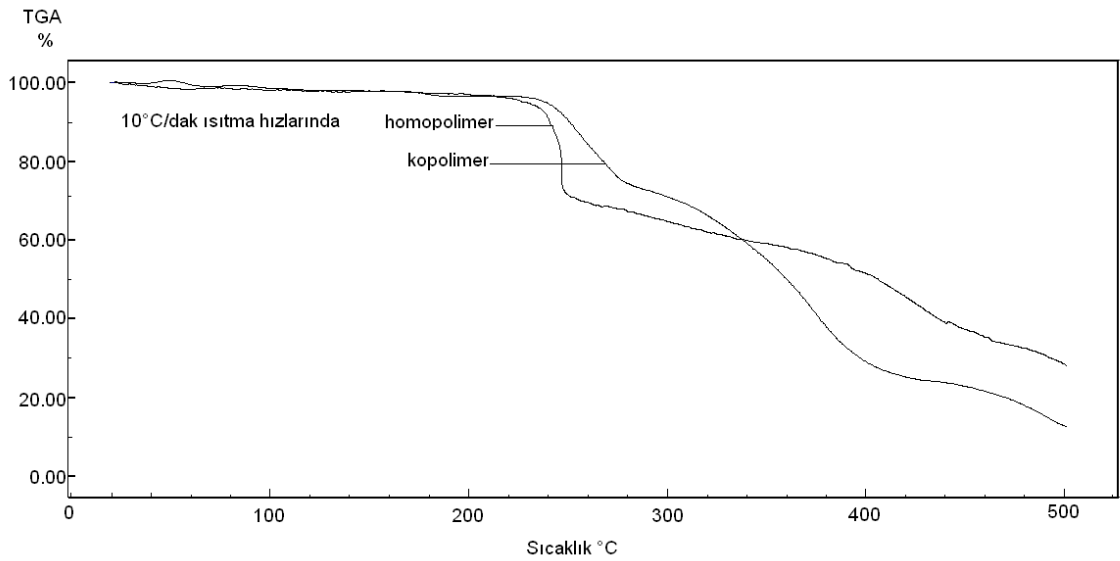
(Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-60 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, polimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dak farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye kadar analiz edildi. Elde edilen termogramlar Şekil 25'de, deneysel veriler ise Tablo 10'da verilmiştir. Aynı Sıcaklıkta Homopolimer ve Kopolimerin TGA Termogramları ise Şekil 26'da verilmiştir.



Şekil 25 (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin TGA Termogramları

Isıtma Hızı(°C)	T <sub>baş</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	300°C'de %Ağırlık Kaybı	350°C'de %Ağırlık Kaybı	400°C'de %Ağırlık Kaybı
5	212	342	34	56	70
10	227	358	30	47	72
15	223	360	29	46	72
20	231	368	26	41	66

Tablo 9 Kopolimerin Farklı Isıtma Hızlarındaki Termal Davranışı



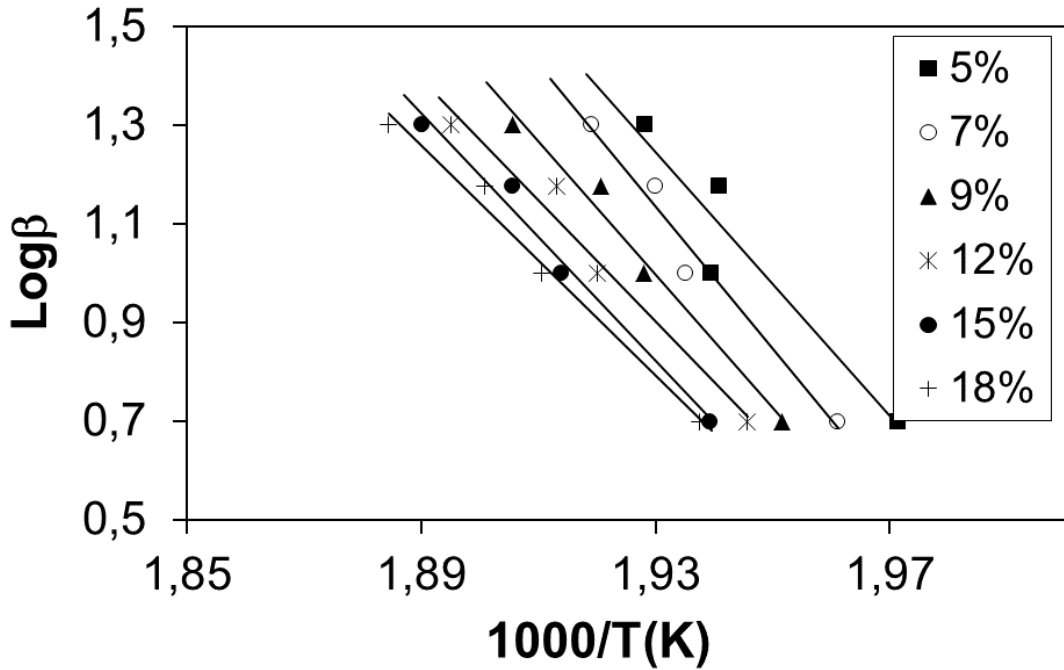
Şekil 26 Aynı Sıcaklıkta Homopolimer ve Kopolimerin TGA Termogramları

### 5.6.3. Termal Bozunma Kinetiği Ölçümleri

Termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye ısıtılan kadar (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Homopolimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek için Flynn-Wall-Ozawa, 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 11'de,  $\log\beta$  1000/T eğrileri ise Şekil 27'de verildi.

% Bozunma	E(kJ/mol)	R
5	243,39	0,897
7	262,30	0,973
9	245,96	0,980
12	222,86	0,970
15	229,04	0,983
18	212,12	0,986
Ortalama	235,94	0,965

Tablo 10 Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan Homopolimerin aktivasyon enerjileri



### Şekil 27 Homopolimer için Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

Tablo-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 ve 20°C/dak ısıtma hızlarında, her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon (R) değerleri sırasıyla Tablo 12, Tablo 13, Tablo 14 ve Tablo 15'de verildi.



Mekanizma	Coats-Redfern Metodu		Tang Metodu		Madhusudanan Metodu	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A <sub>2</sub>	140,87	0,986	141,13	0,986	141,09	0,986
A <sub>3</sub>	91,09	0,985	91,40	0,985	91,28	0,985
A <sub>4</sub>	66,20	0,984	66,56	0,984	66,47	0,984
R <sub>1</sub>	277,52	0,989	277,62	0,989	277,67	0,989
R <sub>2</sub>	283,84	0,987	283,84	0,987	283,90	0,987
R <sub>3</sub>	285,92	0,987	286,00	0,987	286,06	0,987
D <sub>1</sub>	563,66	0,989	563,29	0,989	563,48	0,989
D <sub>2</sub>	571,92	0,988	571,59	0,988	571,79	0,988
D <sub>3</sub>	580,40	0,987	580,06	0,987	580,18	0,987
D <sub>4</sub>	574,75	0,988	574,41	0,988	574,53	0,988
F <sub>1</sub>	290,16	0,986	290,24	0,986	290,30	0,986
F <sub>2</sub>	17,24	0,751	17,66	0,760	17,55	0,758
F <sub>3</sub>	42,96	0,824	43,34	0,826	43,25	0,826
Mekanizma	Van Krevelen Metodu			Horowith Metzger Metodu		
	E (kJ/mol)		R	E (kJ/mol)	R	
A <sub>2</sub>	146,95		0,988	156,88	0,988	
A <sub>3</sub>	96,53		0,988	104,59	0,988	
A <sub>4</sub>	71,31		0,987	78,43	0,988	
R <sub>1</sub>	285,36		0,990	301,10	0,990	
R <sub>2</sub>	291,71		0,989	310,33	0,989	
R <sub>3</sub>	293,85		0,988	314,19	0,989	
D <sub>1</sub>	574,92		0,990	601,95	0,990	
D <sub>2</sub>	583,07		0,989	613,10	0,989	
D <sub>3</sub>	591,65		0,988	628,12	0,989	
D <sub>4</sub>	586,07		0,989	622,54	0,989	
F <sub>1</sub>	298,18		0,987	313,76	0,988	
F <sub>2</sub>	21,77		0,872	25,72	0,874	
F <sub>3</sub>	47,84		0,872	51,40	0,874	

**Tablo 11 Homopolimerin 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>	147,57	0,977	147,86	0,978	147,76	0,978
A <sub>3</sub>	95,53	0,976	95,80	0,976	95,77	0,976
A <sub>4</sub>	69,50	0,975	69,87	0,975	69,79	0,975
R <sub>1</sub>	290,49	0,981	290,57	0,981	290,63	0,981
R <sub>2</sub>	297,06	0,980	297,13	0,980	297,20	0,980
R <sub>3</sub>	299,30	0,979	299,37	0,979	299,35	0,979
D <sub>1</sub>	589,63	0,981	589,27	0,981	589,48	0,981
D <sub>2</sub>	598,27	0,980	597,99	0,980	598,12	0,980
D <sub>3</sub>	607,25	0,980	606,87	0,980	607,10	0,980
D <sub>4</sub>	601,27	0,980	600,90	0,980	601,11	0,980
F <sub>1</sub>	303,79	0,979	303,85	0,979	303,84	0,979
F <sub>2</sub>	18,45	0,763	18,88	0,772	18,77	0,770
F <sub>3</sub>	45,49	0,830	45,88	0,833	45,79	0,832
Mekanizma	Van Krevelen Metodu			Horowith Metzger Metodu		
	E (kJ/mol)		R	E (kJ/mol)		R
A <sub>2</sub>	153,78		0,981	163,91		0,981
A <sub>3</sub>	101,08		0,981	109,26		0,981
A <sub>4</sub>	74,69		0,981	81,95		0,981
R <sub>1</sub>	298,47		0,982	314,56		0,983
R <sub>2</sub>	305,17		0,982	324,12		0,982
R <sub>3</sub>	307,38		0,981	328,12		0,982
D <sub>1</sub>	601,29		0,982	629,11		0,983
D <sub>2</sub>	609,98		0,982	640,85		0,983
D <sub>3</sub>	619,12		0,981	656,07		0,982
D <sub>4</sub>	613,03		0,982	649,98		0,982
F <sub>1</sub>	311,95		0,981	327,82		0,981
F <sub>2</sub>	23,06		0,876	27,07		0,878
F <sub>3</sub>	50,48		0,876	54,13		0,878

**Tablo 12 Homopolimerin 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>	119,55	0,992	119,88	0,992	119,77	0,992
A <sub>3</sub>	76,85	0,991	77,20	0,991	77,13	0,991
A <sub>4</sub>	55,49	0,991	55,86	0,991	55,77	0,991
R <sub>1</sub>	236,86	0,994	236,94	0,994	236,97	0,994
R <sub>2</sub>	242,27	0,993	242,42	0,993	242,37	0,993
R <sub>3</sub>	244,10	0,993	244,16	0,993	244,20	0,993
D <sub>1</sub>	482,29	0,994	482,09	0,994	482,25	0,994
D <sub>2</sub>	489,44	0,994	489,23	0,994	489,39	0,994
D <sub>3</sub>	496,76	0,993	496,62	0,993	496,70	0,993
D <sub>4</sub>	491,94	0,993	491,72	0,993	491,80	0,993
F <sub>1</sub>	247,76	0,992	247,90	0,992	247,85	0,992
F <sub>2</sub>	13,62	0,750	14,05	0,762	13,95	0,759
F <sub>3</sub>	35,86	0,838	36,26	0,841	36,16	0,840
Mekanizma	Van Krevelen Metodu		Horowith Metzger Metodu			
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R		
A <sub>2</sub>	125,67	0,993	139,29	0,994		
A <sub>3</sub>	82,31	0,993	90,52	0,994		
A <sub>4</sub>	60,65	0,993	67,86	0,994		
R <sub>1</sub>	244,61	0,995	260,59	0,996		
R <sub>2</sub>	250,11	0,994	269,06	0,995		
R <sub>3</sub>	251,95	0,994	272,64	0,995		
D <sub>1</sub>	493,42	0,995	520,92	0,996		
D <sub>2</sub>	500,84	0,995	531,40	0,995		
D <sub>3</sub>	508,26	0,994	544,94	0,995		
D <sub>4</sub>	503,02	0,994	540,14	0,995		
F <sub>1</sub>	255,70	0,993	271,51	0,994		
F <sub>2</sub>	18,22	0,890	22,23	0,893		
F <sub>3</sub>	40,78	0,890	44,45	0,893		

**Tablo 13 Homopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 15 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri**

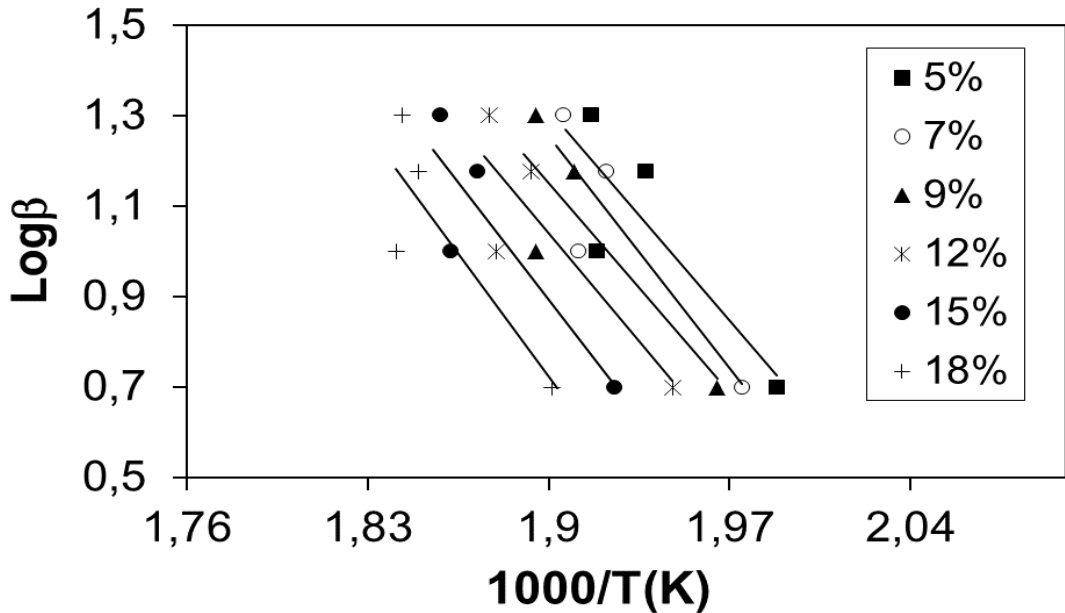
Mekanizma	Coats-Redfern Metodu		Tang Metodu		Madhusudanan Metodu	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A <sub>2</sub>	89,87	0,959	90,16	0,959	90,12	0,959
A <sub>3</sub>	57,02	0,955	57,41	0,956	57,32	0,956
A <sub>4</sub>	40,61	0,951	41,01	0,952	40,91	0,951
R <sub>1</sub>	180,16	0,966	180,40	0,966	180,32	0,966
R <sub>2</sub>	184,24	0,964	184,47	0,964	182,90	0,964
R <sub>3</sub>	185,57	0,964	185,80	0,964	185,81	0,964
D <sub>1</sub>	368,97	0,968	368,94	0,968	369,04	0,968
D <sub>2</sub>	374,38	0,966	374,33	0,967	374,35	0,967
D <sub>3</sub>	379,87	0,965	379,81	0,965	379,92	0,965
D <sub>4</sub>	376,21	0,966	376,16	0,966	376,18	0,966
F <sub>1</sub>	188,31	0,962	188,54	0,963	188,55	0,963
F <sub>2</sub>	8,03	0,522	8,48	0,549	8,36	0,542
F <sub>3</sub>	24,72	0,719	25,14	0,727	25,03	0,725
Mekanizma	Van Krevelen Metodu		Horowith Metzger Metodu			
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R		
A <sub>2</sub>	97,75	0,967	108,32	0,969		
A <sub>3</sub>	63,69	0,967	72,20	0,969		
A <sub>4</sub>	46,61	0,967	54,14	0,969		
R <sub>1</sub>	191,46	0,971	208,36	0,973		
R <sub>2</sub>	195,72	0,969	215,57	0,971		
R <sub>3</sub>	197,11	0,969	218,80	0,971		
D <sub>1</sub>	387,45	0,971	416,71	0,973		
D <sub>2</sub>	393,05	0,970	425,27	0,972		
D <sub>3</sub>	398,74	0,969	437,64	0,971		
D <sub>4</sub>	394,93	0,969	433,88	0,971		
F <sub>1</sub>	200,02	0,827	216,69	0,969		
F <sub>2</sub>	12,86	0,827	17,02	0,832		
F <sub>3</sub>	30,20	0,827	34,03	0,832		

**Tablo 14 Homopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 20 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri**

Aynı şekilde Termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye ısıtılan (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek için Flynn-Wall-Ozawa, 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 16'da,  $\log\beta$  1000/T eğrileri ise Şekil 28'da verildi.

% Bozunma	E(kJ/mol)	R
5	120,41	0,717
7	132,82	0,784
9	121,11	0,725
12	124,45	0,747
15	133,77	0,775
18	141,74	0,727
Ortalama	129,05	0,746

Tablo 15 Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak farklı bozunmalarda hesaplanan Kopolimerin aktivasyon enerjileri



Şekil 28 Kopolimer için Flynn Wall Ozawa eğrileri

Tablo-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 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında, her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon (R) değerleri sırasıyla Tablo 17, Tablo 18, Tablo 19 ve Tablo 20' de verildi.

Mekanizma	Coats-Redfern Metodu		Tang Metodu		Madhusudanan Metodu	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A <sub>2</sub>	66,00	0,903	66,37	0,904	66,28	0,904
A <sub>3</sub>	41,16	0, 890	41,55	0, 892	41,46	0, 892
A <sub>4</sub>	28,74	0,875	29,15	0,878	29,05	0,878
R <sub>1</sub>	133,52	0,906	133,83	0,906	133,73	0,906
R <sub>2</sub>	137,01	0,910	137,23	0,910	137,22	0,910
R <sub>3</sub>	138,18	0,911	138,39	0,911	138,38	0,911
D <sub>1</sub>	275,61	0,911	275,71	0,911	275,68	0,911
D <sub>2</sub>	280,18	0,913	280,27	0,914	280,25	0,914
D <sub>3</sub>	284,84	0,916	284,92	0,916	284,98	0,916
D <sub>4</sub>	281,76	0,914	281,77	0,914	281,82	0,914
F <sub>1</sub>	140,51	0,913	140,72	0,914	140,70	0,914
F <sub>2</sub>	5,69	0,980	6,13	0,983	6,01	0,982
F <sub>3</sub>	19,89	0,993	20,32	0,994	20,22	0,994
Mekanizma	Van Krevelen Metodu		Horowith Metzger Metodu			
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R		
A <sub>2</sub>	68,78	0,918	77,60	0,914		
A <sub>3</sub>	44,44	0, 918	51,72	0, 914		
A <sub>4</sub>	32,30	0,918	38,81	0,914		
R <sub>1</sub>	134,92	0,912	148,64	0,907		
R <sub>2</sub>	138,31	0,915	154,78	0,911		
R <sub>3</sub>	139,44	0,916	157,59	0,912		
D <sub>1</sub>	274,03	0,912	297,28	0,907		
D <sub>2</sub>	278,50	0,914	304,51	0,910		
D <sub>3</sub>	283,10	0,916	315,21	0,912		
D <sub>4</sub>	280,01	0,915	312,24	0,911		
F <sub>1</sub>	141,74	0,918	155,24	0,914		
F <sub>2</sub>	9,76	0,996	13,45	0,996		
F <sub>3</sub>	23,70	0,996	26,90	0,996		

**Tablo 16** Kopolimerin 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>	69,40	0,949	69,77	0,950	69,69	0,949
A <sub>3</sub>	43,33	0,942	43,73	0,943	43,64	0,943
A <sub>4</sub>	30,30	0,934	30,72	0,936	30,62	0,935
R <sub>1</sub>	140,42	0,949	140,72	0,950	140,62	0,950
R <sub>2</sub>	143,91	0,952	144,20	0,952	144,19	0,952
R <sub>3</sub>	145,16	0,953	145,45	0,953	145,36	0,953
D <sub>1</sub>	289,66	0,952	289,74	0,952	289,80	0,952
D <sub>2</sub>	294,31	0,954	294,39	0,954	294,45	0,954
D <sub>3</sub>	299,14	0,956	299,20	0,956	299,18	0,956
D <sub>4</sub>	295,89	0,954	295,96	0,955	296,03	0,955
F <sub>1</sub>	147,57	0,955	147,86	0,955	147,76	0,955
F <sub>2</sub>	5,76	0,941	6,22	0,949	6,10	0,947
F <sub>3</sub>	20,33	0,979	20,76	0,980	20,66	0,980
Mekanizma	Van Krevelen Metodu		Horowith Metzger Metodu			
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R		
A <sub>2</sub>	73,14	0,957	82,53	0,953		
A <sub>3</sub>	47,29	0,957	55,02	0,953		
A <sub>4</sub>	34,39	0,957	41,28	0,953		
R <sub>1</sub>	143,53	0,952	158,24	0,949		
R <sub>2</sub>	147,06	0,954	164,66	0,951		
R <sub>3</sub>	148,24	0,955	167,59	0,952		
D <sub>1</sub>	291,46	0,952	316,48	0,949		
D <sub>2</sub>	296,09	0,953	323,99	0,950		
D <sub>3</sub>	300,85	0,955	335,17	0,952		
D <sub>4</sub>	297,66	0,954	332,12	0,951		
F <sub>1</sub>	150,64	0,957	165,10	0,953		
F <sub>2</sub>	10,10	0,990	13,99	0,991		
F <sub>3</sub>	24,57	0,990	27,98	0,991		

**Tablo 17** Kopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 10 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri



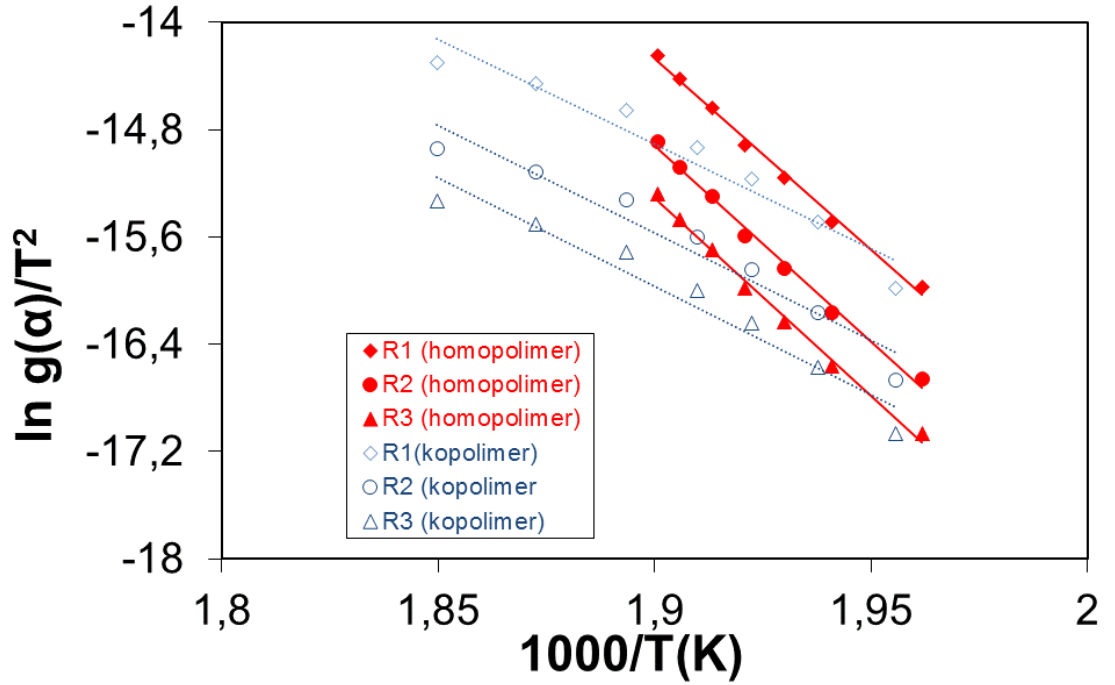
Mekanizma	Coats-Redfern Metodu		Tang Metodu		Madhusudanan Metodu	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A <sub>2</sub>	64,03	0,942	64,41	0,943	64,32	0,943
A <sub>3</sub>	39,77	0,934	40,18	0,935	40,08	0,935
A <sub>4</sub>	27,64	0,923	28,07	0,926	27,96	0,925
R <sub>1</sub>	130,11	0,943	130,34	0,943	130,32	0,943
R <sub>2</sub>	133,36	0,946	133,66	0,946	133,64	0,946
R <sub>3</sub>	134,52	0,947	134,82	0,947	134,72	0,947
D <sub>1</sub>	268,96	0,947	269,07	0,947	269,03	0,947
D <sub>2</sub>	273,36	0,948	273,38	0,949	273,43	0,949
D <sub>3</sub>	277,77	0,950	277,87	0,950	277,92	0,950
D <sub>4</sub>	274,77	0,949	274,88	0,949	274,93	0,949
F <sub>1</sub>	136,76	0,949	137,06	0,949	136,97	0,949
F <sub>2</sub>	4,88	0,964	5,33	0,970	5,22	0,968
F <sub>3</sub>	18,50	0,989	18,94	0,989	18,83	0,989
Mekanizma	Van Krevelen Metodu		Horowith Metzger Metodu			
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R		
A <sub>2</sub>	67,45	0,951	76,74	0,948		
A <sub>3</sub>	43,51	0,951	51,16	0,948		
A <sub>4</sub>	31,58	0,951	38,38	0,948		
R <sub>1</sub>	132,66	0,946	147,13	0,942		
R <sub>2</sub>	135,94	0,949	153,27	0,945		
R <sub>3</sub>	137,07	0,950	156,08	0,946		
D <sub>1</sub>	296,68	0,946	294,27	0,942		
D <sub>2</sub>	274,00	0,948	301,40	0,944		
D <sub>3</sub>	278,45	0,950	312,20	0,946		
D <sub>4</sub>	275,47	0,948	309,35	0,945		
F <sub>1</sub>	139,27	0,951	153,49	0,948		
F <sub>2</sub>	9,15	0,995	12,99	0,996		
F <sub>3</sub>	22,62	0,995	25,99	0,996		

**Tablo 18** Kopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 15 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri

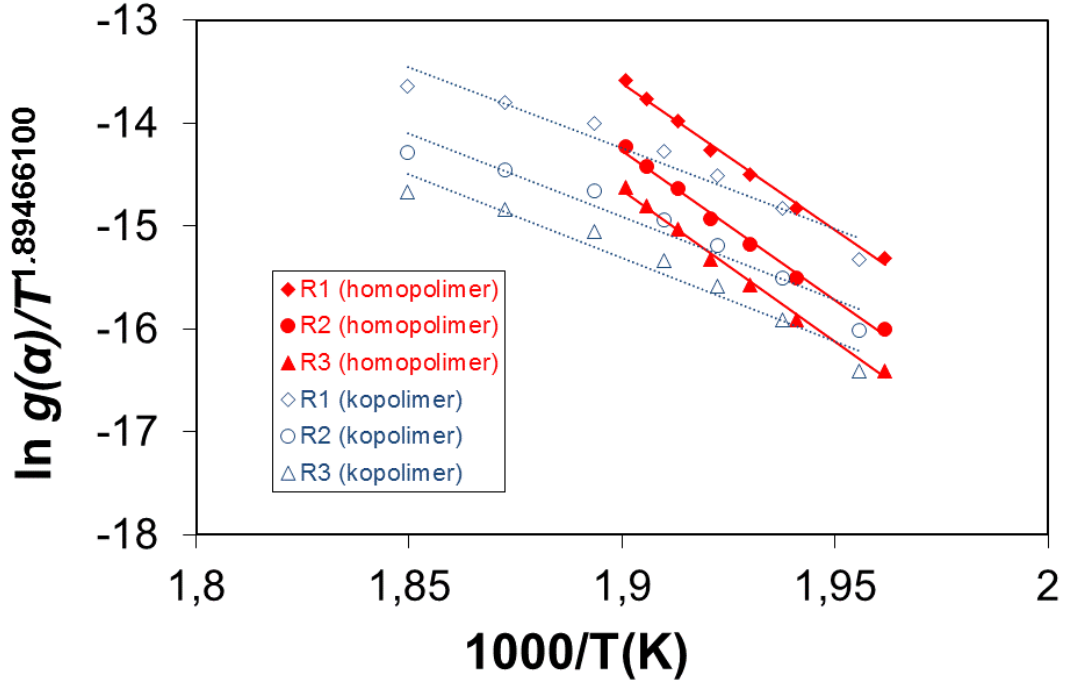
Mekanizma	Coats-Redfern Metodu		Tang Metodu		Madhusudanan Metodu	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A <sub>2</sub>	74,34	0,954	74,71	0,954	74,63	0,954
A <sub>3</sub>	46,62	0,948	47,03	0,949	46,95	0,949
A <sub>4</sub>	32,76	0,941	33,19	0,943	33,08	0,942
R <sub>1</sub>	149,90	0,953	150,10	0,954	150,09	0,954
R <sub>2</sub>	153,64	0,956	153,92	0,956	153,83	0,956
R <sub>3</sub>	154,89	0,957	155,16	0,957	155,16	0,957
D <sub>1</sub>	308,62	0,956	308,67	0,956	308,65	0,956
D <sub>2</sub>	313,52	0,958	313,65	0,958	313,64	0,958
D <sub>3</sub>	318,67	0,959	318,71	0,959	318,70	0,959
D <sub>4</sub>	315,27	0,958	315,31	0,958	315,38	0,958
F <sub>1</sub>	157,47	0,959	157,74	0,959	157,65	0,959
F <sub>2</sub>	6,68	0,964	7,13	0,968	7,01	0,967
F <sub>3</sub>	22,16	0,986	22,59	0,986	22,48	0,986
Mekanizma	Van Krevelen Metodu			Horowith Metzger Metodu		
	E (kJ/mol)	R		E (kJ/mol)	R	
A <sub>2</sub>	77,94	0,960		87,42	0,958	
A <sub>3</sub>	50,52	0,960		58,25	0,958	
A <sub>4</sub>	36,80	0,960		43,71	0,958	
R <sub>1</sub>	152,78	0,956		167,50	0,953	
R <sub>2</sub>	156,49	0,958		174,14	0,955	
R <sub>3</sub>	157,76	0,959		177,15	0,956	
D <sub>1</sub>	309,93	0,956		335,04	0,953	
D <sub>2</sub>	314,87	0,957		342,86	0,954	
D <sub>3</sub>	319,89	0,959		354,30	0,956	
D <sub>4</sub>	316,53	0,958		351,02	0,955	
F <sub>1</sub>	160,29	0,960		174,79	0,958	
F <sub>2</sub>	10,99	0,993		14,89	0,994	
F <sub>3</sub>	26,36	0,993		29,78	0,994	

**Tablo 19** Kopolimerin Farklı katı hal bozunma mekanizmaları için 20 °C/dakika ısıtma hızında hesaplanan aktivasyon enerjileri

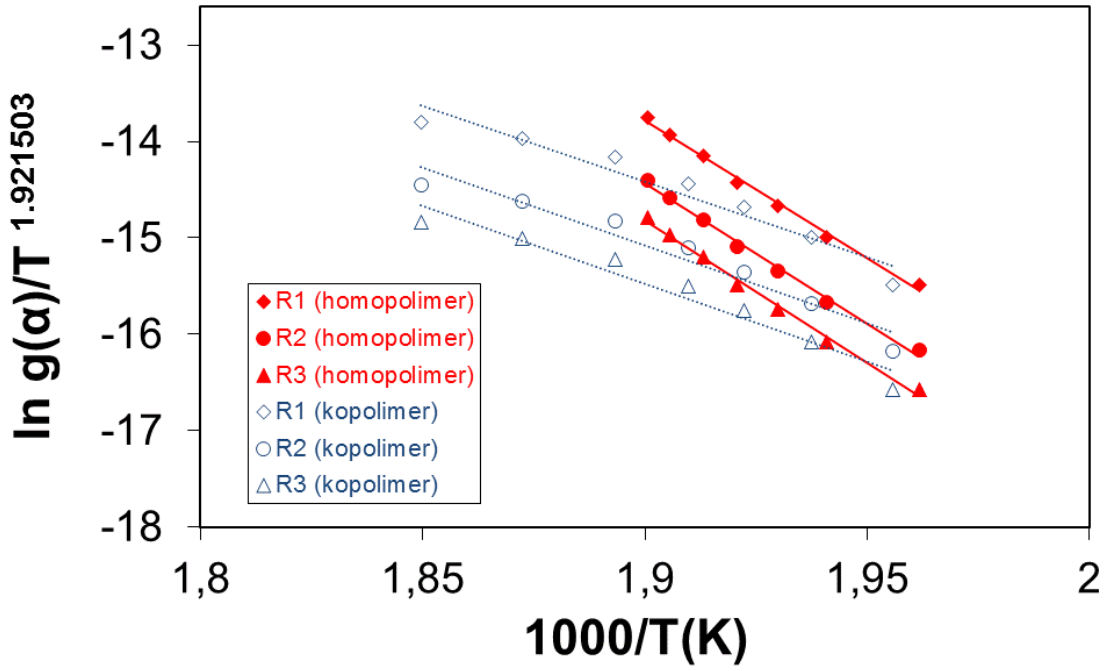
Tablo 12, Tablo 13, Tablo 14, Tablo 15, Tablo 17, Tablo 18, Tablo 19 ve Tablo 20' deki veriler analiz edildiğinde, bütün metotlar için Rn yayılma tipi yavaşlama mekanizmaları için hesaplanan aktivasyon enerjileri, reaksiyon mekanizmasından bağımsız olan Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjilerine en yakın değerlerdir. Bu nedenle, sadece Rn mekanizmalarına karşılık gelen grafikler her bir metodun homopolimer ve kopolimeri için gösterildi. Buna göre, homopolimer ve kopolimer Rn mekanizma eğrileri Coats-Redfern metoduna göre Şekil 29'da gösterilirken, Tang metoduna göre Şekil 30'da, Madhusudanan metoduna göre Şekil 31'de, Van Krevelen metoduna göre Şekil 32'de ve Horowitz Metzger metoduna göre ise Şekil 33'de gösterildi.



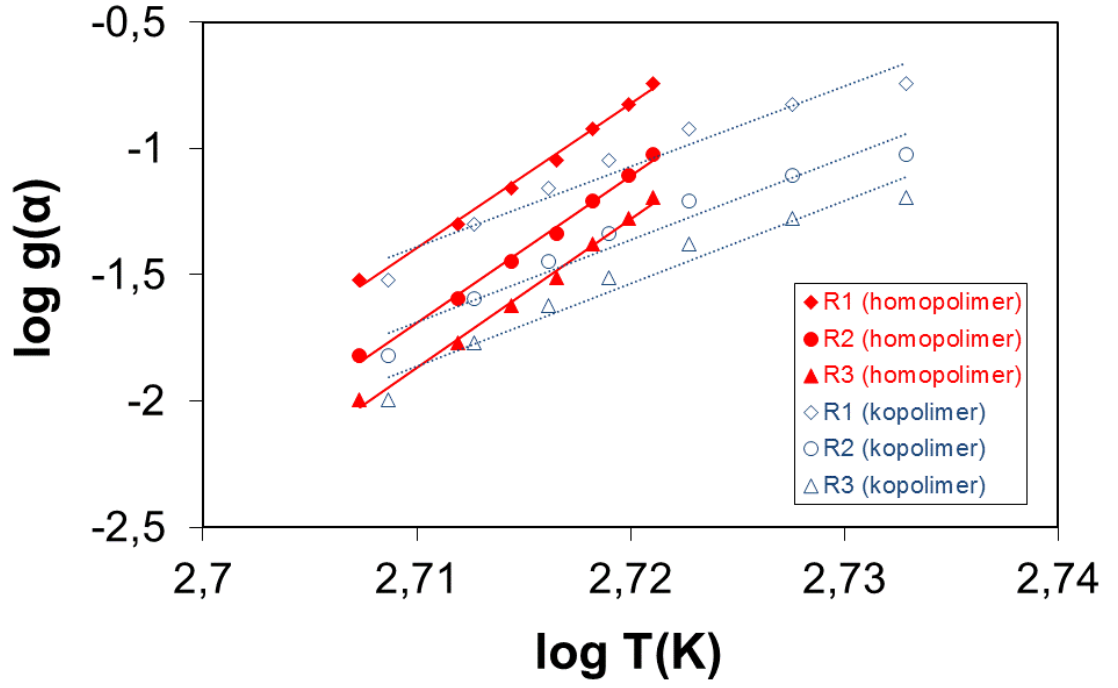
Şekil 29 Coats-Redfern metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri



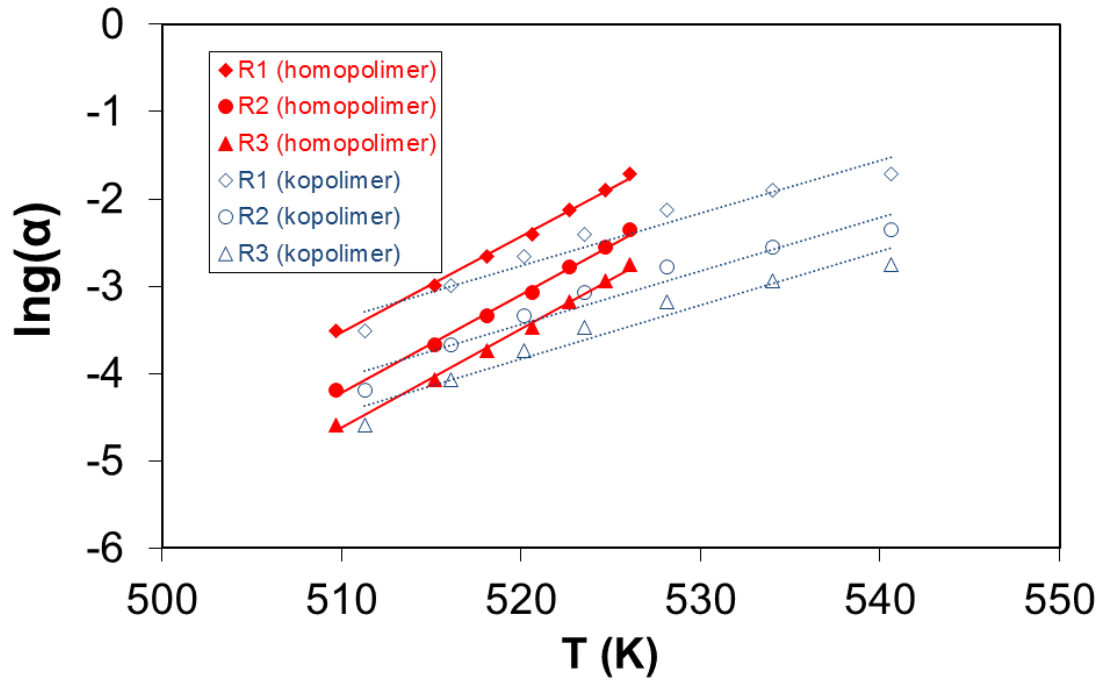
Şekil 30 Tang metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri



Şekil 31 Madhusudanan metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri



Şekil 32 Van Krevelen metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri



Şekil 33 Horowitz-Metzger metoduna göre Homopolimer ve Kopolimer Rn mekanizma eğrileri

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Polimerlerin termal stabilitelerine bağı 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 vd. 2000). TGA metodu aynı zamanda polimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjilerinin tespitinde de kullanılmaktadır (Peterson vd. 1999).

Bu çalışmada ilk olarak Salisilaldehit ve l-kloroasetondan yola çıkarak (Benzofuran-2-il)metilketon bileşiği sentezlenmiştir. Salisilaldehitin  $1661\text{ cm}^{-1}$  C=O pikinin kaybolması reaksiyon sonucunda keton bileşiğinin IR Spektrumunda (Şekil 2);  $1669\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilmesi,  $1076\text{ cm}^{-1}$  C-O-C benzofuran gerilme titreşim bandı karakteristiktir. Ayrıca  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda asetil grubuna ait 3H şiddetindeki (2.57 ppm) pikin varlığı ve Aromatik protonların 5H (7.23-7.68 ppm) integrasyonları bileşiğin oluşumunu kanıtlamaktadır.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu da yapıyı desteklemektedir.

(Benzofuran-2-il)metilketondan piridin varlığında hidroksilamin hidroklorür ile (Benzofuran-2-il)metilketoksim bileşiği elde edilmiştir. Keton bileşiğinin;  $1669\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilmesi,  $1076\text{ cm}^{-1}$  C-O-C gerilme titreşim piklerinin tamamen kaybolması ve ketoksimin IR Spektrumunda (Şekil-6)  $1626\text{ cm}^{-1}$  C=N gerilmesi, 1021 N-O ve özellikle  $3223\text{ cm}^{-1}$  O-H gerilme bandı oksim bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca NMR spektrumları yapı ile örtüşmektedir.

(Benzofuran-2-il)metilketoksim ile Met-Cl den yola çıkılarak polimeri sentezlenecek olan (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Monomeri elde edilmiştir. Ketoksimin  $1626\text{ cm}^{-1}$  C=N gerilmesi, 1021 N-O ve  $3223\text{ cm}^{-1}$  O-H gerilme titreşim piklerinin tamamen kaybolması ve monomerin IR Spektrumunda (Şekil-10) metakrilata ait  $1737\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilmesi,  $1634\text{ cm}^{-1}$  C=C gerilmesi,  $1610\text{ cm}^{-1}$  C=N gerilmesi,  $1081\text{ cm}^{-1}$  C-O gerilmesi ve  $1001\text{ cm}^{-1}$  N-O gerilme titreşim bandları karakteristiktir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda özellikle 5.5 ve 6.2 deki metilen ( $\text{CH}_2$ ) pikleri monomerin yapısını doğrulamaktadır.

(Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Monomerinin radikalik polimerizasyon metodu ile BPO başlatıcı varlığında  $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yağ banyosunda 25 saat sonra

homopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon şartları ve gerçekleşen homopolimerizasyonun sentez reaksiyonu 4.4. bölümde belirtilmiştir. Monomerde görülen  $1737\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilmesi,  $1634\text{ cm}^{-1}$  C=C gerilmesi,  $1610\text{ cm}^{-1}$  C=N gerilmesi,  $1081\text{ cm}^{-1}$  C-O gerilmesi ve  $1001\text{ cm}^{-1}$  N-O gerilmesi piklerinin kaybolması ve (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat homopolimerine ait IR Spektrumunda (Şekil-14)  $1758\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilmesi,  $1175\text{ cm}^{-1}$  C-O gerilmesi,  $995\text{ cm}^{-1}$  N-O gerilme titreşim bandları karakteristiktir.

Monomerde görülen  $1737\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilmesi,  $1634\text{ cm}^{-1}$  C=C gerilmesi,  $1610\text{ cm}^{-1}$  C=N gerilmesi,  $1081\text{ cm}^{-1}$  C-O gerilmesi ve  $1001\text{ cm}^{-1}$  N-O gerilmesi piklerinin kaybolması ve (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat-Stiren kopolimerine ait IR Spektrumunda (Şekil-19)  $1754\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilmesi,  $1082\text{ cm}^{-1}$  C-O gerilmesi,  $1002\text{ cm}^{-1}$  N-O gerilme titreşim bandları karakteristiktir.

Gerek homopolimer, gerekse de kopolimerde metilen piklerinin ( $\delta$  5.5 ve 6.2 ppm) kaybolup ana zincirde bulunan  $-\text{CH}_2$  ( $\delta$  2 ppm) piklerinin çıkması polimerleşmenin gerçekleştiğini işaret etmektedir.

Homopolimerin karakterizasyonu için, Şekil-15’de  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, Şekil-16’da  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ve Tablo-6’da değerlendirme tablosu verilmiştir. Kopolimerin karakterizasyonu için, Şekil-20’de  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, Şekil-21’de  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ve Tablo-8’de değerlendirme tablosu verilmiştir

Polimerlerin molekül ağırlıkları küçük molekülden farklıdır. Homopolimer ve Kopolimerlerin molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle hesaplandı.

(Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Homopolimerin GPC Değerleri:

Ortalama Molekül Ağırlığı ( $M_w$ ): 2400

Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı ( $M_n$ ): 2300

Heterojenlik İndisi ( $HI = M_w / M_n$ ): 1,04

(Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin GPC Değerleri:

Ortalama Molekül Ağırlığı ( $M_w$ ): 3150

Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı ( $M_n$ ):3100

Heterojenlik İndisi ( $HI = M_w / M_n$ ): 1,02

Homopolimer ve kopolimerde heterojenlik indisinin (HI) 1'e yakın bir değer olması polimerlerin zincir uzunluklarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

(Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) DSC termogramlarından ölçüldü. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örneği azot gazı atmosferinde 20°C/dak ısıtma hızında 230 °C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrisi kaydedildi. Kopolimerin DSC termogramı Şekil 23'de gösterildi. Elde edilen DSC eğrisinden 20°C/dak ısıtma hızında ölçülen camsı geçiş sıcaklığı 145°C olarak kaydedildi.

(Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Homopolimerinin ve Stiren ile yaptığı kopolimerin termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-60 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden, homopolimerin ve kopolimerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktarlarda azot atmosferinde ısıtılan polimer örnekleri 5, 10, 15 ve 20°C/dak farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar analiz edildi. Homopolimerinin farklı sıcaklıklardaki TGA Termogramları Şekil-24'de, kopolimerin farklı sıcaklıklardaki TGA Termogramları ise Şekil-25'de gösterildi.

Elde edilen TGA eğrilerinden (Şekil-24 ve Şekil-25) homopolimer ve kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları, %50 bozunmanın olduğu sıcaklık, 300, 350 ve 400 °C'deki bozunma yüzdeleri belirlendi. (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat Homopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri, Tablo-9'da, (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat -Stiren Kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri ise Tablo-10'da verildi.

Homopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki (5, 10, 15 ve 20 °C/dak) termal başlangıç bozunma sıcaklıkları 203 °C, 210 °C, 215 °C ve 213 °C olarak ölçüldü. Kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki (5, 10, 15 ve 20 °C/dak) termal başlangıç bozunma sıcaklıkları 212 °C, 227 °C, 223 °C ve 231 °C olarak ölçüldü. Isıtma hızı arttıka TGA eğrileri ve pik sıcaklıklarında bir artış gerçekleşmektedir. Ayrıca, termogravimetrik verilerden fraksiyonel bozunma değerleri ( $\alpha$ ) de tespit edildi. Sıcaklığın kontrollü artışı ile bu değerlerde bir artışın olduğu gözlemlendi.

Termogravimetrik analiz 5°C, 10°C, 15°C ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500°C'ye ısıtılan (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat homopolimerinin ve kopolimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek için



Flynn-Wall-Ozawa, Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz Metzger kinetik metotları kullanıldı. Termal bozunma aktivasyon enerjileri Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre tayin edildi. Bu metot, reaksiyon mertebisini ve bozunma mekanizmasını bilmeye gerek kalmadan aktivasyon enerjisini belirlemeye yarayan integral metoddur (Nunez 2000).

Flynn-Wall-Ozawa metodu için %5, %7, %9, %12, %15 ve %18 dönüşüm değerlerinde ölçümler alındı. Termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye ısıtılan (Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat Homopolimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek için; Flynn-Wall-Ozawa metodu ile, farklı dönüşümlerde tespit edilen aktivasyon enerjileri 1000/T sıcaklık değerlerine karşı  $\log\beta$  değerlerini gösteren eğriler Şekil-27'de, kopolimerin farklı dönüşümlerde tespit edilen aktivasyon enerjileri 1000/T sıcaklık değerlerine karşı  $\log\beta$  değerlerini gösteren eğriler ise Şekil-28'de verildi.

Elde edilen bir seri doğrunun eğiminden, her bir dönüşüm yüzdesine karşılık gelen aktivasyon enerji değeri ayrı ayrı hesaplandı.

Bu değerler arasında homopolimer için ortalama aktivasyon enerji değeri 235.94 kJ/mol olarak hesaplandı. %15'lik dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (229.04 kJ/mol) ortalama aktivasyon enerji değerine en yakın değerdir.

Kopolimer için ise ortalama aktivasyon enerji değeri 129.05 kJ/mol olarak hesaplandı. %7'lik dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (132.82 kJ/mol) ortalama aktivasyon enerji değerine en yakın değerdir.

(Benzofuran-2-il)metilketoksim-O-Metakrilat homopolimeri ve Stiren ile Kopolimerinin termal bozunma mekanizmasını tespit etmek amacıyla Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz Metzger kinetik metotlarından hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Flynn-Wall-Ozawa elde edilen aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldı. Tablo-1'de verilen her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, Coats-Redfern metoduna göre,  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  e karşı 1000/T grafiğinden elde edilen eğimden, Tang metoduna göre,  $\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$  e karşı 1000/T grafiğinden elde edilen eğimden, Madhusudanan metoduna göre  $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$  grafiğinden elde edilen eğimden; Van Krevelen metoduna göre  $\log g(\alpha)$  ya karşı  $\log T$  grafiğinden elde edilen eğimden ve Horowitz Metzger metoduna göre  $\ln g(\alpha) - T$  grafiğinden elde

edilen eğimden hesaplandı. Bütün bu metotlara göre 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında, her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon (R) değerleri sırasıyla homopolimer için Tablo-12, Tablo-13, Tablo-14, Tablo-15'de ve kopolimer için Tablo-17, Tablo-18, Tablo-19 ve Tablo-20' de verildi.

Bu tablolardaki veriler analiz edildiğinde, bütün metotlar için Rn yayılma tipi yavaşlama mekanizmaları için hesaplanan aktivasyon enerjileri, reaksiyon mekanizmasından bağımsız olan Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre homopolimer için  $E = 235.94$  kJ/mol ve Kopolimer için  $E = 129.05$  kJ/mol göre hesaplanan aktivasyon enerjilerine en yakın değerler olduğu görüldü.

Bu nedenle, sadece Rn mekanizmalarına karşılık gelen grafikler her bir metodun homopolimer ve kopolimeri için birlikte gösterildi. Buna göre, homopolimer ve kopolimer Rn mekanizma eğrileri Coats-Redfern metoduna göre Şekil-29'da gösterilirken, Tang metoduna göre Şekil-30'da, Madhusudanan metoduna göre Şekil-31'de, Van Krevelen metoduna göre Şekil-32'de ve Horowith Metzger metoduna göre ise Şekil-33'de gösterildi.

Hem homopolimer hemde kopolimer için, Rn difüzyon tipi yavaşlama mekanizmaları arasında 15 °C/dak optimum ısıtma hızında, R<sub>1</sub> Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Tek boyutlu hareket) yayılma tipi yavaşlama mekanizması dikkat çekicidir. 15 °C/dak ısıtma hızında bu mekanizma için belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri homopolimer ve kopolimer için aşağıda verilmiştir.

Homopolimer için 15°C/dak optimum ısıtma hızında belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri

Coats-Redfern metoduna göre  $E = 236.86$  kJ/mol (R = 0.994),

Tang metoduna göre  $E = 236.94$  kJ/mol (R = 0.994),

Madhusudanan metoduna göre  $E = 236.97$  kJ/mol (R = 0.994),

Van Krevelen metoduna göre  $E = 244.61$  kJ/mol (R = 0.995)

Horowith Metzger metoduna göre  $E = 260.59$  kJ/mol (R = 0.996) şeklindedir.

Kopolimer için 15 °C/dak optimum ısıtma hızında belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri

Coats-Redfern metoduna göre  $E = 130.11 \text{ kJ/mol}$  ( $R = 0.943$ ),

Tang metoduna göre  $E = 130.34 \text{ kJ/mol}$  ( $R = 0.943$ ),

Madhusudanan metoduna göre  $E = 130.32 \text{ kJ/mol}$  ( $R = 0.943$ ),

Van Krevelen metoduna göre  $E = 132.66 \text{ kJ/mol}$  ( $R = 0.946$ ),

Horowitz Metzger metoduna göre  $E = 147.13 \text{ kJ/mol}$  ( $R = 0.942$ ) şeklindedir.

Bütün kinetik metotları ve ısıtma hızları arasında homopolimer için; Flynn-Wall-Ozawa ( $E = 235.94 \text{ kJ/mol}$ ) metodu ile en iyi uyum,  $15 \text{ }^\circ\text{C/dak}$  ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre ( $E = 236.86 \text{ kJ/mol}$ ,  $R = 0.994$ ) elde edildi.

Kopolimer için ise; Flynn-Wall-Ozawa ( $E = 129.05 \text{ kJ/mol}$ ) metodu ile en iyi uyum,  $15^\circ\text{C/dak}$  ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre ( $E = 130.11 \text{ kJ/mol}$ ,  $R = 0.943$ ) elde edildi.

Bu sonuçlardan, (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat homopolimeri ve (Benzofuran-2-il)metilketoksim-*O*-Metakrilat-Stiren Kopolimerinin termal bozunma mekanizması  $R_1$  Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Tek boyutlu hareket) yayılma tipi yavaşlama mekanizması üzerinden  $15 \text{ }^\circ\text{C/dak}$  optimum ısıtma hızında ilerlediğini göstermektedir.

## KAYNAKÇA

- Abele, E. ve Lukevics, E. (2000). Recent advances in the chemistry of oximes. *Organic Preparations and Procedures Int.*, 32(3), 235-264.
- Akovalı, G. 1993. *Polimer Ders Notları*., ODTÜ Yayınları, Ankara.
- Angot, S., Murthy, K.S., Taton, D., et al. 1998. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined polystyrene stars, *Macromolecules*, 31(21), 7218-7225.
- Ayaz, H., 2011. "Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilat'ın Hazırlanması Ve Termal Davranışının İncelenmesi"Yüksek Lisans Tezi 20s, Adıyaman.
- Banihashemi, A., Abdolmaleki, A. *European Polym. J.* 2004, 40:1629-1635.
- Baysal, B. 1994. "Polimer Kimyası" ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları, 442s, Ankara.
- Bogdal, D.; Warzala, M. *Tetrahedron*, 2000. 56, 8769.
- Carothers, W. H. 1929. *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (8), pp 2548–2559 DOI: 10.1021/ja01383a041.
- Cho, B.R., Chung, H.S. ve Cho, N.S. 1998. Elimination Reactions of (E)- and (Z)-Benzaldehyde O-Benzoyloximes. Transition State Differences for the Syn- and Anti-Eliminations Forming Nitriles. *Journal of Organic Chemistry*, 63, 4685-4690
- Coats A.W., Redfern J.P. 1964. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 201, 68-69.
- Dai, J. R.; Hallock, Y. F.; Cardellina, J. H.; Boyd, M. J. *Nat. Prod.* 1998. 61.
- Davrinche, C., Nguyen, E., Xuong, T., Hamad, Y.E., Reynaud, P. P., Rinjard, P., Tran, G. 1992. "Amide-Oksimes et Hydroximates Benzodioxaniques Synthèse de Nouveaux Composés et Étude en Neuropsychopharmacologie". *Eur. J. Med. Chem.*, 27, 765-778.
- Dean, F., M. *The Total Synthesis of Natural Products*; ApSimon, J.; Ed.; Wiley: New York, 1973. Vol.1.
- Delmas, F., Gasquet, M., David, P.T., Madadi, N., Vanelle, P., Vaille, A., Maldonado, J. 1993. "Synthesis and in Vitro anti-Protozoan Activity Of New 5-Nitrothiophene Oxime Ether Derivates". *Eur. J. Med. Chem.*, 28, 23-27.
- Diyasena, M.N.C., Sotheeswaran, S. Surendrakumar, S. Balasubramanian, S. Bokel, M. Kraus. W.J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1985, 1807.

- Dodd J W, Tonge K.H., Currell B. R. *Thermal Methods Analytical Chemistry by Open Learning*, Published on behalf of ACOL, London, by Wiley, 1987.
- Du Pont De, E.I., Nemours Co., 1936. U.S. Patent 2, 028, 012.
- Engler, T.A., LaTessa, K.O., Iyengar, R., Chai, W. 1996. *Agrios, K. Bioorg. Med. Chem.*, 4, 1755.
- 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.
- Gilchrist, T. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1998. 615.
- Greszta D., Mardare D., Matyjaszewski K. 1994. Living radical polymerization. 1. Possibilities and limitations, *Macromolecules*, 27, 638.
- Grundmann, C. and Grunanger, P. 1971. "The Nitrile Oxides", p. 160, Springer Verlag, New York.
- Hob.C., Lee Y.D., and Chin W.K. J. 1992. *Poly Part A: Polym. Chem.*, 30, 2389.
- Holan, G., Jonhson, W.M.P., and Virgona, C.T. 1984. "Insecticidal Isosteres of DDT. Pyrethroid Structures". *Pestic. Sci.*, 361-368.
- Horowitz .H., Metzger, G. 1963. A new Analysis of Thermogravimetric Traces. *Anal Chem*, 35, 1464-1468.
- Hranisavljevic-Jacovljevic, M., Pexjkovic-Tadic, I. ve Stojiljkovic, A. 1963. Thin- Layer Chromatography of Isomeric Oximes. *Journal of Chromatography* 12, 70.
- Karataş, İ., Uçan, H. İ. and İrez, G. 1992. "Synthesis of Some Substituted Bis(vic-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", *Chim. Acta Turcica*, 20, 167.
- Karlijkovic-Rajic, K., Stankovic, B. and Granov, A. 1990. "Spectrophotometric investigation of complex formation of an oxime PAM-4Cl with palladium(II) and its analytical application", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 8: 735-738.
- Katrintzky, A. R., Ji, Y.; Fang, Y., Prakash, I. 2001. *J. Org. Chem.*, 66, 5613.
- Kaya, M., Yenikaya, C., Çolak, A.T. and Çolak, F., 2008. "Synthesis, Spectral, Thermal and Biological Studies of Co(III) and Binuclear Ni(II) Complexes with a Novel Amine-Imine-Oxime Ligand" *Russian J. Gen. Chem.*, 78 (9): 1808-1815.
- Kissinger H.E. 1957. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal Chem*, 29, 1702-1706.
- Kurbanova, R. 1996. *Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler*. S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
- Madhusudan, P. M.; Krishnan, K.; Ninan, K. N. 1993. *Thermochim Acta*, 221, 13.
- March, J. 1985. *Advanced Organic Chemistry*, 2. baskı. New York: Mc.

- Massolini, G., Carmellino, M.L. ve Baruffini, A. 1994. Fungicidal Activity of O-Esters of Benzophenone Oximes. *Il Farmaco*, 49 (11),747- 749 Graw-Hill Book Company.
- Matyjaszewski, K., Patent, T.E., Xia, J.H. 1997. Controlled "living " radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (4): 674-680.
- Migrdichian, V. 1957. *Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds*. Reinhold Pub. Corp., New York.
- Montheand, J.P., Catzopoulos, M. 1992. Chappard, 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA). Chemical properties and applications in Biomedical Fields, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem.Plys.*, C.32 (1), 1-34.
- Nakamura, A., Konishi, A. ve Otsuka, S. 1979. Cobalt(II) and Some Other Transition Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands Derived from D-Camphor and L-Pienc, *J. Chem Soc. Dalton*, 488-495.
- Nunez L., Fraga F., Nunez M.R., Villanueva M. 2000. Thermogravimetric study of the decomposition process of the system BADGE (n=0)/1,2 DCH. *Polymer*, 41, 4635-4641.
- Obushak M. D., Pokhodylo N. T., Ostapiuk Y. V., and Matiychuk V. S. 2008. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 183:136–143.
- Oresmaa, L., Kotikoski, H., Haukka, M., Oksala, O., Pohjala, E., Vapaatalo, H. 2006. Synthesis and ocular effects of imidazole nitrolic acid and amidoxime esters. *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 16, 2144-2147.
- Ozawa T. 1986. Applicability of Friedman plot. *Journal of Thermal Analysis*, 31, 547-551.
- Park, K.; Han, I.K.; Park, J. W. 2001. *J. Org. Chem.*, 66,6800.
- Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight C.A. 1999. Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate), *J Phys Chem B*, 103, 8087-8092.
- Puciova, M. ve Toma, S. 1992. Synthesis of Oximes in the Microwave Oven. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 57(11),2407-2412 Ref: C.A. 118, 191946a
- Reddy, R.V.A., Reddy, S.P., Reddy, G.H. 1999. "Synthesis and Characterization of Copolymers of 3-hydroxy-4-benzoylphenyl Methylmethacrylate with Methyl Methacrylate and Their Metal Chelate", *European Polymer Journal*, vol. 35, pp. 965-971.
- Rheinboldt, H. 1926. "Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids", *Ann. Chem.*, 451, 161-178.

- Saçak, M. 2008. Polimer Kimyası., Gazi Kitabevi, 331 s, Ankara.
- Sieger, G.M., Klein, D.X. 1957. "Local Anesthetics I. Dialkylaminoalkyl Ethers of Benzaldoximes and Benzophenone Oximes". *J.Org.Chem.*, 22, 951-954
- Shimado, M., Hnaki, H., Inaba, N., Tahara, H., Shinahara, I., Okano. T., Sakura, Y. and Kataoka, K. 1983. Effect of 2-Hydroxyethyl Methacrylate-Styrene Block Copolymer, *Evr.Poly. J.*, 19 (10, 11), 929-933.
- Shridhar, D.R., Sastry, R., Bansal, D.P., Rao, P., Singh, P.P., Tripathi, R.M., Seshaein Rao, C, Junnatkar, A.Y. and Thoraas, G.P. 1983. "Synthesis And Pharmacology of Some New Oxime Ethers and Alkanoic Acid-Derivatives Derived from 6-Acetyl-2H-1,4-Benzoxazin-3(4H)-Ones and 6-Acetyl-2H-1,4-Benzothiazin- 3(4H)-Ones", *Indian J. Chem.*, 22 (12): 1236-1242.
- Singh, R.B., Garg, B. S., Singh, R. P. 1979. Oximes as Spectrophotometric Reagents-A Review. *Tetrahedron*, 26, 425-44.
- Smith, P.A.S. 1966. *The Chemistry Of Open Chain Organic Nitrogen Compounds*, Vol. II, 29-68, Benjamin, New York.
- Soykan, C., Özdemir, E. and Ahmedzade, M. 2000. Synthesis of methoxyphenacyl methacrylate: its characterization, polymerization and preparation of the oxime and 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives., *Reactive&Fuctional Polymers*, 47, 87-92.
- Sun, L-Q., Takaki, K.; Chen, J., Iben, L.; Knipe, J. O.; Pajor, L.;Mahle, C. D.; Ryan, E.; Xu, C. 2004. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14,5157.
- Şenkal, B.F., İltter, Z., Coşkun, M.F, Demirelli, K., Çakmak, İ. 2007. *Macromolecules an Indian journal*, Vol. 3, Issue 3.
- Takahashi, N., Hamada, H., Sakaguchi, J., Yamaguchi, T.1977. Method of controlling slime during paper manufacture using alpha-chloro-acylbenzaldoxime derivatives, U.S 3742036, 3843724, 3885043., Tokyo
- Tang, W., Liu, Y., Zhang, H., Wang, C. 2003. *Thermochim Acta*, 408, 39.
- Van Krevelen D.W., Van Herrden C., Hutjens, F.J. 1951. Kinetics Study by Thermogravimetry. *Fuel*, 30, 253-258.
- Wagner, R.B. ve Zook, H.D. 1953. *Synthetic Organic Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc. NewYork.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zehra BOLAT BARUTÇU  
Doğum Yeri : Adana  
Doğum Tarihi : 01.01.1980  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Çağrıbey Lisesi 1997  
Lisans : İnönü Üniversitesi  
Yüksek Lisans : İnönü Üniversitesi (Tezsiz Yüksek Lisans)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Niğde Üniversitesi 2005-2007  
Adıyaman Üniversitesi 2007-2010  
Milli Eğitim Bakanlığı 2010-