

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**3-METOKSİBENZİL METAKRİLAT'IN SERBEST RADİKAL
POLİMERİZASYONU, ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU
(ATRP) VE TERMAL DAVRANIŞI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veysel SAN

No : 092117103

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Danışman: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 10.01.2012

OCAK-2012

**3-METOKSİBENZİL METAKRİLAT'IN
SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU,
ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU
(ATRP) VE TERMAL DAVRANIŞI**

Veysel SAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ**

OCAK - 2012

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3-METOKSİBENZİL METAKRİLAT'IN SERBEST RADİKAL
POLİMERİZASYONU, ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU
(ATRP) VE TERMAL DAVRANIŞI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Veysel SAN
No : 092117103

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10.01.2012
Tezin Savunulduğu Tarih : 25.01.2012

Tez Danışmanı :	Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ	
Diğer Jüri Üyeleri :	Doç.Dr. Erol ÇİL	
	Yrd.Doç.Dr. Aşlışah AÇIKSES	

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca sabırlı, anlayışlı ve hoşgörülü yaklaşımı, bilgi ve birikimiyle her zaman yol gösterici olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok kıymetli hocam Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet COŞKUN, Yrd.Doç.Dr. M. Fatih COŞKUN ve Arş. Gör. Dr. Feride BEZGİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Kimya Bölümü'ndeki hocalarıma ve aynı laboratuvarı paylaştığım değerli arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda emeği geçen, dostluklarını esirgemedi her halime katlanan tüm dostlarıma sonsuz teşekkürler.

Benden hiçbir zaman destek ve ilgisini esirgemeyen bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Gaz-Kütle ölçümlerinde katkı sağlayan Biyoloji Bölümü Öğretim Üyesi Prof.Dr. Eyüp Bağcı'ya teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmamda FF.10.04 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Veysel SAN
ELAZIĞ - 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
ŞEMALARIN LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	2
1.2. Polimerizasyon Prosesleri	2
1.2.1. Çözeltili Polimerizasyonu	2
1.2.3. Yığın (Kütle veya Blok) Polimerizasyonu	3
1.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu	3
1.2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu	3
1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları	4
1.3.1. Kondensasyon Polimerizasyonu	4
1.3.2. Katılma Polimerizasyonu	5
1.3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu	5
1.3.3.1. Başlama basamağı	5
1.3.3.2. Gelişme Basamağı	6
1.3.3.3. Sonlanma Basamağı	6
1.3.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)	7
1.3.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	8
1.3.5.1. ATRP’de Kullanılan Bileşikler	11
1.3.5.1.1. Monomerler	11
1.3.5.1.2. Başlatıcılar	11
1.3.5.1.3. Ligandlar	13
1.3.5.1.4. Katalizörler	13
1.3.5.1.5. Çözücü	14
1.3.5.1.6. Molekül Ağırlık Dağılımı	14
1.3.5.1.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı	15
1.4. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	16
1.4.1. Isısal Geçişler	16
1.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	16
1.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	17
1.4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	17
1.5. Polimerlerin Degradasyonu	17
2. MATERYAL VE METOT	19
2.1. Kullanılan Cihazlar	19
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
2.3. 3-Metoksibenzil metakrilat monomerinin sentezi	20
2.4. 4-(Klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat’ın sentezi	20
2.5. 3-Metoksibenzil metakrilat monomerinin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	21

2.6.	3-Metoksibenzil metakrilat monomerinin serbest radikal polimerizasyonu	22
3.	BULGULAR	24
3.1.	Metoksibenzil metakrilat Monomerinin Karakterizasyonu:	24
3.2.	4-(Klorometil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın karakterizasyonu	25
3.3.	ATRP metoduyla hazırlanan Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın Karakterizasyonu	26
3.4.	Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın Serbest Radikal Polimerizasyonu :	29
3.5.	Polimerlerin GPC Ölçümleri	33
3.6.	Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	34
3.7.	Polimerlerin Termal Degradasyonuna yönelik çalışmalar	36
3.8.	Polimerlerin degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler	37
3.9.	Polimerlerin Degradasyonu ile Ürün Belirleme Analizleri	38
3.9.1.	Polimerlerin GC-MS İle Ürün Analizi	38
4.	TARTIŞMA	44
5.	KAYNAKLAR	50

ÖZET

Bu çalışmada, önce 3-metoksibenzil metakrilat monomeri (3-MeBMA) ile 4-(klorometil)-2-okso-2H-kromen-7-il kloroasetat bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. 3-MeBMA monomeri ATRP metoduyla her iki ucu laktonlu poli(3-metoksibenzil metakrilat) sentezlendi. Diğer taraftan aynı monomer serbest radikal polimerizasyon metoduyla da polimerleştirildi. Bu bağlamda, hem ATRP hem de serbest radikal polimerizasyon metoduyla hazırlanan poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın bozunması üzerine lakton gruplarının etkisi araştırıldı. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC ile ölçüldü. Son olarak polimerin termal degradasyonu tartışıldı. Ürün belirleme çalışmaları gerçekleştirildi ve bozunma mekanizmaları önerildi. Yapı karakterizasyonunda ağırlıklı olarak FT-IR, GC-MS, ¹H ve ¹³C-NMR teknikleri kullanıldı. Polimerlerin termal davranışları karşılaştırmalı olarak DSC ve TGA ile ölçüldü ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Serbest Radikal Polimerizasyonu, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Termal Özellikler, Termal Degradasyon

SUMMARY

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION, FREE RADICAL POLIMERIZATION AND THERMAL BEHAVIOUR OF POLY(3-METHOXYBENZYL METHYLACRYLATE)

In this study firstly, the synthesis of 3-methoxybenzyl methylacrylate (3-MeBMA) and 4-(chloromethyl)-2-oxo-2H-chromen-7-yl chloroacetate was carried out. Then, poly(3-methoxybenzyl methylacrylate) lacton ended was synthesized by ATRP method using 3-MeBMA monomer. On the other hand, the same monomer was polymerized by radical polymerization method too. In this context, P(3-MeBMA) was prepared by both ATRP and free radical polymerization methods and its lacton ended group's effect on polymer degradation was studied. The average molecular weights and polydispersities were measured by GPC technique. Finally, thermal degradation mechanism of polymer was discussed. Product determination studies were carried out and degradation mechanisms on degradation of both polymers were proposed. FT-IR, GC-MS, ^1H and ^{13}C -NMR techniques were used for structure characterization of materials. The thermal behaviors of polymer were relatively investigated by DSC and TGA, and the results were compared with each other.

Key words: Free Radicalic Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization, Thermal Properties, Thermal Degradation

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması	9
Şekil 1.2. Atom transfer radikal katılma	12
Şekil 2.1. 3-Metoksibenzil metakrilat'ın oluşum reaksiyonu	20
Şekil 2.2. 4-(Klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat	21
Şekil 2.3. ATRP ile lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın sentezi	22
Şekil 2.4. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın oluşum reaksiyonu	23
Şekil 3.1. 3-Metoksibenzil metakrilat monomerinin FT-IR spektrumu	24
Şekil 3.2. 3-Metoksibenzil metakrilat 'ın ¹ H-NMR Spektrumu (DMSO-d ₆ 400 MHz)	25
Şekil 3.3. 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın FT-IR spektrumu	26
Şekil 3.4. Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın FT-IR spektrumu	27
Şekil 3.5. Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 3.6. Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	28
Şekil 3.7. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın FT-IR spektrumu	30
Şekil 3.8. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın ¹ H-NMR spektrumu	31
Şekil 3.9. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın ¹³ C-NMR spektrumu (Çözücü: CDCl ₃ , 400 MHz)	32
Şekil 3.10. Poli(3-MEBMA) (ATRP yoluyla hazırlanan)	33
Şekil 3.11. 360°C'ye kadar ısıtılan poli(3-MEBMA) (ATRP yoluyla hazırlanan) polimerinin artık kısmının GPC eğrisi	34
Şekil 3.12. Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın TGA eğrisi (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	35
Şekil 3.13. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın TGA eğrisi (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	35
Şekil 3.14. ATRP yoluyla hazırlanan lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın DSC eğrisi	36
Şekil 3.15. Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyonu ile kaydedilen IR spektrumları	37
Şekil 3.16. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyonu ile kaydedilen IR spektrumları	38
Şekil 3.17. Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyon ürünlerinin (CRF) Kromatogramı	39
Şekil 3.18. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyon ürünlerinin (CRF) Gaz Kromatogramı	39
Şekil 3.19. a) Isıtılmamış P(3-MeBMA), b) 360°C'ye kadar ısıtılan P(3-MeBMA)'nın artık kısmı, c) 360°C'ye kadar ısıtılan P(3-MeBMA)'nın ¹ H-NMR spektrumu, d) 360°C'ye kadar ısıtılan P(3-MeBMA)'nın ¹³ C-NMR spektrumu	40
Şekil 3.20. ATRP yoluyla hazırlanan P(3- MeBMA)'nın degradasyonu ile CRF'nin, a) ¹ H-NMR spektrumu b) ¹³ C-NMR spektrumu c) FT-IR spektrumu	41
Şekil 3.21. ATRP yoluyla hazırlanan P(3-MeBMA)'nın degradasyonu ile -196°C'de tutulan fraksiyonun a) ¹ H-NMR spektrumu b) ¹³ C-NMR spektrumu c) FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.1. ATRP yoluyla hazırlanan lakton uçlu poli(3-MeBMA)'ın kısmı ısıtmalardan kaydedilen FT-IR spektrumlarının C=O bölge görünümü	46

ŞEMALARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şema 4.1. ATRP yoluyla hazırlanan poli(3-MeBMA)'ın termal degradasyon mekanizması.....	49
Şema 4.2. Serbest radikalik yoluyla hazırlanan poli(3-MeBMA)'ın termal degradasyonu ile depolimerizasyon mekanizması	49

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1.	3-metoksibenzil metakrilat monomerinin IR spektrumu değerdendirmesi	24
Tablo 3.2.	3-metoksibenzil metakrilat 'ın ¹ H-NMR spektrumu değerdendirmesi	25
Tablo 3.3.	4-(Klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın IR spektrumu değerdendirmesi	26
Tablo 3.4	Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın IR spektrumu değerdendirmesi	27
Tablo 3.5.	Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹ H-NMR değerdendirmesi	28
Tablo 3.6.	Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹³ C-NMR değerdendirmesi	29
Tablo 3.7.	Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın IR spektrumu değerdendirmesi	30
Tablo 3.8.	Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹ H-NMR değerdendirmesi	31
Tablo 3.9.	Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹³ C-NMR değerdendirmesi	32
Tablo 3.10.	Poli(3-MEBMA) (ATRP yoluyla hazırlanan) polimerin GPC verileri	34
Tablo 3.11.	Polimerlerin DSC ve TGA verileri	36
Tablo 3.12.	Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyonuyl CRF'de tutulan ürünler	43
Tablo 3.13.	Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyonuyl CRF'de tutulan ürünler	43

1. GİRİŞ

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir.

Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir.

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme veya dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, jüt, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeler kullanmışlardır.

1930’lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya Savaşı’ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan bu malzemelerin, insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan iyi olan poli(metil metakrilat)tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir [1].

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür.

1. Molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül)
2. Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal - yapay)
3. Organik ve inorganik olmalarına göre (organik - inorganik polimerler)
4. Sentezleme tepkimesine göre (basamaklı - zincir)
5. Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler)
6. Isıya karşı gösterdiği davranışa göre (termoplastik - termosetting)
7. Zincir yapısına göre (homopolimer - kopolimer)

1.2. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerlerin elde edilişlerinde çeşitli prosesler kullanılır[2]. Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir:

1. Çözelti Polimerizasyonu,
2. Yığın (Kütle veya Blok) Polimerizasyonu,
3. Süspansiyon Polimerizasyonu,
4. Emülsiyon Polimerizasyonu,

1.2.1. Çözelti Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Çözelti polimerizasyonunda kontrol kolay olduğu gibi çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi de kolaydır ve polimerleşme ısısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Kullanılan çözücü polimerik radikal ile transfere giriyorsa ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. Çözücüyü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına dikkat edilmesi gerekir. Çözelti polimerizasyonunda, çözücünün varlığı nedeniyle ölü polimere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir.

1.2.3. Yığın (Kütle veya Blok) Polimerizasyonu

Bu proseste reaksiyon kabında saf monomer ve başlatıcı bulunur. Başlatıcı etkin hale getirilerek, monomer polimerleştirilir.

Kütle polimerleşme reaksiyonları ekzotermik olduğundan ortamın devamlı karıştırılması gerekir. Bu sistemde polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesi artar ve karıştırma imkansız hale gelir. Bu yüzden homojen bir ısı yayılımı sağlanamaz ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Reaksiyon ortamının sıcaklığının değişmesi, elde edilen polimerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olur. Onun için kütle polimerleşmesi, önce % 30-35 dönüşüme kadar düşük sıcaklıkta, sonra sıcaklık arttırılarak % 98-100 dönüşüme kadar olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir.

1.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Akrilik, metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri ve daha birçok doymamış monomer bu proseste polimerleştirilir.

Dağıtma ortamları olarak genellikle su kullanılır. Başlatıcı, suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünür. Ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamında çözünen süspansiyon stabilizörleri ve emülsüfiye edicilerle, süspansiyon kararlılığı desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Bu proseste, sistem parametrelerinin ayarlanmasıyla 10 µ'dan 10 mm'ye kadar istenilen boyutta polimer tanecikleri gerçekleştirilebilmektedir Süspansiyon polimerizasyonunda en önemli husus polimer yığılmasının önlenmesidir.

Polimerleştirme sırasında karıştırma hızı önemlidir. Karıştırma hızı yavaşladıkça tanecik büyür. Kürecikler büyüdükçe içinde az da olsa polimerleşmeden kalan monomer bulunur. Bu istenmeyen bir durumdur.

1.2.5. Emülsiyon Polimerizasyonu

Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin öz suyu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemine örnektir. Kauçuk öz suyunda, poliizopren tanecikleri, su içinde süt gibi kolloidal

bir dispersiyon halinde dağılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak, genellikle, su kullanılır. Monomer, emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcısı olarak suda çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Örneğin, polimerin molekül ağırlığını denetlemek için zincir transferci olarak, hidroperoksit-demir (II) iyonlarının redoks sisteminden yararlanılabilir. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise, suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa, daha küçük boyutlarda, ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur [3].

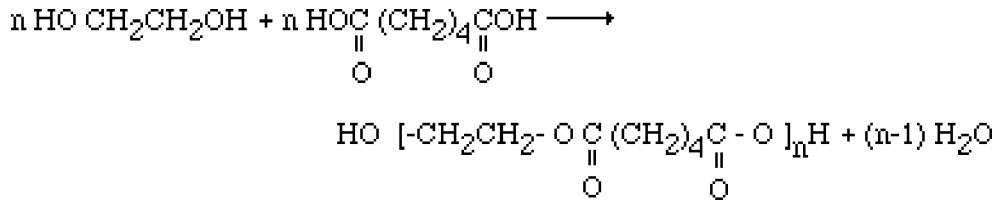
1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Katılma Polimerizasyonu
 - a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu
 - b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu
 - c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu(CRP)

1.3.1. Kondensasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında, çok kez, su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli (etilen adipat) poliesterin oluşması bu tür reaksiyonlara bir örnektir.



Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde tekrarlanmaktadır.. Buna tekrarlanan birim denir. Tekrarlanan birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır. Yukarıda gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle, istenilen yöne kaydırılabilir.

1.3.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, serbest radikal ve iyonik olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

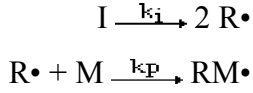
1.3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal ya da radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom yada atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir[4].

Radikal katılma polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır.

1.3.3.1. Başlama basamağı

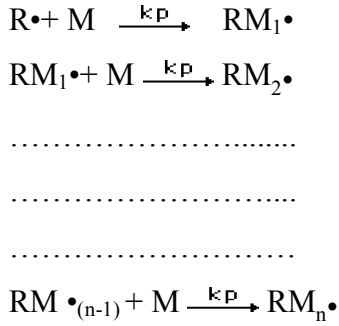
Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama reaksiyonu,



şeklinde olur. Burada I ve R• ; sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM• ; sırasıyla monomer ve radikali, k_i ve k_p de ilgili hız sabitleridir. İlk radikalin oluşum hızı; r_i = 2 k_i [I] ve ilk polimerik radikalin oluşum hızı ise; r_p = k_p [R•] . [M]

1.3.3.2. Gelişme Basamağı

Bir serbest radikalin bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar.

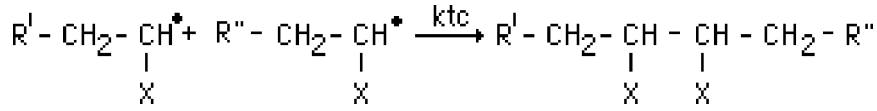


Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10⁻² - 10⁻³ saniyede oluşur.

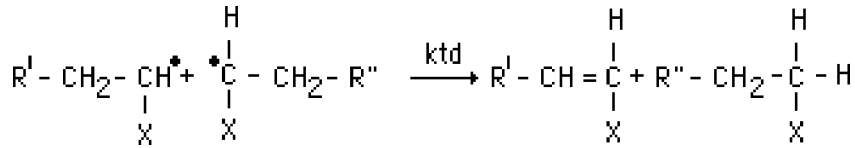
Stiren 373°K'de sıcaklığın etkisiyle kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır.

1.3.3.3.Sonlanma Basamağı

Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya "kombinasyonla" veya "disproporsiyonasyonla" olur.



Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse “disproporsiyonasyon sonlanma olur. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Burada R' ve R'' çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zinciridir. Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımaya karşı, disproporsiyonasyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir.

Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir.

- 1) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma,
- 2) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar;
 - Monomere Transfer
 - Polimer zincirine transfer
 - Başlatıcıya transfer
 - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.
- 3) Safsızlıklarla sonlanma

1.3.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)

Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Yaşayan/kontrollü polimerizasyon şu kriterlere uymalıdır.

- Tüm monomerler tükense bile ürün polimerinde aktif uç olmalı.
- Molekül ağırlığı (M_n), dönüşüm ile doğru orantılı olmalı. Monomer ilave edildiğinde tekrar polimerleşme olmalı ve mol ağırlığı artmalı.
- Polimerlerin molekül ağırlığı reaksiyon stokimiyometrisi ile kontrol edilebilmeli.
- Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler üretilebilmeli.
- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimer hazırlanabilmeli.

Son yıllarda yeni kontrollü /yaşayan polimerlerin sentez yöntemleri geliştirilmiştir (CRP). Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Son yıllarda daha etkin kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir[5-6].

Başlıca kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) yöntemleri şunlardır:

- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)[7-8]
- Tersinir İlave Kırılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu[9]
- Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu(SFRP)
- Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonu [10]
- Dejeneratif Transfer (DT) Polimerizasyonu

1.3.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşmıştır. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikleri kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler.

Katalizör olarak da iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd ve Pt dir. İlk ikisi belki de ucuzluğundan dolayı daha yaygın kullanılmaktadır. Bunların CuBr, CuCl, ve FeCl₂ bileşikleri kullanılmaktadır. Cu bileşikleri için daha çok tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak Fe bileşikleri için süksinik asit izofitalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Metal / ligand (M_t^n-X / L) kompleksi katalizörlüğünde çeşitli monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonun nasıl yürüdüğü aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. M_t^n-X / L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikal olarak koparır ve halojen radikale elektron vererek bağladığı için kompleksdeki metal yükseltgenir. $X-M_t^{n+1}-X / L$ kompleksi oluşur. [5-11].

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random, blok, graft, star [12-13] gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapıli kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış, monomerlerin uç fonksiyonalliteleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir.

Son birkaç yılda kontrollü polimerizasyon üzerine yapılan araştırmalarda yeni gelişmeler görülmüştür [14-15]. Kontrollü radikal polimerizasyonu (CRP) molekül ağırlığı kontrol edilen ve düşük polidispersiteli (M_n/M_w) polimerlerin hazırlanmasında en iyi yöntemlerden biri olduğu düşünülmektedir [16]. Bu işlemler kimyacılar için önceden tahmin edilebilen molekül ağırlıklı ve kontrol edilebilen polimerlerle blok kopolimerlerin hazırlanmasından avantaj sağlamaktadır [17]. Kontrollü radikal polimerizasyonu (CRP) yöntemlerinden biri olan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), serbest radikallerin oluşması ve etkin olmayan türlerin büyük çoğunluğu arasında hızlı bir dinamik denge kurmaya dayalıdır. Yani bir denge esasına dayanmaktadır. Hem başlama, hem de deaktivasyon hızlı olduğundan, aktif türler düşük bir konsantrasyonda devam ederken, bütün zincirlerin yaklaşık aynı zamanda büyümeye başlamasına müsaade edildiğinden molekül ağırlığı kontrol altında tutulabilmektedir [18].

İyi tanımlanmış homopolimer ve kopolimerler sentezlemek için, yeni bir yöntem de CRP'dir [19-20]. CRP yöntemlerinden biri olan ATRP, uygun bir ligandla birleşen geçiş metali kullanılarak [21-22] bu gereksinimleri tamamlayan radikal bir işlemdir [23]. Katalizör kompleks radikaller ve sabit türlerin büyümesi arasında bir denge kurmaktadır. ATRP kontrollü radikal polimerizasyon olduğundan, harcanan monomerin kullanılan başlatıcıya oranıyla belirli molekül ağırlıklarına sahip kontrol edilen polimerler elde edilmiştir($\Delta P_n = \Delta[M]/[I^{\bullet}]$) ve polidispersiteler genellikle düşüktürler ($HI < 1.5$). ATRP, mekanizmasından dolayı daha kontrol edilebilir bir polimerin hazırlanmasını mümkün kılar [24]. Radikal polimerizasyon reaksiyonunda kontrol olayı iki temel esasa dayanmaktadır [25-26]. İlk aşamada başlangıç hızlı işlenmeli ve büyüme sırasında aktif polimer zincirlerinin konsantrasyonu sabit olmalıdır. İkinci aşamada ise, aktif radikal etkiden dolayı söz konusu büyüme sırasında polimerlerin büyük çoğunluğu, halen büyüme kabiliyetine sahip olan sabit türlerdir [27-28]. Oda sıcaklığında bir pentatildiyetilentriyamin ($CuX/ PMDETA$) kompleksi kullanılarak, benzil metakrilatın (BMA) ATR polimerizasyonu kütle ortamında çalışılmıştır [29]. Sulu ortamda vinil klorürün yaşayan radikal polimerizasyonu da metal kataliz ortamında oda sıcaklığında çalışılmıştır [30].

Polimer karışımlarına olan ilginin gittikçe artması, polimer karışımlarından istenilen özellikteki materyallerin hazırlanması polimer-polimer karışımlarının önemini artırmıştır [31]. En yüksek moleküler ağırlıklı polimerler uyumlu olmama niteliktedirler [32-33]. Karışabilirlik polimerlerin termal stabilitesine büyük etki yaptığı, karışımların termal stabilitesinin karışan polimerler arasındaki fiziksel etkileşime bağlı olduğu kaydedilmiştir [34-35].

Literatürde etil 2-bromoasetat başlatıcı ortamında benzilmetakrilatın ATRP polimerizasyonu ile lakton uçlu polimeri sentezlenmiş ve ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR, jel permeasyon kromatografi (GPC) ve termal analiz teknikleri karakterizasyonu yapılmıştır.

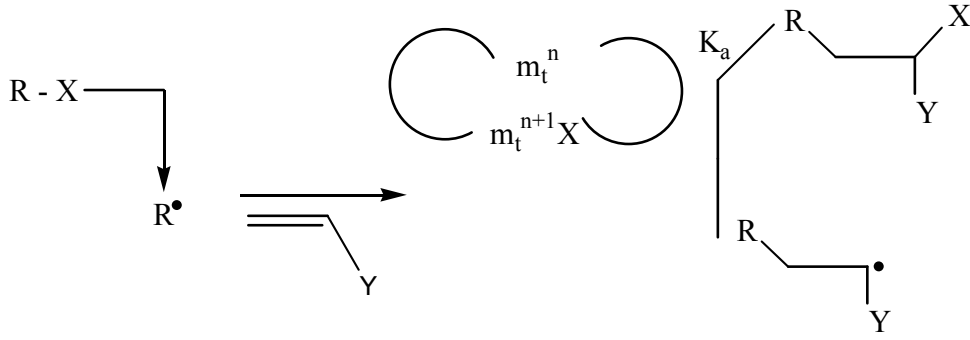
1.3.5.1. ATRP’de Kullanılan Bileşikler

1.3.5.1.1. Monomerler

Çeşitli monomerler, ATRP yöntemi ile başarılı bir şekilde polimerleşir. Üretilen radikalleri oluşturan süstitüentlere stiren, metilakrilat, metilakrilamit, dienler, akrilonitril ve diğer monomerler örnek verilebilir. Halka açılma polimerizasyonu da muhtemeldir. Son zamanlarda kullanılan kataliz sistemi, düşük aktiviteye sahip α -olefin, vinil klorür ve vinilasetat gibi monomerlerin polimerleşmesinde yeterli değildir. Kopolimerizasyon reaksiyonlarında da başarı elde edilmiştir [36]. ATRP’de en çok kullanılan monomerler stiren ve metilmetakrilat türevleridir.

1.3.5.1.2. Başlatıcılar

Başlatıcı etkisi ATRP’nin başarısı için önemlidir. Çünkü başlatıcı başlatılan zincirlerin sayısını tayin eder. Başlama adımında organik halojenür R-X’den halojenür ayrılarak geçiş kompleksine geçer. Aktarılan atomla R* radikali oluşur ve bunu alkene katılma izler. Sonra geçiş metalinden bir ürün radikale son ürünü oluşturmak için geriye transfer olur.



Şekil 1.2. Atom transfer radikal katılma

Uygun başlatıcılar başlama hız değerinin büyüme hız değerinden daha büyük olmasına ihtiyaç duyar. Ayrıca yan reaksiyonlara izin vermemelidir. Ayrılan X ve R alkilin arasındaki R-X bağının P_n -X bağından zayıf olması gerekir. ATRP’de başlatıcının hızlı olması istenir. Genellikle indüktif ve rezonans stabil süstitüentlerle alkil halojenür R-X’ler ATRP için iyi başlatıcılardır. Aslında bu ana hat MMA’nın polimerizasyonunda ispatlandığı gibi tersiyer radikaller için genellikle ele alınmaz. ATRP mekanizması doğasında bir polimer zinciri ucunda R alkil grubu diğer ucunda halojenin olmasıdır. Fonksiyonel polimerler hazırlamak için kesin yol fonksiyonel gruplar içeren başlatıcılar kullanmaktır.

ATRP kataliz sistemiyle reaktif olabilen halojen grup sonlu polimer zincirleri makro başlatıcı olarak da kullanılabilir. Bu şekilde blok ve graft polimerler sentezlenmiştir. Sadece ATRP ile hazırlanan polimerler değil uygun geleneksel polimerler veya diğer polimerizasyon teknikleriyle oluşturan polimerler de makro başlatıcı olarak kullanılmıştır. Örneğin katyonik olarak polimerize edilen klorür zincir sonlu polistiren bir B segment metakrilatla AB tipi blok kopolimer hazırlamak için kullanılmıştır [37].

Diğer örnekler inorganik ve organik polimerlerin bileşimini içerir. Geleneksel uygun difonksiyonel polimetilsiloksan (DMS) zincir sonuna benzil klorür bağlanarak modife edilmiş ve bir termoplastik elastomer ürün veren bir poli DMS merkez blok ve polistiren terminal bloklarından oluşan triblok kopolimer yapılmıştır [40]. Benzer olarak asılı benzil klorür grupları ile poli DMS graft kopolimerler hazırlamak için kullanıldı [38].

Türevlenen siklodekstrin MMA’nın polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmış sonuç olarak heterojenlik indisi 1.89, molekül ağırlığı 61.200 olan 21 kollu yıldız polimer oluşmuştur.

En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır:

- a. Benzoil peroksit : Benzoil peroksit 60°C'de ısıtılınca iki radikal verir.
- b. Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70°C arasında ısıtılınca iki radikal verir.
- c. Dikümil peroksit,
- d. N - Nitrosoakrilanilit,
- e. p-Brombenzen diazo hidroksit,
- f. Trifenilmetil azobenzen,
- g. Tetrafenil süksinonitril,
- h. Persülfatlar.

1.3.5.1.3. Ligandlar

Metal ve ligandlar atom transfer dengesinde doğal olarak birbirine bağlıdır. Genellikle daha fazla elektron vererek metalin yükseltgenmesini sağlayan ligandlar polimerleşmeyi de hızlandırır.

Genellikle metalin çevresini saran ve alkil halojen radikalının yaklaşmasını engelleyen ligandlar ATRP için zayıf ligandlardır. Geniş çaplı kullanılan ligandlar ve türevleri: 2,2-bipiridin ve azot bağlı ligandlar örneğin N, N, N^I, N^{II}, N^{II} pentametil dietilen etil amin (PMDETA), tetrametil etilen daimin (TMEDA), 1,14,7,10,10-hekzametiltrietilentetraamin (HMTETA), tris [2-diametilamino etil amin (Me-TERN)] ve alkil piridil metanimin kullanılır [39].

1.3.5.1.4. Katalizörler

ATRP'de, atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için ATRP'nin kilit noktasını teşkil etmektedir. Bu nedenle atom transfer radikal polimerizasyonun en önemli ögesi katalizörlerdir denebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için gerekli olan birkaç husus vardır.

1. Metal merkez, bir elektron tarafından kolayca ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
2. Metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır.

3. Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar yeterince geniş olmalıdır.
4. Ligand, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmaktadır.

Bakır esaslı ATRP’de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr’ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilmektedir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1.1$). Piridinininler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilmektedir.

Günümüzde bakır esaslı ATRP halen en önemli katalist sistem olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır.

1.3.5.1.5. Çözücü

Radikal polimerizasyon çözücü etkilerine iyonik reaksiyonlardan daha az duyarlıdır. Bununla beraber, katalizörün yapısı ve reaktivitesi çözücü tarafından kuvvetle etkilenir. Örneğin, etilen karbonat gibi polar katıların önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca dimetil formamit CuBr / bpy sistemlerini homojenleştirir. Bazı katıların katalizörün tabiatı ve reaktivitesini, özel çözme mekanizmasıyla, kuvvetle etkileyebilmesi beklenir.

Su hem homojen hem de heterojen şartlar altında kullanılabilir. Her iki halde de uygun katalizör sistemi kullanılmalıdır. Aktive edici ve deaktive edici monomerin çokca bulunduğu ve polimerizasyonun da olduğu uygun derişimlerde olmalıdır.

1.3.5.1.6. Molekül Ağırlık Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite(M_w/M_n), polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endekslidir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1.10’dan daha düşüktür. ATRP’de heterojenlik indisi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$M_w/M_n = 1 + \frac{([RX]_0 \cdot k_p)}{(k_{deact} \cdot [D])} \cdot (2/p - 1)$$

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi

$[D]$ = Deaktivatörün derişimi

k_p = Çoğalma hız sabiti

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti

p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

Aynı monomer için büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması halinde, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir(k_p / k_{deact} küçük olduğu için). Buna alternatif olarak, daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatörün konsantrasyonun yükselmesiyle de polidispersite düşmektedir. Örnek olarak Cu esaslı ATRP’de az miktarda bakır(II) halojenürün ilavesiyle polimerizasyon hızlarında düşme olacağından, polimerizasyonlar daha iyi kontrol edilmiş olur. Poliakrilatlar, polimetakrilatlar ve polistirenler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersiteler yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir [41]. Diğer yandan monomer dönüşümünün artmasıyla da polidispersitenin düşeceği anlaşılmaktadır.

ATRP’de deaktivatörün konsantrasyonu polimerizasyon başlangıcında ani olarak artar ve daha sonra yavaşça yükselir. Polimerizasyon başlangıcında az miktardaki bakır(II) halojenürün ilavesi sonucunda sonlanmış zincirlerin çoğalması azaltılabilir. Böylece atom transfer dengesi kontrol edilebilirken, tersi durumda, bakır esaslı ATRP’de az miktarda bakır(I) halojenürün ilavesi sonucunda daha hızlı bir polimerizasyon meydana geleceğinden polidispersite yukarıda anlatıldığı gibi yükselir.

1.3.5.1.7. Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı

Atom transfer radikal polimerizasyonunda sıcaklığın yükseltilmesiyle, radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış olur [13-36]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken diğer bir yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum ortaya çıkabilir [37]. Bu nedenle sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.4. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.4.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m 'in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_m 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırılma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m 'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

Polimerlerin yüksek sıcaklıktaki degradasyonu (piroliz) oldukça önemlidir. Yanma işlemindeki uçucu piroliz ürünlerinin belirlenmesi için gaz kromatografisi, kütle kromatografisi veya bunların bileşik sistemi kullanılabilir. Serbest radikaller pek çok degradasyon olayında önemli rol oynarlar. Polimer zincirlerinin termal, foto veya mekanik olarak kırılmasında serbest radikaller üretilebilir. Serbest radikaller aynı zamanda oksidasyon içinde aktif merkezleri oluştururlar. Serbest radikaller eşleşmemiş elektron ihtiva eden aktif türlerdir. Onların miktar ve yapılarının çalışma metoduna ESR ve EPR Spektroskopisi denir.

1.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir.

1.4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne “termogravimetri” denir. Bir TGA deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna “dinamik termogravimetri”; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna “izotermal termogravimetri” denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

1.5. Polimerlerin Degradasyonu

Temel olarak C, H, O ve N gibi elementlerden oluşan küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler belli sıcaklığa kadar yapı ve özelliğini korurlar. Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100-200°C' ye kadardır. Sıcaklık çok daha fazla arttırılırsa yapılar bozulur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür. Polimerlerin çeşitli etkilerle daha küçük moleküllere parçalanmasına ve bozunmasına “Degradasyon” denir. Laboratuvar, araştırma enstitüleri ve üniversitelerde polimer degradasyonu üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve hala yapılmaktadır. Degradasyon çeşitleri;

- a) Termal degradasyon : Sıcaklık etkisi ile oluşur.
- b) Foto degradasyon : Işık etkisi ile oluşur.
- c) Radyoaktif degradasyon : Yüksek enerjili radyasyon ile oluşur.
- d) Mekanik degradasyon : Farklı yüksek mekanik güçlerin etkisi ile oluşur.
- e) Kimyasal degradasyon : Kimyasal reaksiyonların etkisi ile oluşur.
- f) Biyodegradasyon : Enzim ve bakterilerin etkisi ile oluşan degradasyondur.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

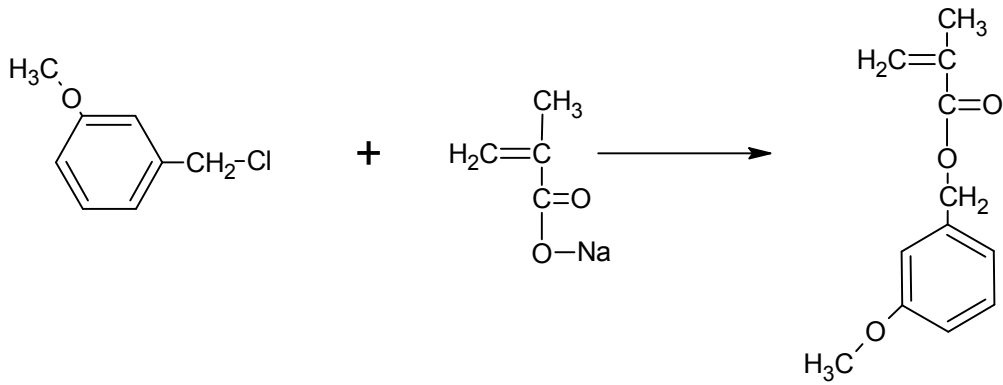
- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L.180
- H^1 -NMR spektrumlarının alınması için Bruker 400 MHz NMR spektroskopisi
- IR spektrumları için Perkin Emler Spectrum One FT-IR spektrometresi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- Kurutma işlemleri için Elektro- Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı .

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kurutucular:** Magnezyum sülfat ($MgSO_4$), kalsiyum klorür ($CaCl_2$)
- **Başlatıcı:** Radikalik polimerizasyon için AIBN, ATRP için 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat
- **Durdurucu:** Hidrokinon
- **Monomer:** 3-Metoksibenzil metakrilat (çalışmada sentezlendi)
- **Çözücüler:** 1,4-Dioksan, tetrahidrofuran, diklorometan, kloroform ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücüler:** Etil alkol, n- hekzan
- **Katalist Sistem:** CuBr ve 2,2'- bipiridin
- **İnert gaz:** Argon gazı

2.3. 3-Metoksibenzil metakrilat monomerinin sentezi

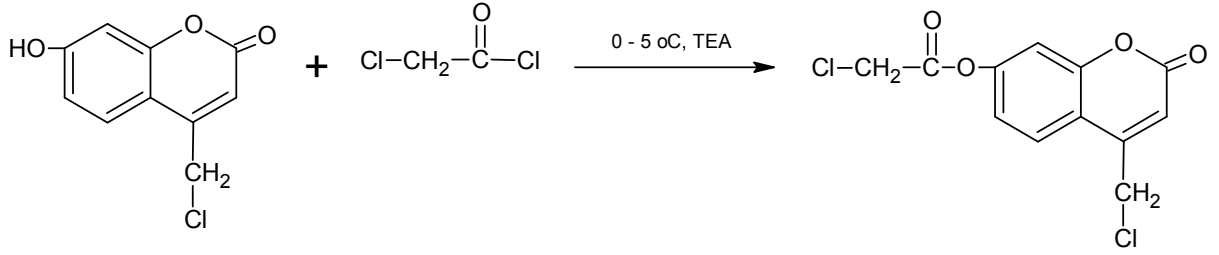
Üç ağızlı deney balonu, termometre, balık, kalsiyum klorür tüpü ve geri soğutucu ile donatıldı. Balona sodyum metakrilat (0,0448 mol, 4,84 gr), TEBAKS (trimetilbenzilamonyum klorür sodyum iyodür) NaI, durdurucu olarak hidrokinon konuldu. Karışıma 3 metoksi benzil klorür (0,045 mol, 7 gr)'ün 1,4 dioksandaki çözeltisi konuldu. Reaksiyon 85°C'de 24 saat yürütüldü. Reaksiyon durdurulduktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Süzme işlemi yapıldı ardından 1,4 –dioksan evaporatörle çekildi. Organik faz diklormetan fazına alınarak % 5'lik NaOH çözeltisiyle ortamdaki hidrokinonu uzaklaştırmak için yıkama işlemi yapıldı. Organik faz kuru MgSO₄ üzerinden bir aşırı gün kurutuldu. Monomer vakum ortamında 5 mmHg da 110°C'de damıtıldı. Monomerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C NMR teknikleriyle karakterize edildi. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.1.'de verildi.



Şekil 2.1. 3-Metoksibenzil metakrilat'ın oluşum reaksiyonu

2.4. 4-(Klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın sentezi

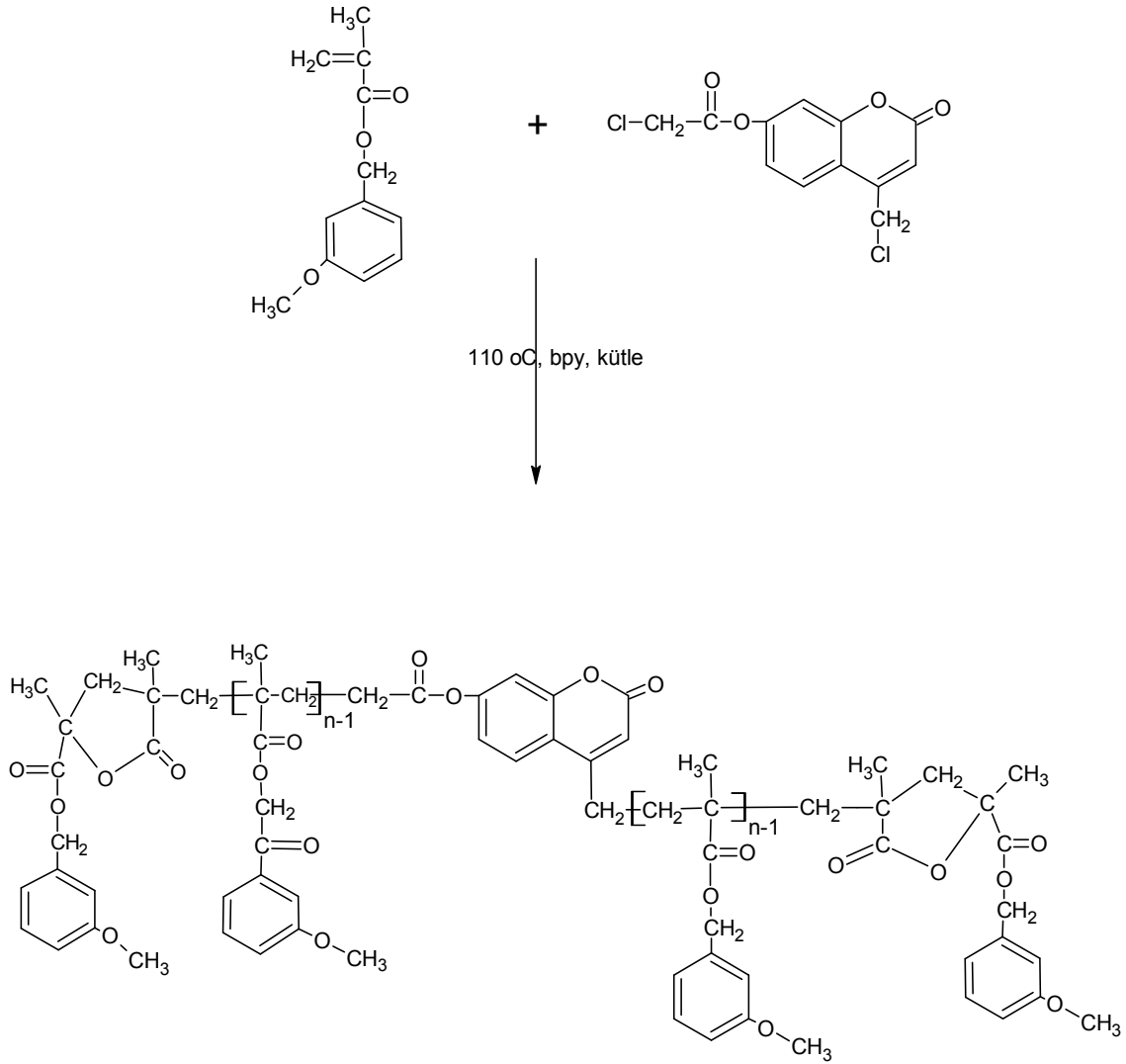
ATRP'de çift kollu başlatıcı kullanmak amacıyla; termometre, kalsiyum klorür tüpü ile donatılmış üç ağızlı bir deney balonuna 4-(klormetil)-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (1gr, 0,0048 mol) bileşiğinin THF (tetrahidrofuran)'daki çözeltisine 0-5°C'de TEA ortamında damla damla klorasetil klorür (0.5 ml) ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü, THF evaporatörle uzaklaştırıldıktan sonra ürün etanol içinde kristallendirildi. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.2'de gösterildi.



Şekil 2.2. 4-(Klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat

2.5. 3-Metoksibenzil metakrilat monomerinin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

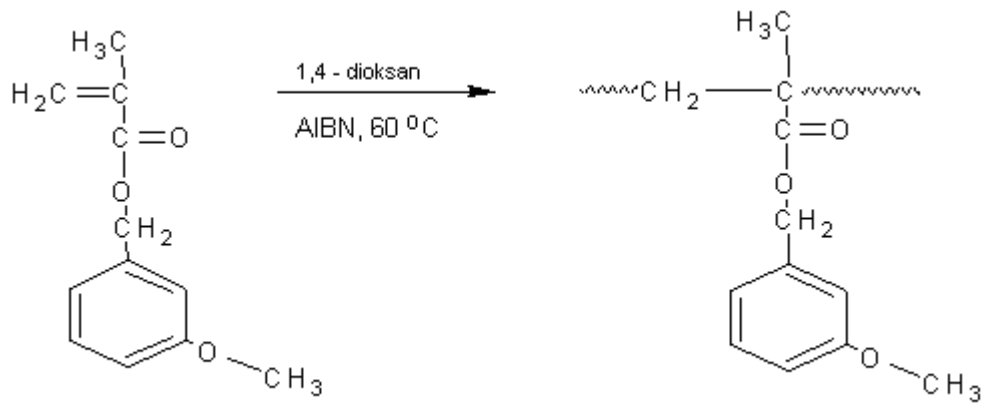
Bir polimerizasyon tüpüne başlatıcı olarak 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat (0,0080 gr, $2,8 \cdot 10^{-5}$ mol), katalist sistem olarak CuBr (0,0040 gr, $2,8 \cdot 10^{-5}$ mol), bipiridin (0,0314 gr, $8,4 \cdot 10^{-5}$ mol) konulduktan sonra karışıma 3 metoksi benzilmetakrilat monomeri (1,1567 gr ; $5,61 \cdot 10^{-3}$ mol) eklendi. Koyu kahve renge dönüşen karışım Argon gazından yaklaşık 10 dk. geçirildi. Tüpün ağzı sıkıca kapatılarak önceden 105°C 'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu. Karışım 24 saat sonra kıvamlı ve koyu renkli çözeltiye dönüştü. Karışım diklorometanda seyreltilerek n-hekzanda çöktürüldü. Çözüp çöktürme işlemi tekrarlandı. Hazırlanan polimer önce oda sıcaklığında sonra 40°C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Polimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.3'de gösterildi.



Şekil 2.3. ATRP ile lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın sentezi

2.6. 3-Metoksibenzil metakrilat monomerinin serbest radikal polimerizasyonu

Bir polimerizasyon tüpüne 0,6 gr 3-metoksibenzil metakrilat, monomerin ağırlıkça %1'i kadar AIBN (2,2'-azobisisobutironitril) konuldu. Karışım argon gazından yaklaşık 10 dk geçirildikten sonra ağzı sıkıca kapatıldı ve 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu. Polimerizasyon tamamlandıktan 24 saat sonra karışım diklormetanda seyreltilerek soğuk etanolde çöktürüldü. Polimerin safsızlıklardan iyice arındırılması için çöktürme işlemi bir kez daha tekrarlandı. Karışım süzüldü ve polimer 40°C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Polimer FT-IR, ¹H-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Polimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.4'de verildi.

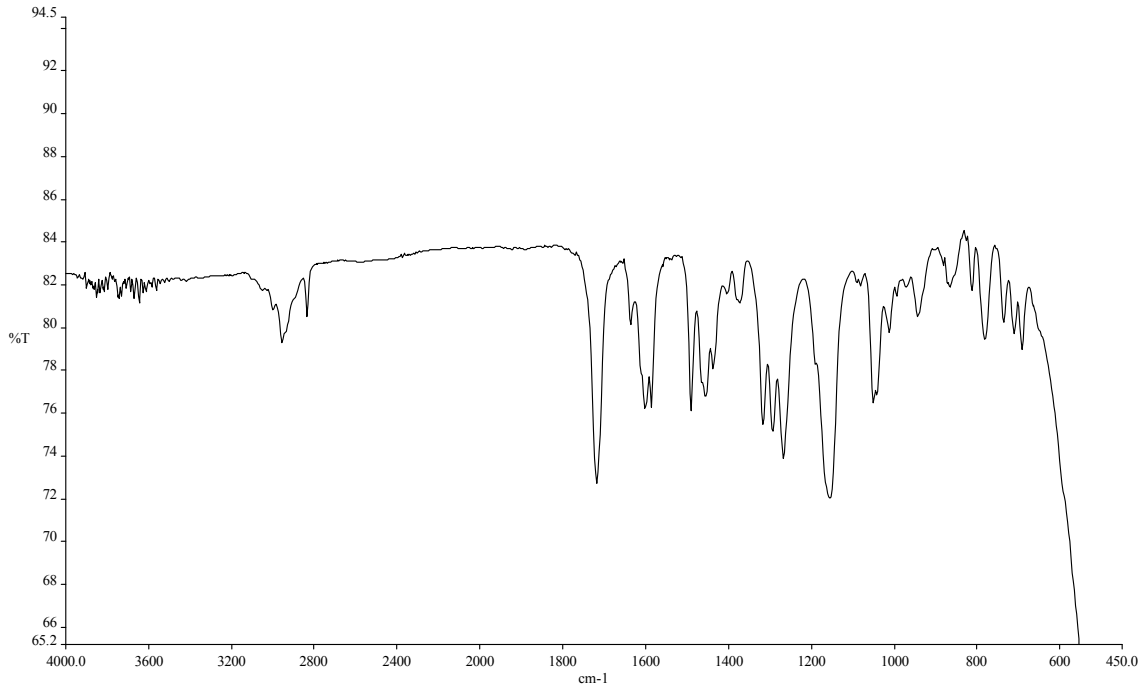


Şekil 2.4. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)’ın oluşum reaksiyonu

3. BULGULAR

3.1. Metoksibenzil metakrilat Monomerinin Karakterizasyonu:

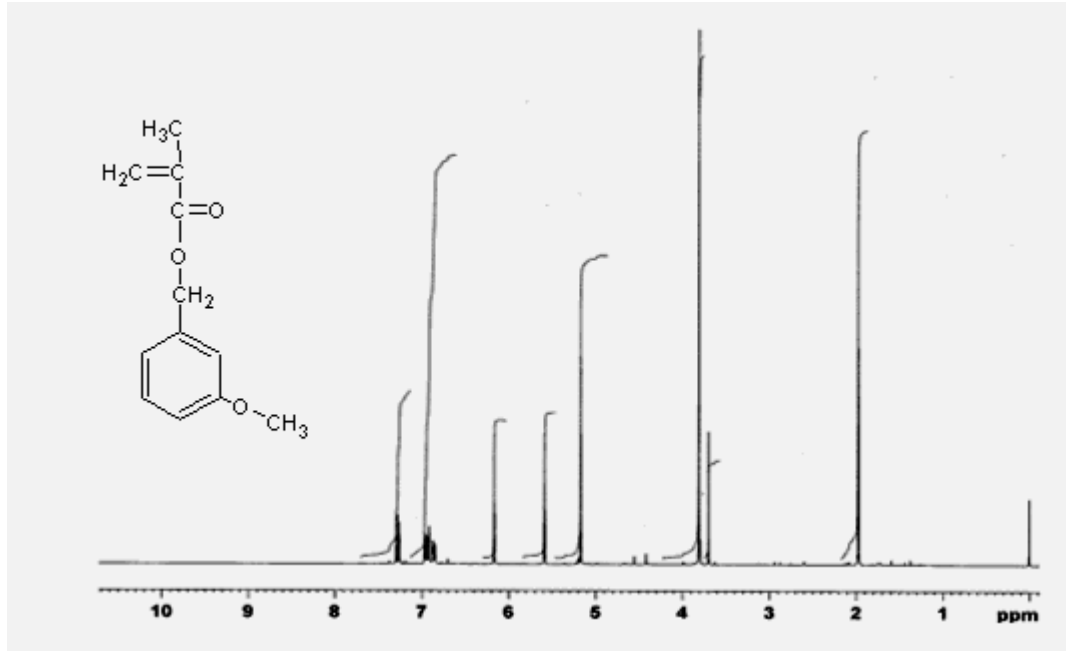
3-Metoksibenzil metakrilat monomerinin IR spektrumu Şekil 3.1., değerlendirmesi Tablo 3.1. ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.2. ve değerlendirmesi Tablo 3.2.'de verildi.



Şekil 3.1. 3-Metoksibenzil metakrilat monomerinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.1. 3-metoksibenzil metakrilat monomerinin IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000-3070	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2987-2870	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1719	-OC=O ester karbonili
1636	C=C gerilmesi (vinil grubu)
1602	Aromatik C=C gerilmesi
1156	C-O gerilmesi



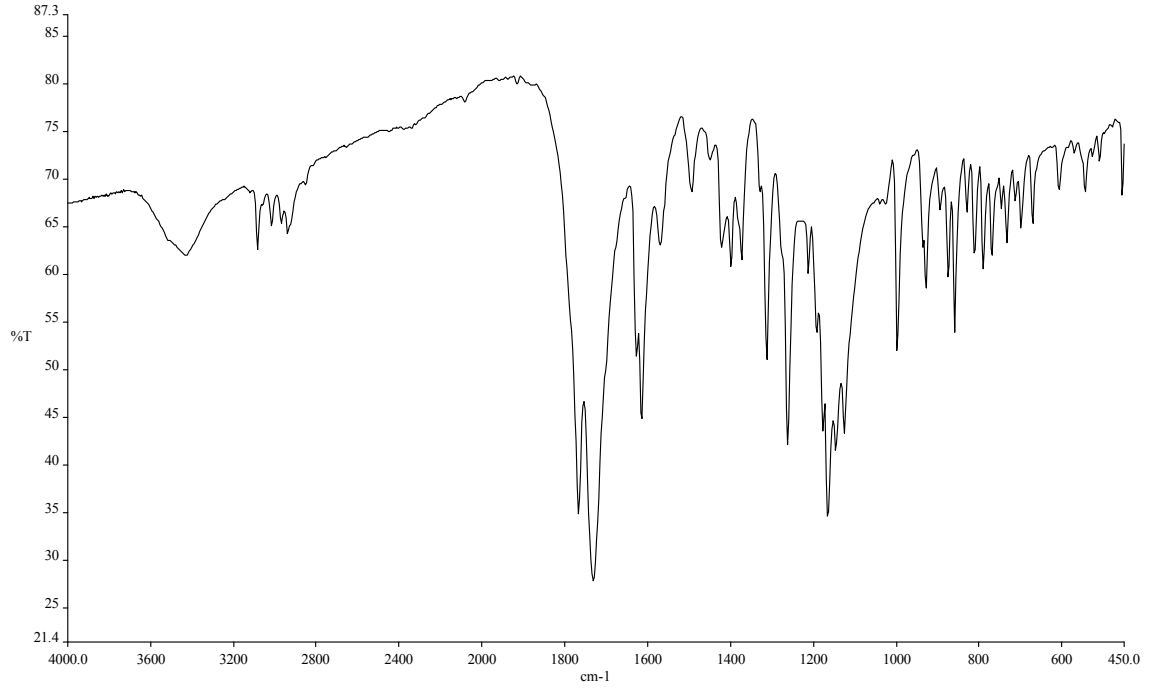
Şekil 3.2. 3-Metoksibenzil metakrilat 'ın ^1H -NMR Spektrumu (DMSO- d_6 400 MHz)

Tablo 3.2. 3-metoksibenzil metakrilat 'ın ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Bileşik	Kimyasal Kayma(ppm)	Sinyal Türü
3-MeBMA	1,97	CH_3
	3,83	OCH_3
	4,67	$\text{OCH}_2\text{-Ar}$
	5,17	$=\text{CH}_2$ ($\text{C}=\text{O}$ grubuna göre trans)
	5,59	$=\text{CH}_2$ ($\text{C}=\text{O}$ grubuna göre cis)

3.2. 4-(Klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın karakterizasyonu

4-(Klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın IR spektrumu Şekil 3.3.'de değerlendirmesi Tablo 3.3.'de verildi.



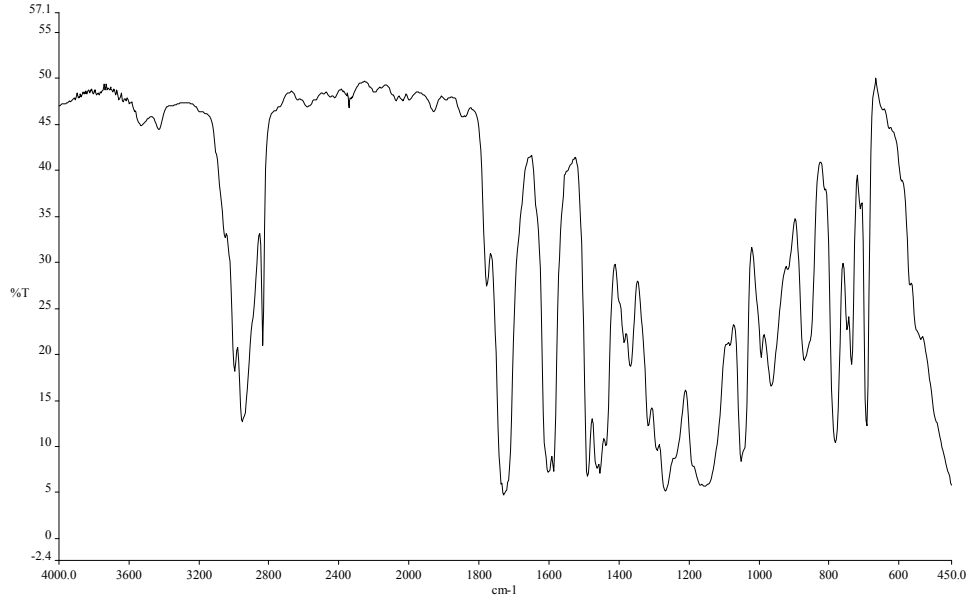
Şekil 3.3. 4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın FT-IR spektrumu

Tablo 3.3. 4-(Klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat'ın IR spektrumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3086-3010	Aromatik C-H gerilmesi
672	C-Cl gerilmesi
1615	Aromatik C=C gerilmesi
1640	Kumarin halkasındaki C=O gerilmesi
1768	-OC=O ester karbonili

3.3. ATRP metoduyla hazırlanan Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın Karakterizasyonu

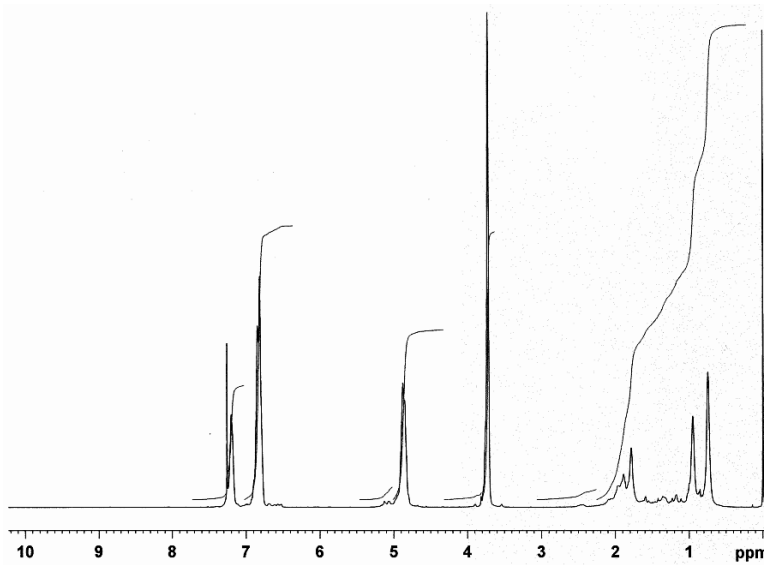
ATRP metoduyla sentezlenen lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın IR spektrumu Şekil 3.4. ve değerlendirilmesi Tablo 3.4.'de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.5. ve değerlendirilmesi Tablo 3.5.'de; ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.6. ve değerlendirilmesi Tablo 3.6.'da verildi.



Şekil 3.4. Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)’ın FT-IR spektrumu

Tablo 3.4 Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)’ ın IR spektrumu değerlendirmesi

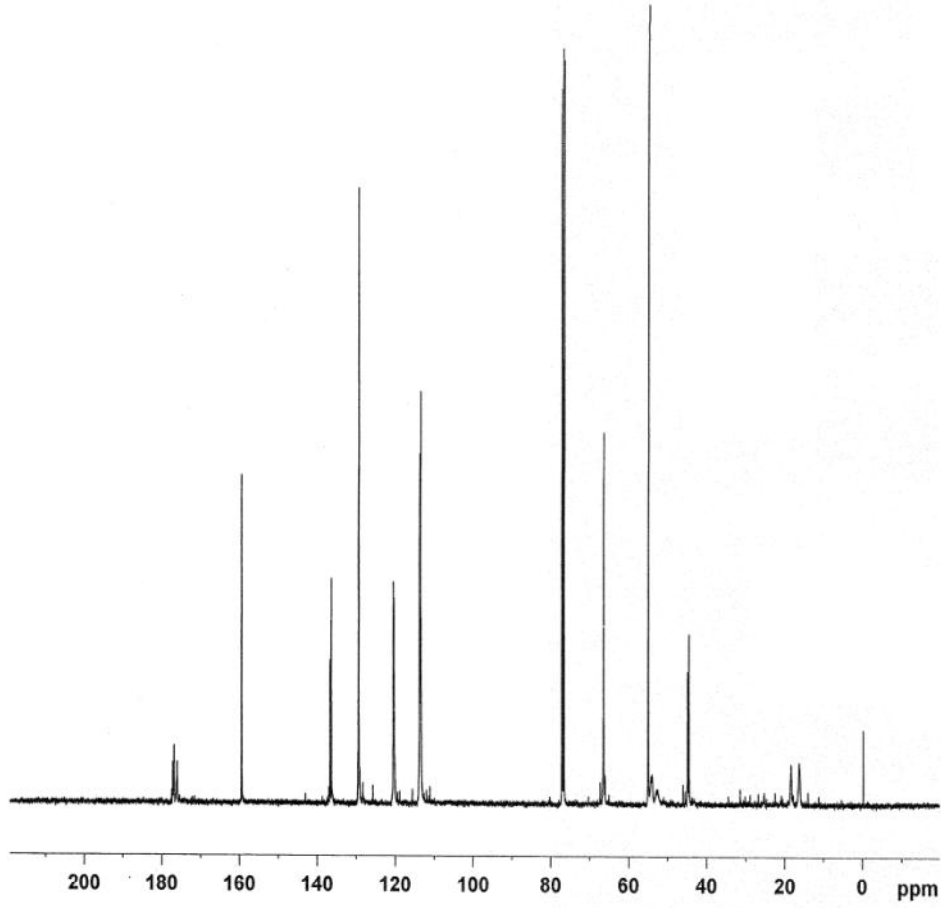
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2836-2998	Alifatik C-H gerilmesi
3010-3080	Aromatik C-H gerilmesi
1778	Zincir uçlarındaki lakton halkasının C=O gerilmesi (omuz olarak görüldü)
1602	Aromatik C=C gerilmesi



Şekil 3.5. Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)’ ın ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.5. Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹H-NMR değeriendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Poli(3-metoksibenzil metakrilat)	0,7-1,67	Ana zincirdeki CH ₃ protonları
	1,97-2,48	Ana zincirdeki CH ₂ protonları
	3,9	OCH ₃
	5,1	OCH ₂
	5,18	Lakton grubuna bağılı –OCH ₂ -Ar
	7,21	Halkadaki OCH ₃ 'e göre meta hidrojenleri
	6,58	Halka üzerindeki OCH ₃ 'e göre orto hidrojenleri



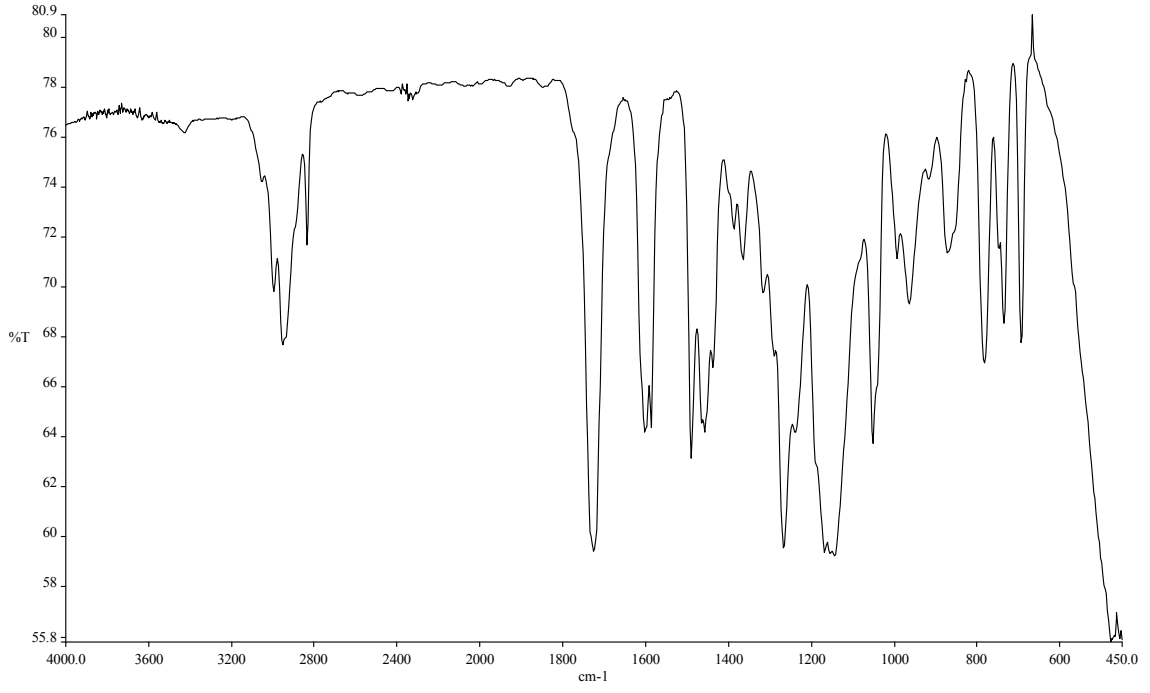
Şekil 3.6. Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)

Tablo 3.6. Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)’ ın ¹³C-NMR değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(3-MeBMA)	16,18	Ana zincirdeki CH ₃
	44.5	Ana zincirdeki CH ₂
	54,9	OCH ₃
	66,0	OCH ₂
	113,4	Aromatik halkadaki OCH ₃ ’ göre orto karbonları
	120.2	Aromatik halkadaki OCH ₃ ’ göre para karbonları
	125.7	Aromatik halkadaki OCH ₃ ’ göre meta karbonları
	137	İpso karbonu (-CH ₂ - ‘nin bağlandığı karbon)
	159,4	İpso karbonu (-OCH ₃ - ‘nin bağlandığı karbon)
	168	Lakton halkasındaki C=O
	177,4	Ester C=O

3.4. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)’ ın Serbest Radikal Polimerizasyonu :

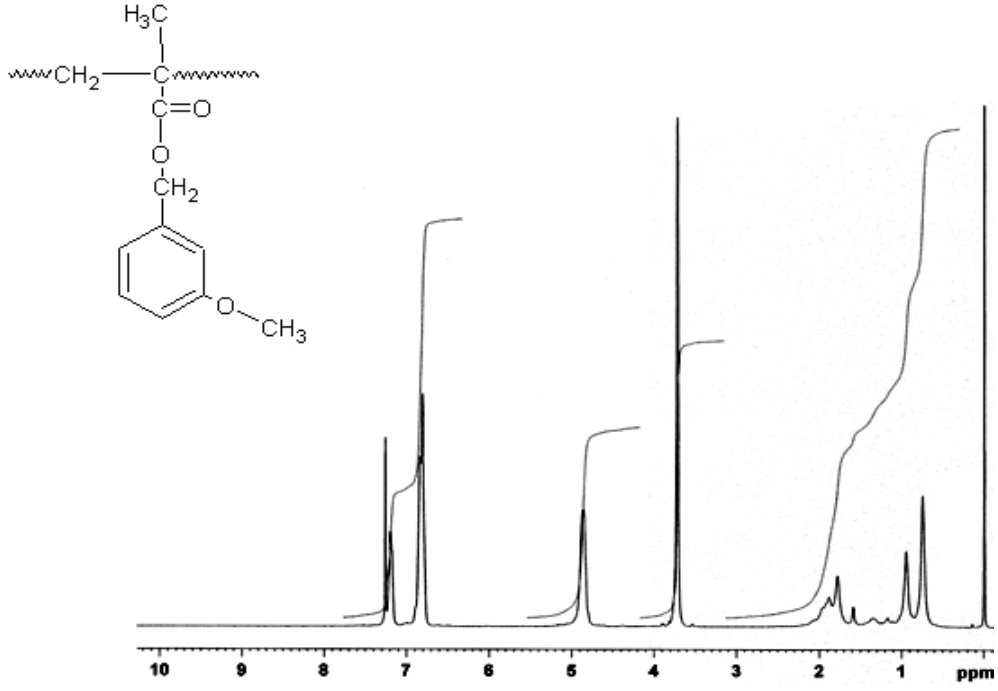
Serbest radikalik polimerizasyonla elde edilen poli(3-metoksibenzil metakrilat)’ın IR spektrumu Şekil 3.7. ve değerlendirmesi Tablo 3.7.’de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.8. ve değerlendirmesi Tablo 3.8.’de; ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.9. ve değerlendirmesi Tablo 3.9.’da verildi.



Şekil 3.7. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın FT-IR spektrumu

Tablo 3.7. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın IR spektrumu değeri

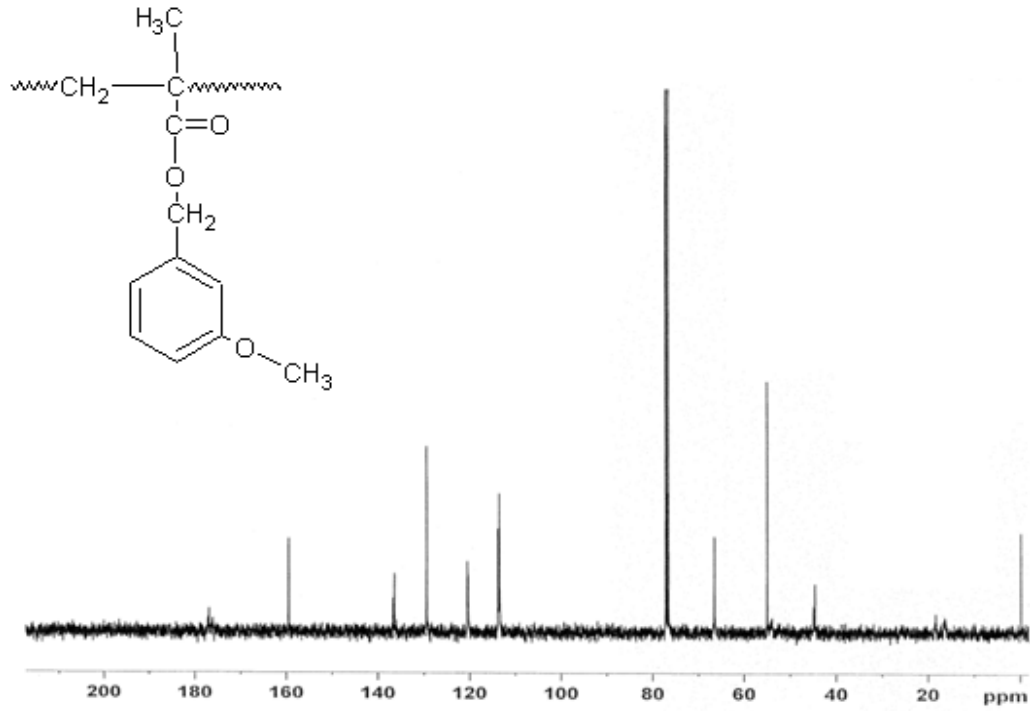
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2835-2954	Alifatik C-H gerilmesi
1725	-OC=O ester karbonili
1602	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1267	C-O-C asimetrik gerilme
1144	C-O-C simetrik gerilme



Şekil 3.8. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.8. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹H-NMR değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(3-MeBMA)	0,7-1,67	Ana zincirdeki CH ₃ protonları
	1,97-2,48	Ana zincirdeki CH ₂ protonları
	3,9	OCH ₃
	5,1	OCH ₂
	7,21	Halkadaki OCH ₃ 'e göre meta hidrojenleri
	6,58	Halka üzerindeki OCH ₃ 'e göre orto hidrojenleri



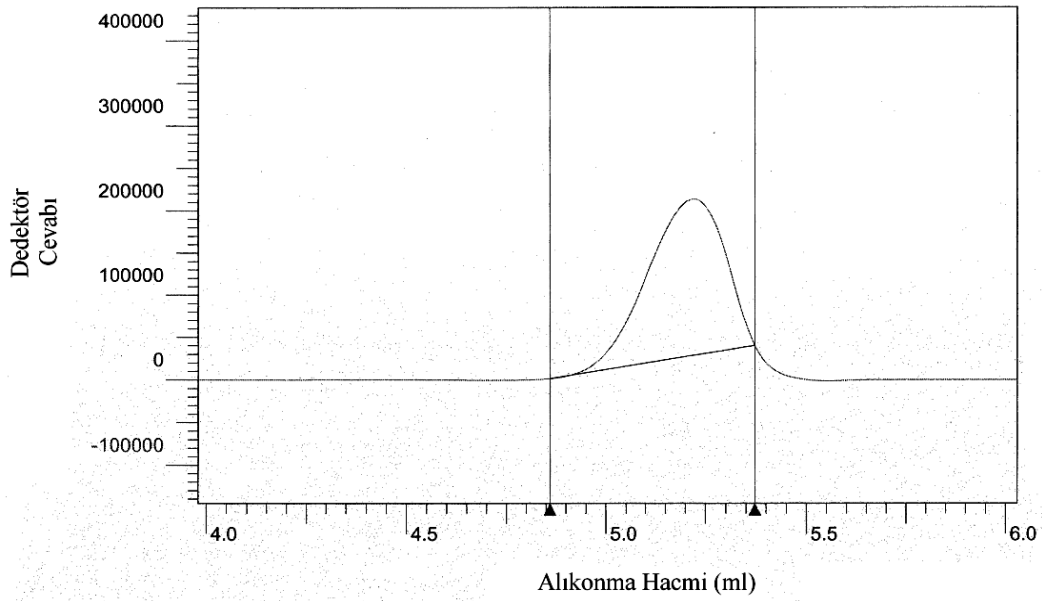
Şekil 3.9. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹³C-NMR Spektrumu (Çözücü: CDCl₃, 400 MHz)

Tablo 3.9. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)' ın ¹³C-NMR değerlendirmesi

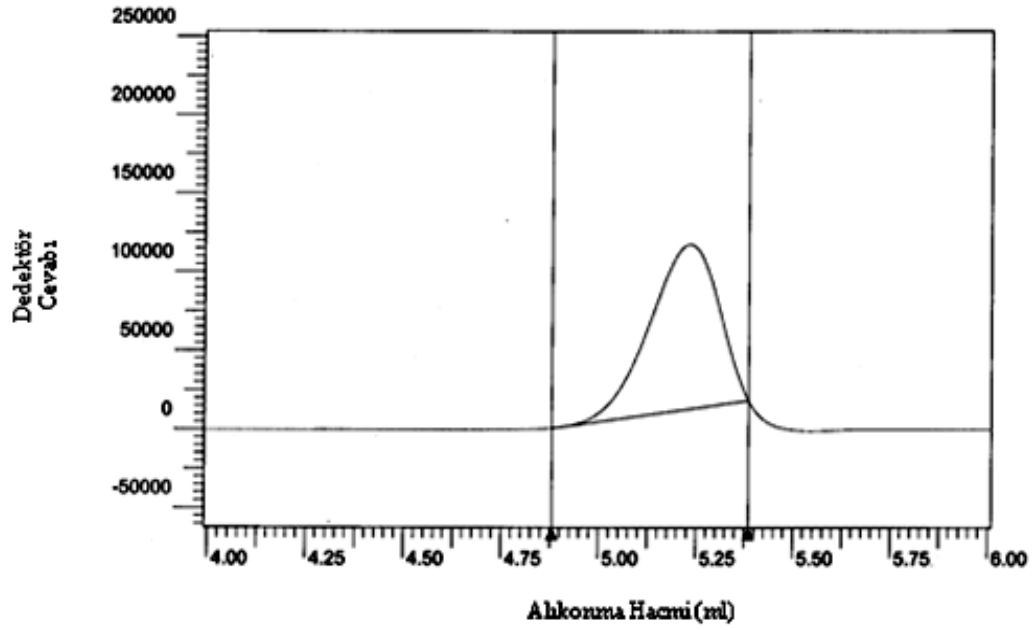
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(3-MeBMA)	17-18	Ana zincirdeki CH ₃
	44.5	Ana zincirdeki CH ₂
	54,9	OCH ₃
	66,0	OCH ₂
	113,4	Aromatik halkadaki OCH ₃ ' göre orto karbonları
	120.2	Aromatik halkadaki OCH ₃ ' göre para karbonları
	125.7	Aromatik halkadaki OCH ₃ ' göre meta karbonları
	137	İpso karbonu (-CH ₂ - 'nin bağlandığı karbon)
	159,4	İpso karbonu (-OCH ₃ 'nin bağlandığı karbon)
	177,4	Ester C=O

3.5. Polimerlerin GPC Ölçümleri

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C’de refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak 1 mL/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. ATRP yoluyla hazırlanan poli(3-metoksibenzil metakrilat) ile 360°C’ye kadar ısıtılan polimerlerin GPC eğrileri Şekil 3.10 ve 3.11 de sonuçları da Tablo 3.10 da verildi.



Şekil 3.10. Poli(3-MEBMA) (ATRP yoluyla hazırlanan)



Şekil 3.11. 360 °C'ye kadar ısıtılan poli(3-MEBMA) (ATRP yoluyla hazırlanan) polimerinin artık kısmının GPC eğrisi

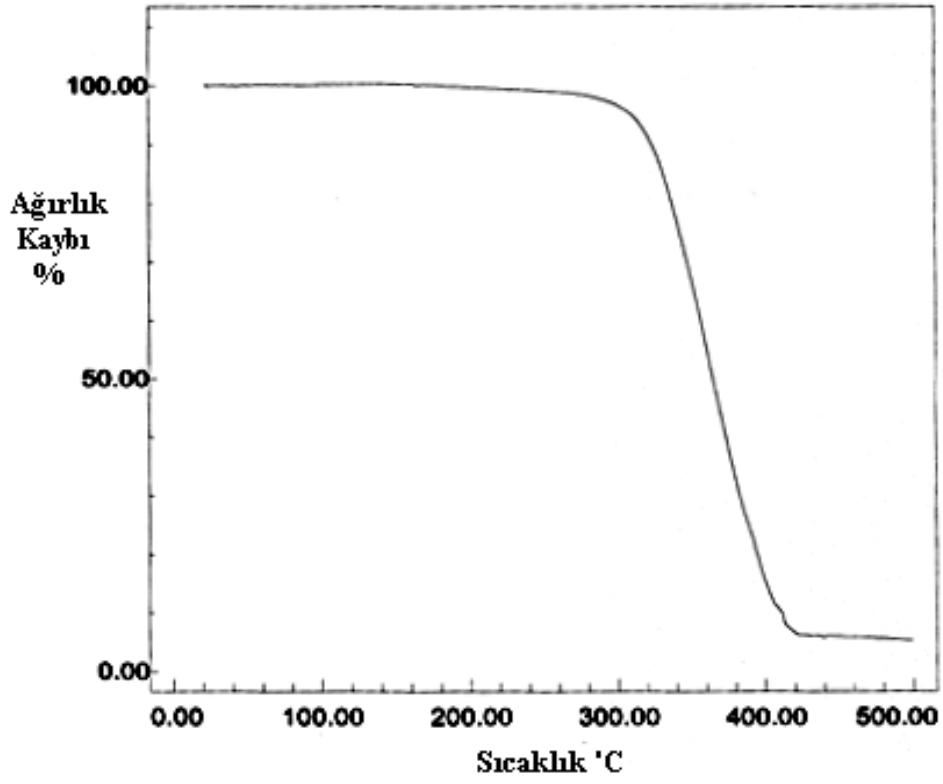
Tablo 3.10. Poli(3-MEBMA) (ATRP yoluyla hazırlanan) polimerin GPC verileri

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
Poli(3-MEBMA) (ATRP yoluyla hazırlanan)	4.6058	5.3926	6.4090	5.3926	1.17
*Poli(3-MEBMA) (ATRP yoluyla hazırlanan)	4.2486	4.9053	5.7564	4.9053	1.15

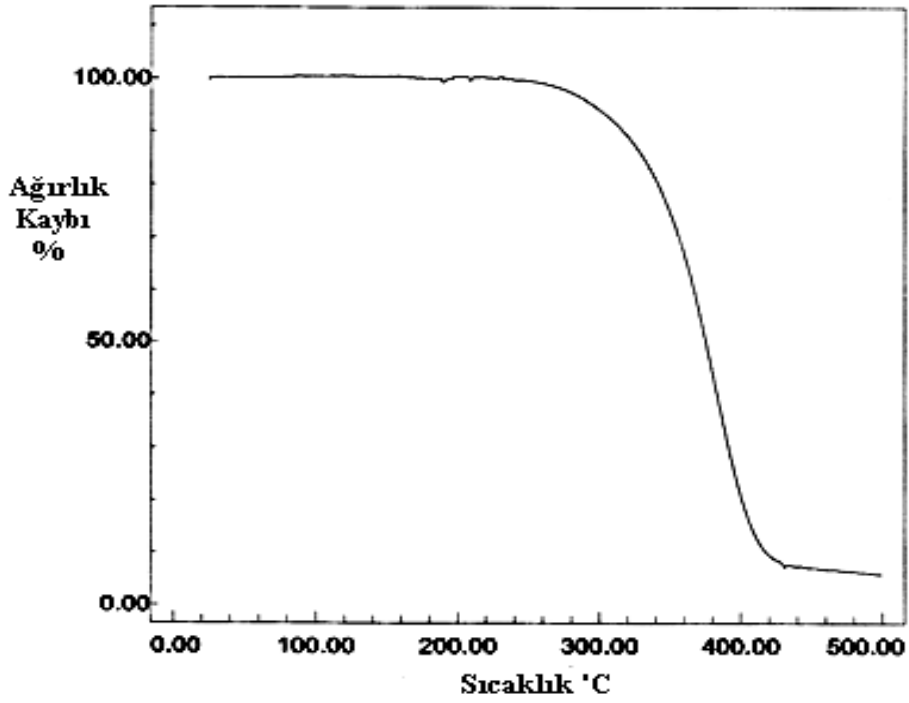
* 360 °C'ye kadar ısıtılan poli(3-MEBMA)'ın GPC eğrisi

3.6. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın camsı geçiş sıcaklığı DSC termogramından belirlendi. Polimerlerin termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki örnekler azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrisi, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın DSC sonucu ve polimerlerin TGA sonuçları Tablo 3.11.'da, eğrileri ise Şekil 3.12. Şekil 3.13. ve 3.14.'te verildi.



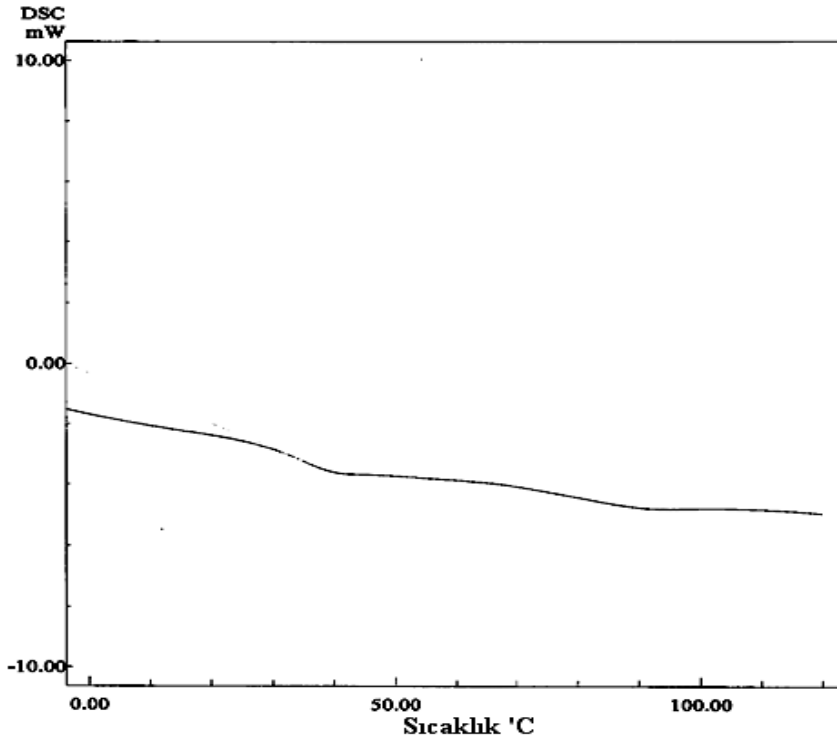
Şekil 3.12. Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın TGA eğrisi (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)



Şekil 3.13. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın TGA eğrisi (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)

Tablo 3.11. Polimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T % 50 (°C)	350 °C’de % Ağırlık kaybı	500°C’deki % Artık
Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)	80	280	420	365	70	5
Poli(3-metoksibenzil metakrilat)	-	245	430	379	74	6

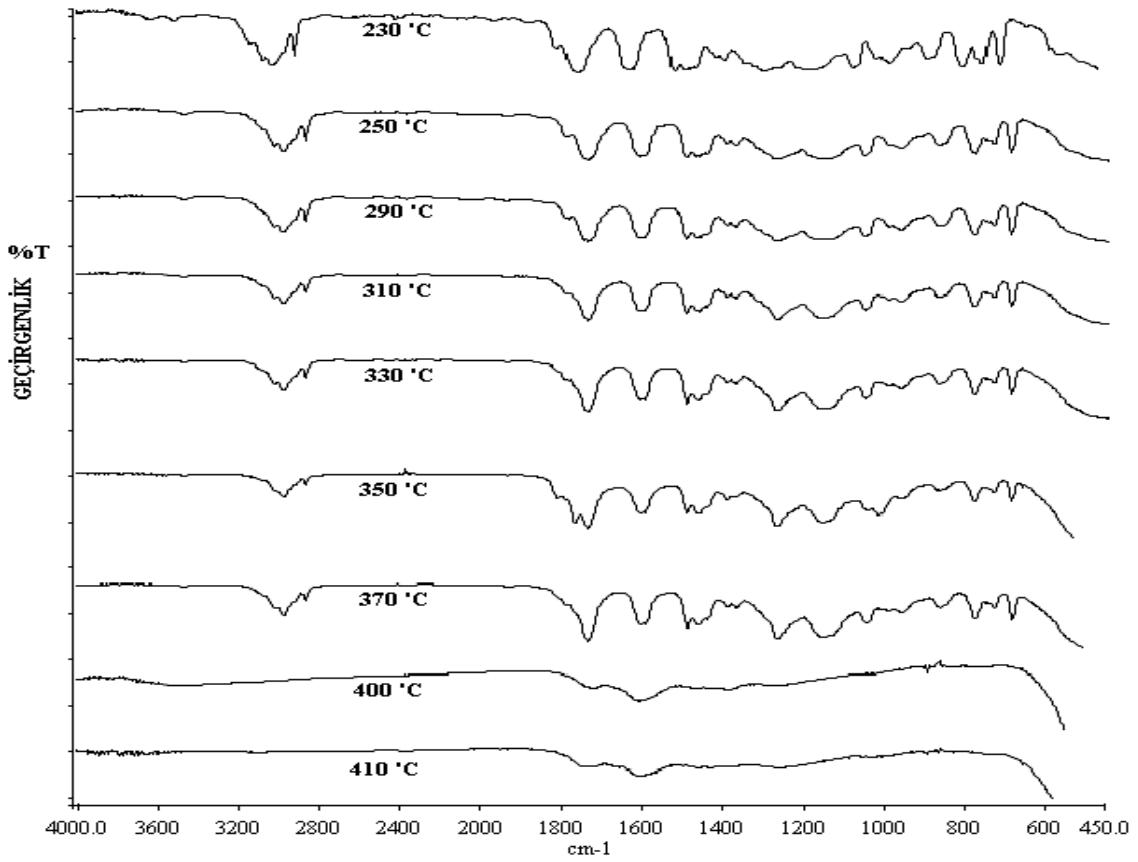
**Şekil 3.14.** ATRP yoluyla hazırlanan lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)’ın DSC eğrisi

3.7. Polimerlerin Termal Degradasyonuna yönelik çalışmalar

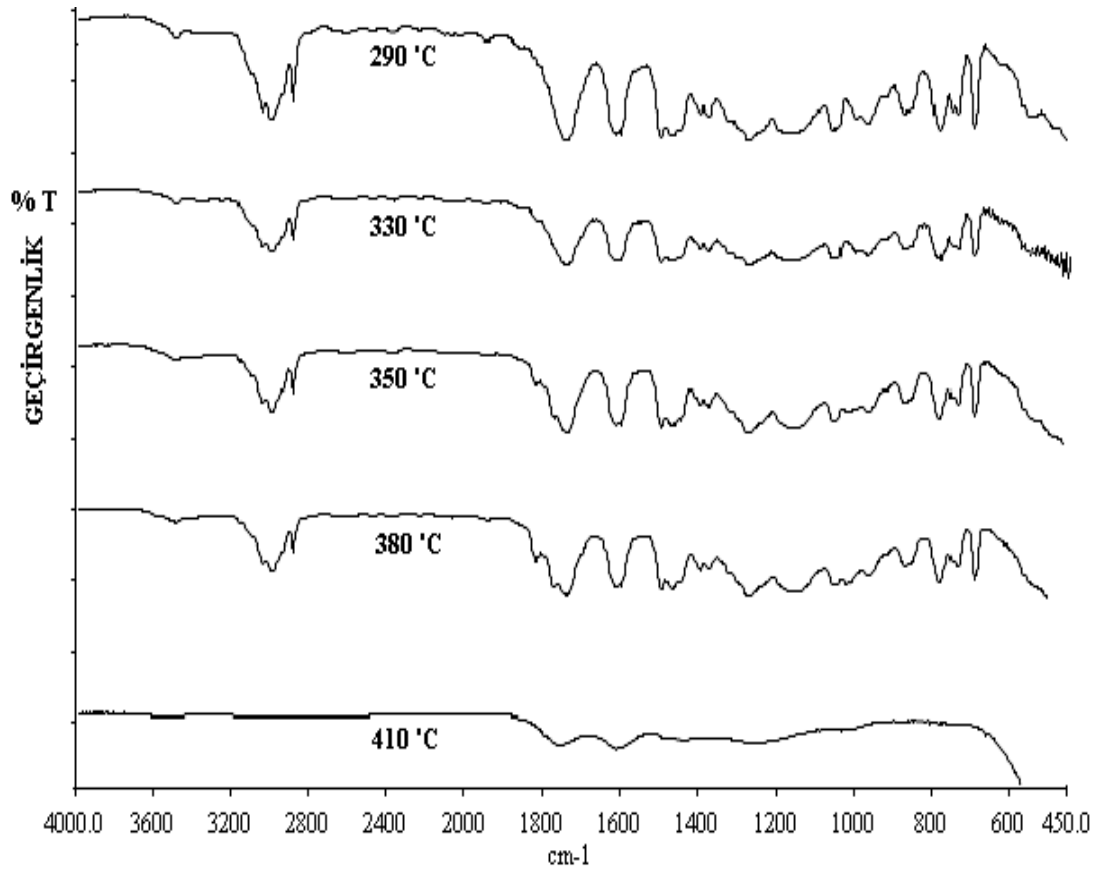
Polimerlerin termal degradasyonu programlanabilir bir fırın, özel bir cam sistem ve vakum pompasından oluşan bir düzenek yardımıyla yapıldı. Bu düzenerle istenilen sıcaklığa kadar ısıtılan polimerin bozunmasıyla oluşan degradasyon ürünleri halka fraksiyonu (CRF, Cold Ring Fraction) ve -196°C ’de tutulan fraksiyonlardır.

3.8. Polimerlerin degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler

Polimerlerin termal degradasyonu programlanabilir bir fırında özel cam bir malzeme yardımıyla yapıldı. Bu düzenekte SRP ile hazırlanan poli(3-metoksibenzil metakrilat) 290-330-350-380-410°C'ye kadar kısmi olarak ısıtıldı. ATRP ile hazırlanan lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat) ise 230-250-290-310-330-350-370-400-410°C'ye kadar kısmi olarak ısıtıldı. Polimerlerin bozulmasıyla oluşan degradasyon ürünlerinin IR spektrumları Şekil 3.15. ve 3.16.'da gösterildi.



Şekil 3.15. Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyonu ile kaydedilen IR spektrumları

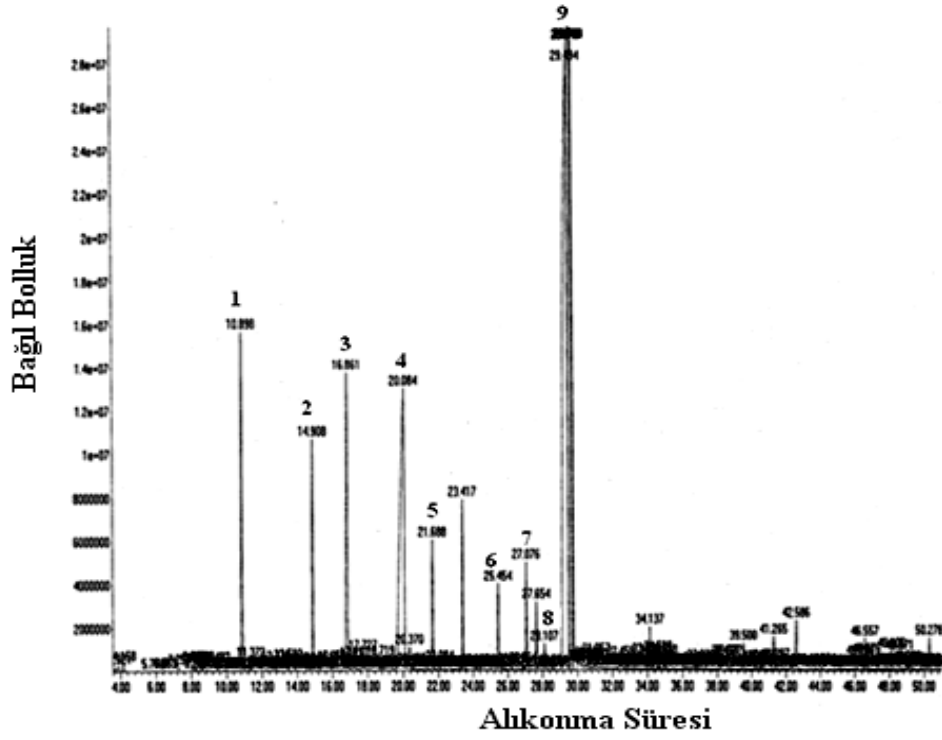


Şekil 3.16. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyonu ile kaydedilen IR spektrumları

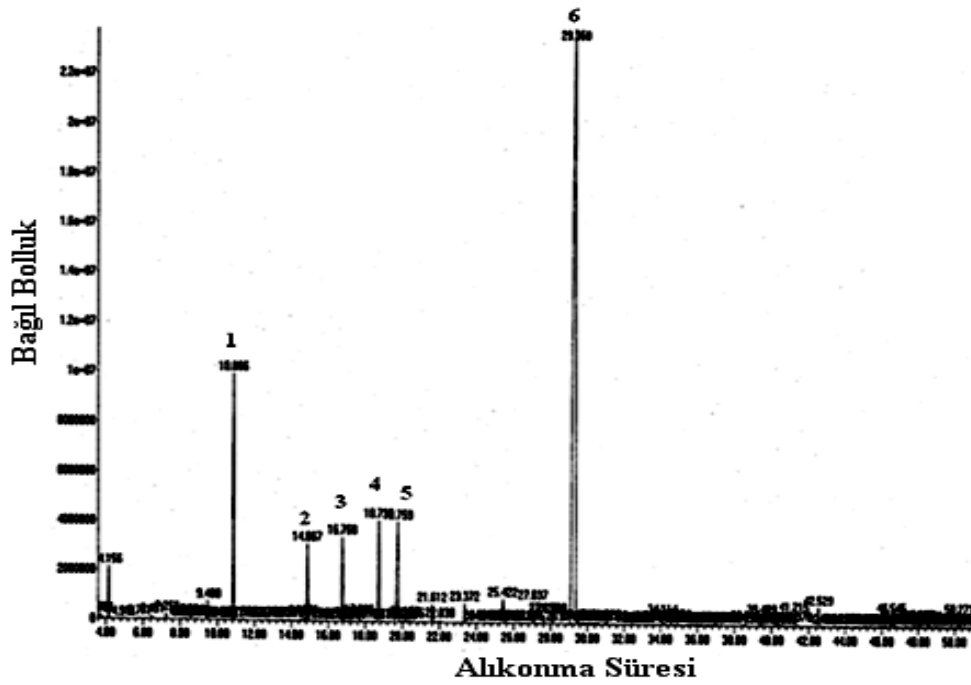
3.9. Polimerlerin Degradasyonu ile Ürün Belirleme Analizleri

3.9.1. Polimerlerin GC-MS ile Ürün Analizi

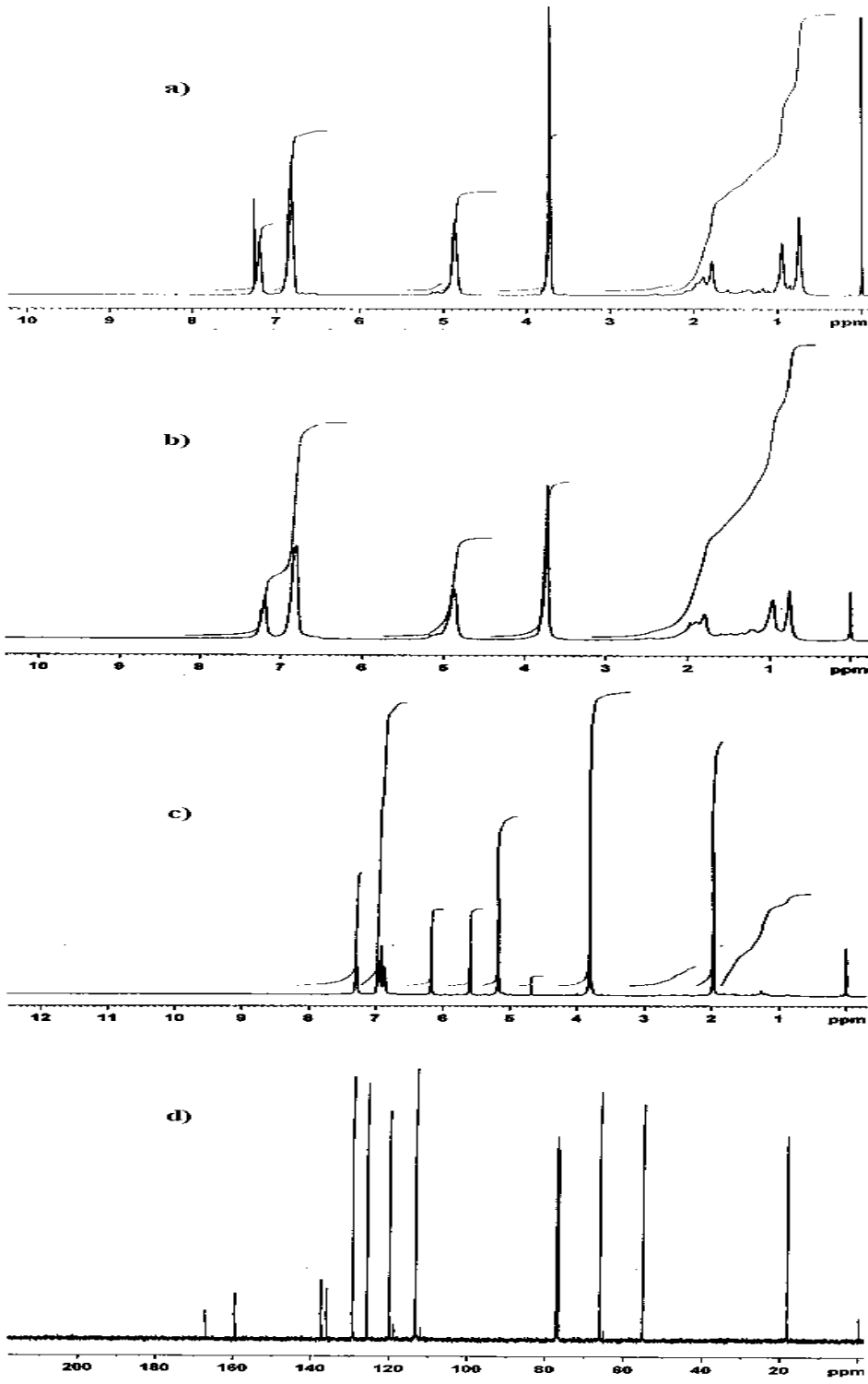
ATRP ve serbest radikal yolla hazırlanan polimerlerin, oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtılarak elde edilen ürünleri, Cold Ring Fraction (=Soğuk halka fraksiyonu) halinde GC-MS birleşik sistemiyle araştırıldı. Halka fraksiyonunun gaz kromatogramları Şekil 3.17. ve Şekil 3.18.'de verildi. CRF'deki degradasyon ürünleri Tablo 3.12. ve Tablo 3.13.'de verildi.



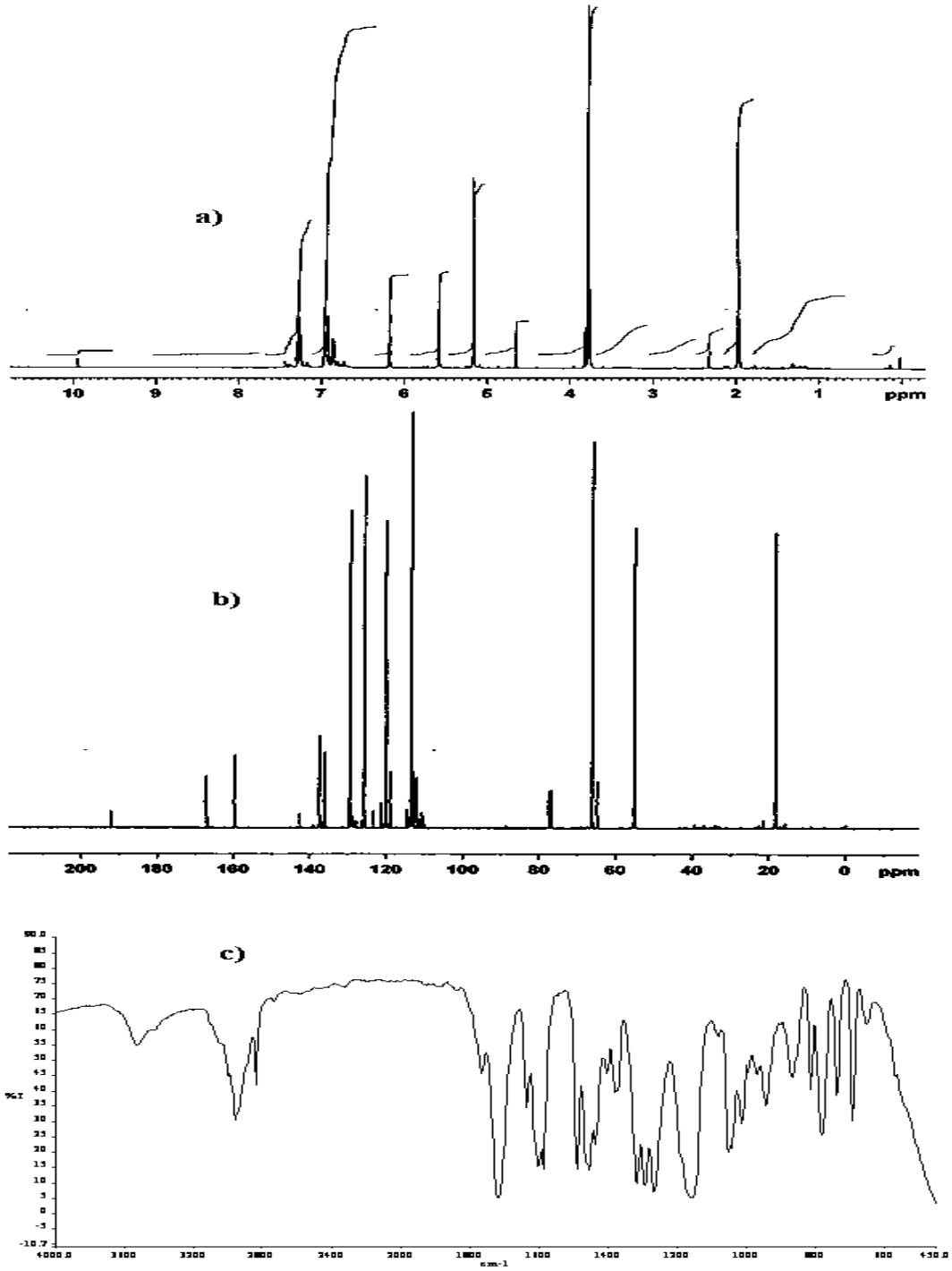
Şekil 3.17. Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyon ürünlerinin (CRF) Gaz Kromatogramı



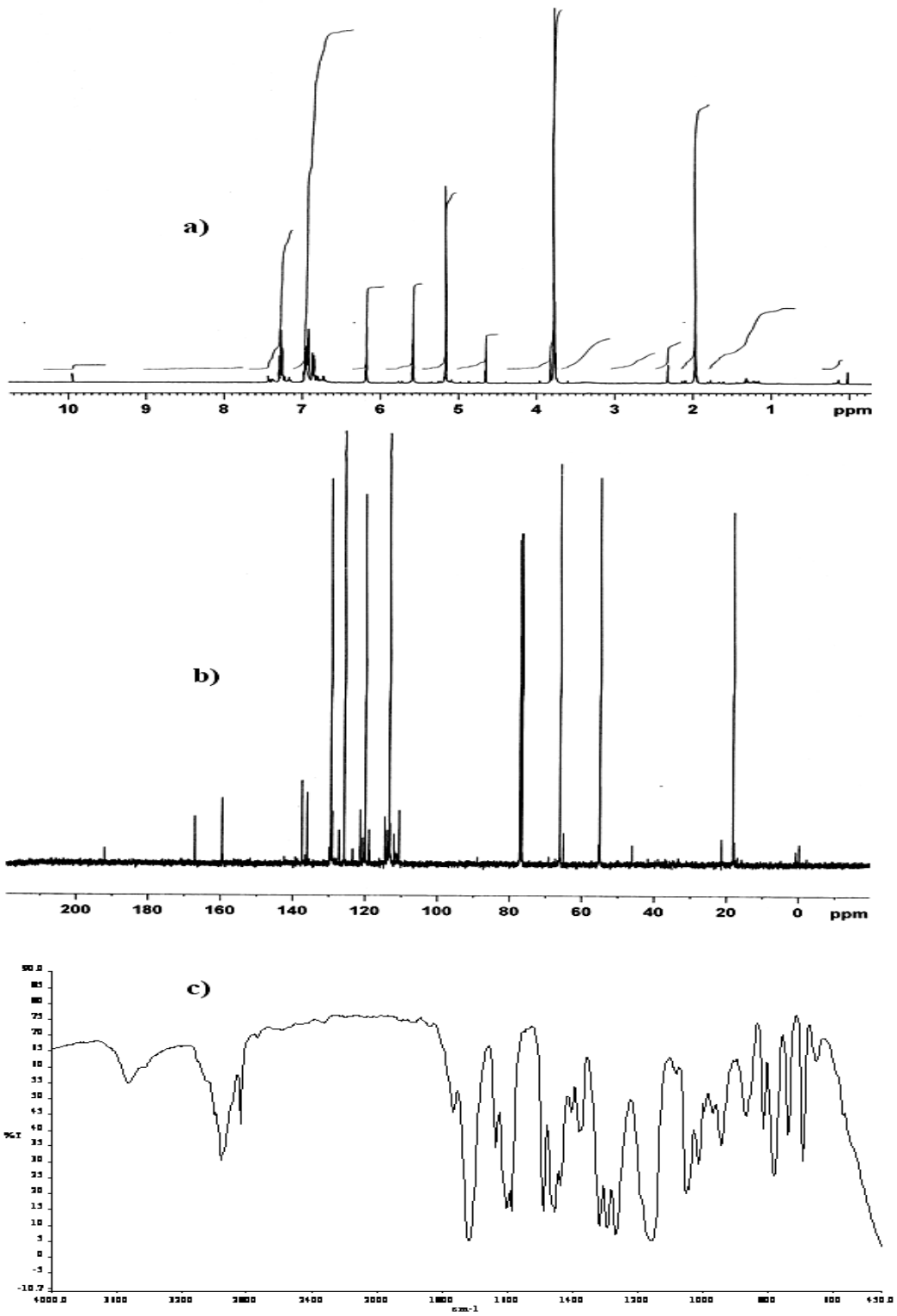
Şekil 3.18. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyon ürünlerinin (CRF) Gaz Kromatogramı



Şekil 3.19. a) Isıtılmamış P(3-MeBMA), b) 360°C'ye kadar ısıtılan P(3-MeBMA)'nın artık kısmı, c) 360°C'ye kadar ısıtılan P(3-MeBMA)'nın ¹H-NMR spektrumu, d) 360°C'ye kadar ısıtılan P(3-MeBMA)'nın ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 3.20. ATRP yoluyla hazırlanan P(3- MeBMA)'nın degradasyonu CRF'nin, a) ^1H -NMR spektrumu
b) ^{13}C -NMR spektrumu c) FT-IR spektrumu



Şekil 3.21. ATRP yoluyla hazırlanan P(3-MeBMA)'nın degradasyonu ile -196 °C de tutulan fraksiyonun a) ^1H -NMR spektrumu b) ^{13}C -NMR spektrumu c) FT-IR spektrumu

Tablo 3.12. Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyonu CRF'de tutulan ürünler

No	%	Önerilen Yapı	MS'deki Yüksek m/e değerleri
1	8,22	C_6H_5COOH	122(M+), 107, 91, 77, 65, 51
2	2,3	$CH_3OC_6H_4COOH$	154(M+2), 134(bp), 119, 104, 91, 78, 65, 51
3	2,65	$CH_3OC_6H_4CHO$	136(M+, bp), 107, 92, 77, 65, 51
4	3,8	Bilinmiyor	
5	6,0	$CH_3OC_6H_4CH_2OH$	138(M+), 121, 109, 94, 77, 65, 51
6	63,0	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2C_6H_4(OCH_3)$	206(M+, bp), 188, 161, 137, 122, 109, 91, 69, 51

Tablo 3.13. Lakton Uçlu Poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın degradasyonu CRF'de tutulan ürünler

No	%	Önerilen Yapı	MS'deki Yüksek m/e değerleri
1	4,06	C_6H_5COOH	122(M+, bp), 107, 91, 77, 65, 51
2	2,40	$CH_3OC_6H_4COOH$	154(M+2), 134(bp), 119, 104, 91, 78, 65, 51
3	4,50	$CH_3OC_6H_4CHO$	136(M+), 107, 92, 77, 65, 51
4	12,6	$CH_3OC_6H_4CH_2OH$	138(M+), 121, 109, 94, 77, 65, 51
5	1,53	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2C_6H_5$	176(M+), 158, 131, 107, 91(bp), 69, 51
6	1,10	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2C_6H_4(OCH_3)$	248(M+), 156, 121(bp), 91, 78, 65, 51
7	1,10	$CH_3CH_2COOCH_2C_6H_4CCH_3$	194(M+), 138(bp), 121, 91, 57
8	3,40	$CH_3C(CH_3)COOCH_2C_6H_4(OCH_3)$	208(M+), 138(bp), 121, 91, 71, 51
9	58,0	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2C_6H_4(OCH_3)$	206(M+, bp), 188, 161, 137, 122, 109, 91, 69, 51

4.TARTIŞMA

Bu çalışmada, 3-metoksibenzil klorür ve sodyum metakrilatın tepkimesinden 3-metoksibenzil metakrilat (MeBMA) monomeri elde edildi. Hazırlanan MeBMA'nın IR spektrumunda (Şekil 3.1) 2870 ile 2987 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilmesi, 1719 cm^{-1} – OC=O ester karbonili, 1636 cm^{-1} -C=C- gerilmesi ve 1602 cm^{-1} deki aromatik -C=C- gerilmesi en belirgin bandlardandır. MeBMA'nın ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.2.) 1.97 ppm'deki sinyal –CH₃ protonlarını, 3.83 ppm deki sinyal –OCH₃ protonlarını, 4.67 ppm'deki sinyal –CH₂OC=O protonlarını, 5.17 ile 5.59 ppm'deki protonlar sırasıyla CH₂=C (C=O'e göre trans hidrojen) hidrojenini ve CH₂=C (C=O'e göre cis hidrojen) hidrojenini karakterize etmektedir. 6.86 ppm civarlarındaki sinyaller aromatik halkadaki CH₃O grubuna göre orto ve para hidrojenlerini, 7.2 ppm'deki sinyaller CH₃O- grubuna göre meta hidrojenlerini temsil etmektedir. ATRP'de kullanmak için sentezlenen çift kollu başlatıcının (4-(klormetil)-2-okso-2H-kromen-7-il klorasetat) IR spektrumunda (Şekil 3.3) 3086 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 672 cm^{-1} 'de C-Cl gerilmesi, 1640 cm^{-1} 'de kumarin halkasındaki C=O gerilmesi, 1768 cm^{-1} -OC=O ester karbonili gerilmesini karakterize etmektedir. Serbest radikalik yolla sentezlenen poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın IR spektrumunda (Şekil 3.7) 2835-2954 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1725 cm^{-1} -OC=O ester karbonili, 1694 cm^{-1} -C=O gerilmesi (keton C=O) ve 1602 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait C=C gerilmesi en karakteristik bandlardır. Monomerin IR spektrumundaki 1636 cm^{-1} -C=C- gerilmesi, poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın IR spektrumunda görülmemektedir. Bu değişimler monomerin polimere dönüştüğünü gösteren önemli kanıtlardır.

ATRP metoduyla sentezlenen lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın IR spektrumunda (Şekil 3.4) 2836-2998 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 3010-3080 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 1728 cm^{-1} 'de -OC=O ester karbonili, 1778 cm^{-1} 'de zincir uçlarındaki lakton halkasının C=O gerilmesi ve 1602 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait C=C gerilmesi en karakteristik bandlarıdır. Lakton uçlu poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.5.) 0.7-1.67 ppm'deki sinyaller ana zincirdeki CH₃ protonları, 1.97-2.48 ppm'deki sinyaller ana zincirdeki -CH₂- protonlarını, 3.74 ppm'deki sinyal -OCH₃ protonlarını, 5.08 ppm'deki sinyaller ester oksijenine bitişik CH₂ protonlarını, 5.17 pm deki sinyaller dezincir uçlarındaki lakton halkası üzerindeki benzil grubunun CH₂ protonlarını, 6.70 ppm'deki sinyal aromatik protonlar (metoksi grubuna

göre –orto ve para protonları) ve 7.2 ppm'deki sinyal aromatik protonlarını (metoksi grubuna göre meta protonları (1H)) karakterize etmektedir. Lakton uçlu poli(3-metoksi benzil metakrilat)'ın ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.6) 16.18 ppm'deki sinyal $-\text{CH}_3$ karbonuna, 44.5 ppm'deki sinyal ana zincirdeki CH_2 karbonuna, 54,9 ppm'deki sinyal kuvarternar karbon atomuna, 66 ppm'deki sinyal estere bitişik CH_2 karbonuna, 113.4 ppm'deki sinyal aromatik halkaya bağlı CH_3O grubuna göre orto karbonlarına, 120.2 ppm'deki sinyal aromatik halkaya bağlı CH_3O grubuna göre para karbonlarına, 127 ppm'deki sinyal keton karbonilinin ipso karbonuna, 129 ppm'deki sinyal keton $\text{C}=\text{O}$ 'ine göre orto karbonuna, 125.7 ppm'deki sinyal $\text{CH}_3\text{O}-$ grubuna göre meta karbonunu göstermektedir. 159 ppm'deki sinyal aromatik halkaya bağlı $\text{CH}_3\text{O}-$ grubunun takılı olduğu ipso karbonuna, 176 ppm'deki sinyal ester $\text{C}=\text{O}$ ine aittir. Serbest radikalik yolla hazırlanan poli(3-metoksibenzil metakrilat)'ın FT-IR (Şekil 3.7.), ^1H -NMR (Şekil 3.8.) ve ^{13}C -NMR spektrumları (Şekil 3.9) polimerin yapısını desteklemektedir.

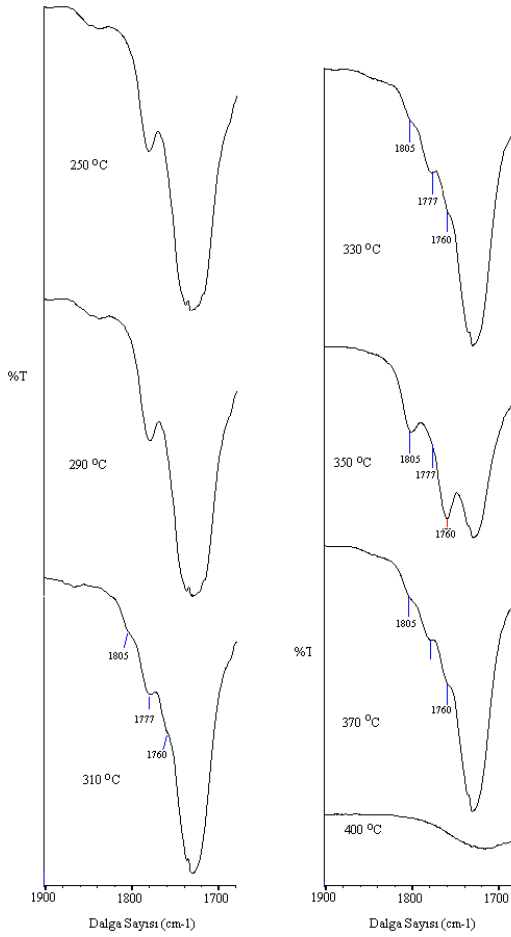
Polimerlerin ortalama molekül ağırlık dağılımları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçüldü. ATRP metoduyla sentezlenen lakton uçlu poli(3-MeBMA)'nın GPC eğrisi Şekil.3.10'da gösterildi. GPC eğrisinden sayıca ortalama molekül ağırlığı 4600 gr/mol, polidispersitesi 1.17 belirlendi. Aynı polimer 360°C ye kadar ısıtıldığında kalan artıktaki sararma gözlenirken tetrahidrofuranda da çözündüğü görüldü. Artık polimerin GPC ölçümü de yapıldı (Şekil 3.11). Sayıca ortalama molekül ağırlığı 4600 gr/mol den 4200 gr/mol'e değişirken heterojenlik indisi 1.15 olarak ölçüldü. Bu olay polimer zincir uzunluklarının biraz daha birbirlerine yaklaştığı anlamındadır.

ATRP yoluyla hazırlanan poli(3-MeBMA)'nın camsı geçiş sıcaklığı DSC ile ölçüldü. Poli(3-MeBMA)'nın T_g 'si 80°C olarak belirlendi (Şekil 3.14.). Başka bir çalışmada polibenzilmetakrilat, poli(BMA)'ın camsı geçiş sıcaklığı 54°C olarak ölçülmüştür [42]. Poli(3-MeBMA), poli(BMA)'a göre 26°C sıcaklık artışı göstermesi aromatik halka üzerindeki meta pozisyonlu $\text{CH}_3\text{O}-$ grubunun varlığı ve ana zincirin her iki ucunda lakton gruplarından dolayı polimerde serbest hacmin azalmasına neden olmuştur.

Hem ATRP hem de serbest radikalik yolla hazırlanan poli(3-MeBMA)'nın termogravimetrik ölçümleri TGA ile ölçüldü. Polimerlerin termal bozunma davranışları TG eğrileri kullanılarak karşılaştırmalı olarak verildi. Termogramlar Şekil 3.12 ve 13 te gösterildi. Şekil.3.12'de gösterilen lakton uçlu poli(3-MeBMA)'ın TGA eğrisinde, polimer 280 °C de bozunmaya başlıyor ve 420°C'ye kadar devam ettiği görüldü. Toplamda %95 ağırlık kaybını gösteren polimer tek kademeli olarak bozunmaktadır. Radikalik yolla sentezlenen

polimer de 260°C civarlarında bozunmaya başlamaktadır. Toplam kütle kaybı ve tek kademeli bozunma açısından lakton uçlu polimerinki ile benzerlik göstermektedir. Bu sonuçlardan lakton uçlar polimere termal kararlılık kazandırdığı söylenilebilir. Benzer durum poli(4-metoksifenasilmetakrilat)’in kinde de gözlenmiştir [43].

Hem ATRP hem de SRP yoluyla hazırlanan poli(3-MeBMA)’ın termal degradasyonu detaylı bir şekilde çalışıldı. Önce hava atmosferinde iki homopolimerin degradasyonu sırasında FT-IR spektrumlarındaki değişiklikler gözlemlendi (Şekil 3.15. ve 3.16.). NaCl üzerinde hazırlanan polimer filmi programlanabilir bir fırın yardımıyla 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 230, 250, 290, 310, 330, 350, 370, 400 ve 410°C’ye kadar kısmi olarak ısıtıldı ve her bir basamak için IR spektrumları kaydedildi.



Şekil 4.1. ATRP yoluyla hazırlanan lakton uçlu poli(3-MeBMA)’ın kısmi ısıtımlardan kaydedilen FT-IR spektrumlarının C=O bölge görünümü

TG eğrisinden 290°C’ye kadar polimerde kütle kaybı gözlenmesine rağmen ısıtılmamış polimerinkine göre bir değişiklik olmadığı anlaşıldı (Şekil 3.12.). Sıcaklık

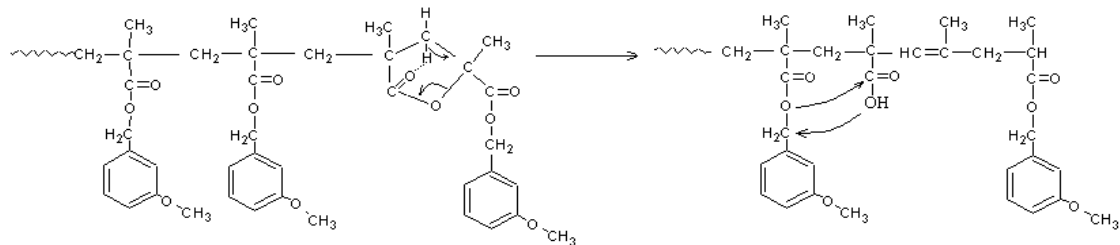
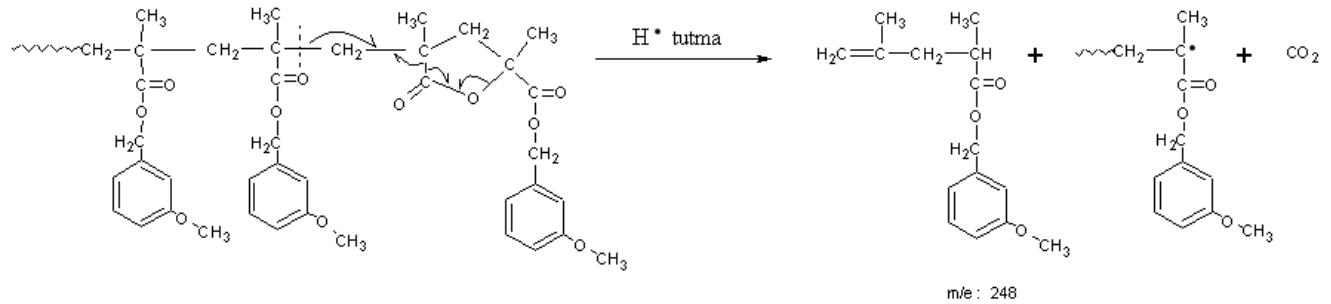
310°C'ye çıkarıldığında lakton grupları için karakteristik olan 1777 cm⁻¹'deki band görünümü korunurken 1805 ve 1760 cm⁻¹'de yeni bantların ortaya çıktığı görüldü.

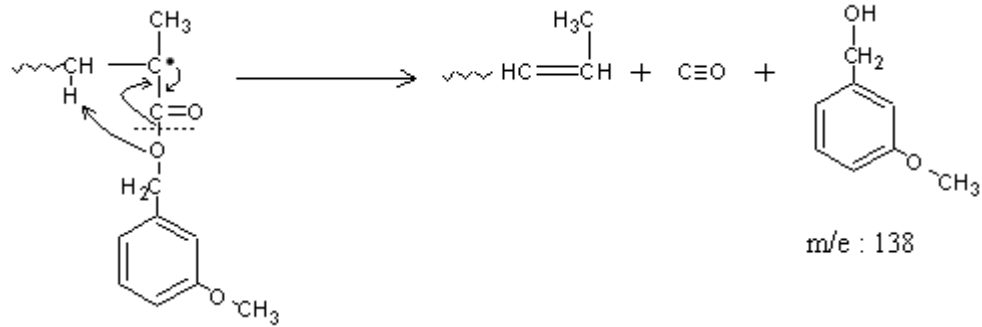
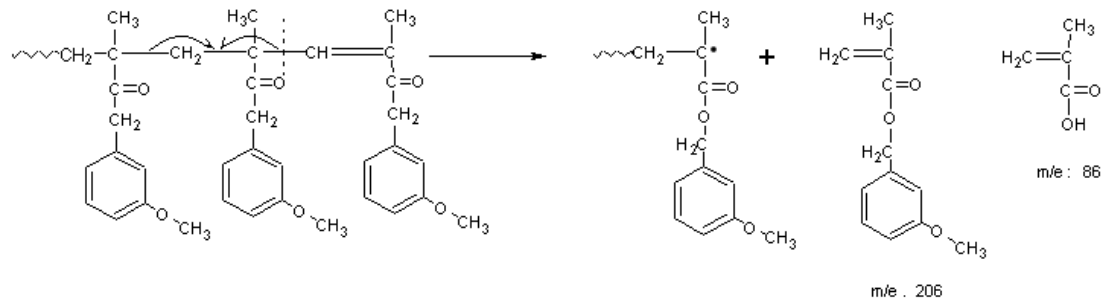
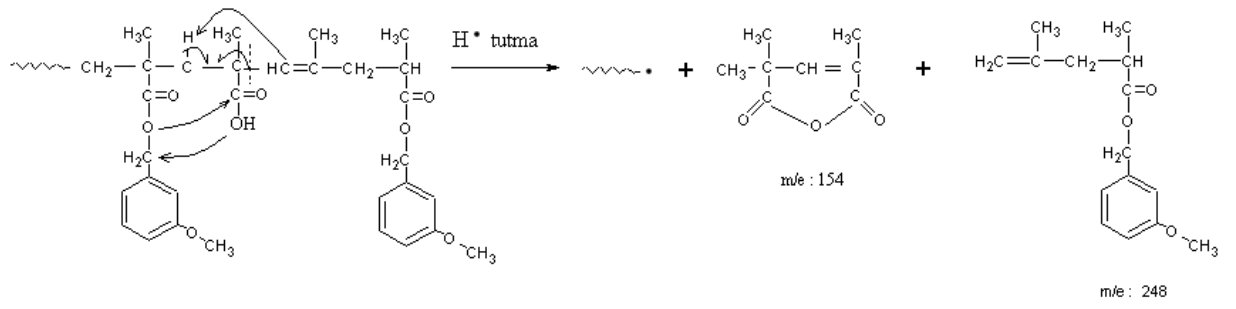
Bazı metakrilat polimerlerinde sıcaklığa bağlı olarak molekül içi halkalaşma sonucu oluşan altı üyeli anhidrit halka yapısı [44-45] poli(3-MeBMA)'ninde de görüldü. 370°C'ye kadar lakton ve anhidrid halkaların kararlılıklarını sürdürdüğü görülürken bu sıcaklıktan sonra her iki halka da kararlılıklarını kaybettikleri anlaşıldı.

ATRP yöntemiyle sentezlenen poli(3-MeBMA)'ın Şekil 3.19.'daki spektrumlar; a) Isıtılmamış P(3-MeBMA) b) 360°C'ye kadar ısıtılan P(3-MeBMA)'nın artık kısmı c) 360°C'ye kadar ısıtılan P(3-MeBMA)'nın ¹H-NMR spektrumud) 360 °C'ye kadar ısıtılan p(3-MeBMA)'ın ¹³C-NMR spektrumlarıdır. a ve b'de verilen spektrumlar birbirlerine önemli ölçüde benzerlik göstermektedir. Spektrumlarda dikkati çeken en önemli husus 360°C'ye kadar ısıtılan (b'deki spektrum) polimerin artığında 5.17 ppm'de sinyalin hala korunmuş olmasıdır. Bu olay, 360°C'ye kadar zincir uçlarında lakton halkası kararlılığını koruduğu anlamına gelmektedir. Polimerin degradasyonu NMR ve GC-MS teknikleri önemli miktarda monomer oluşumunu göstermektedir. Polimerin depolimerizasyonu zincir uçlarından ziyade zincirin herhangi bir bölgesinde meydana gelebilecek kırılma ile oluşacağını göstermektedir.

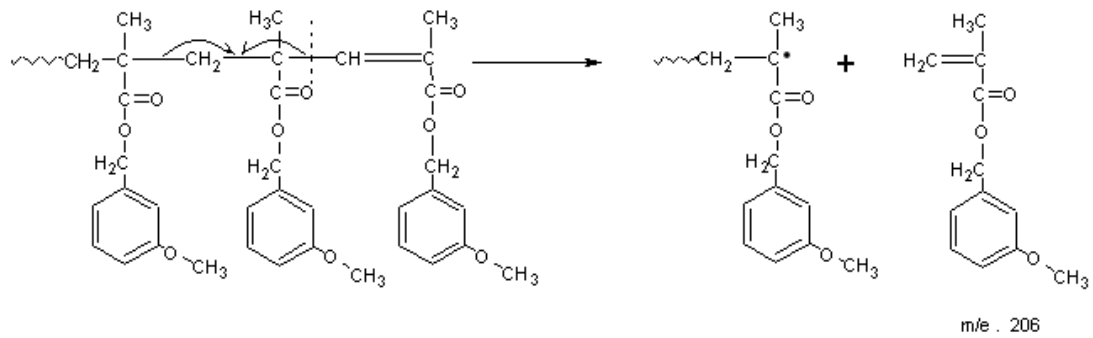
Hem ATRP hem de SRP yoluyla hazırlanan poli(3-MeBMA)'ın oda sıcaklığından 500°C'ye kadar degradasyonu halkada toplanan fraksiyonlar, CRF, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ve GC-MS teknikleriyle analiz edildi (Şekil 3.20). ATRP yoluyla hazırlanan P(3-MeBMA)'nın degradasyonu CRF'nin, a) ¹H-NMR spektrumu, b) ¹³C-NMR spektrumu ve c) FT-IR spektrumlarını göstermektedir. FT-IR spektrumlarında 3450 cm⁻¹ bölgesinde O-H gerilmesi, 1636 cm⁻¹ de C=C, 1805 ,1760 cm⁻¹, 1719 cm⁻¹ de C=O grupları için karakteristik bantları gösterdi.. ¹H-NMR spektrumundan 5,59 ve 5.17 ppm (CH₂=), 1.97 ppm'de quaterner karbon üzerindeki CH₃ protonlarını, 3.83 ppm'de CH₃O protonlarını gösterirken ¹³C-NMR spektrumundan da 55 ppm'de OCH₃, 66 ppm'de OCH₂ ve 113-126 ppm'de aromatik halka üzerindeki CH karbonlarını gösterdi. CRF'deki ürünler arasında miktarda en fazla olan bileşenin miktarı % 62'dir. Bu bileşenin kütle spektrumu m/e: 206(M⁺,bp), 188,161,137,122,109,91,69,51'dir. Bu değerler 3-Metoksi benzil metakrilat monomerin molar kütlesine karşılık gelmektedir. Karışım içerisinde bu bileşenin fazla olacağını FT-IR ve NMR teknikleri de destekler niteliktedir. Sonuçlar, lakton uçlu polimerin termal degradasyonunun depolimerizasyon eğilimli olduğunu göstermektedir. Degradasyon sırasında oluşan bazı ürünlerin karakterizasyonu yapılacak olursa: FT-IR'a

göre 3450 cm^{-1} 'de O-H gerilmesinin görülmesi kütle spektrumundan; % 12.6 ile m/e:138(M+), 121, 109, 94, 77, 65, 51 sinyallerinin görülmesi 3-metoksi benzilalkol oluşumunu gösteriyor, $^1\text{H-NMR}$ 'ye göre 9.7 ppm'de aldehit hidrojeni, $^{13}\text{CNMR}$ 'ye 192 ppm'de C=O sinyalinin varlığı ve kütle spektrumundan % 4.6 oranında 136(M+), 107, 92, 77, 65, 51 sinyallerinin görülmesi 3-metoksi benzaldehit oluşumu için önemli kanıtlardır. Şekil 3.21 ATRP yoluyla hazırlanan p(3-MeBMA)'nın degradasyonu ile -196°C 'de tutulan fraksiyonun; a) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu, c) FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlar genelde CFR ürünlerinkine benzerlik göstermektedir. Serbest radikalik yolla hazırlanan poli(3-MeBMA)'nın degradasyonunda da CRF ürünleri ATRP yoluyla hazırlanankine benzerlik göstermesine rağmen depolimerizasyon eğilimi SRP'ninkinde biraz daha düşük olduğu anlaşıldı. Yani SRP yoluyla hazırlanan poli(3-MeBMA)'ninkinde % 58 monomer bulunurken ATRP yoluyla hazırlanankinde % 62 olduğu anlaşıldı. Her iki polimerin termal degradasyonu ile ürün oluşuma yönelik genel mekanizmalar Şema 4.1. ve Şema 4.2. de önerilmiştir.





Şema 4.1. ATRP yoluyla hazırlanan poli(3-MeBMA)'ın termal degradasyon mekanizması



Şema 4.2. Serbest radikalik yoluyla hazırlanan poli(3-MeBMA)'ın termal degradasyonuyla depolimerizasyon mekanizması

5. KAYNAKLAR

- [1] Saçak M., **2002**, **Polimer Kimyası**, Gazi Kitabevi , s. 525, Ankara,
- [2] Sroog, C.E., **1991**; *Prog. Polym. Sci.*, 16, 561-694.
- [3] URL, **2008**, www.gonulcelen.net/polimer-maddelerin-ozellikleri-yazisi-37300.
- [4] Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., **1992**, **Organik Kimya**, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, 1.Baskı, s.1170, Ankara.
- [5] Matyjaszewski, K. and Xia, J., **2001**. Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101: 2921-2930.
- [6] Patent, T.E., Matyjaszewski, K., **1999**, Copper (I) - catalyzed atom transfer radical polymerization accounts, *Chem. Res.*, 32 (10): 895-903
- [7] Wang, J.S., Matyjaszewski, K., **1995**, Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in The Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (20): 5614-5615.
- [8] Patten, T.E., Xia, J.H., Abernathy, T., et al., **1996**, *Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization*, *Science*, 272 (5263): 866-868.
- [9] Chiefari, J., Chong, Y.K., Ercole, F., et al., **1998**, Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: *The Raft process*, *Macromolecules*, 31 (16): 5559-5562.
- [10] Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., et al., **1995**, Polymerization of Methyl-Methacrylate with The Carbon-Tetrachloride Dichlorotris (Triphenylphosphine) Ruthenium (II) Methylaluminum Bis (2, 6-Di-Tert – Butylphenoxide) Initiating System - Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 28 (5): 1721-1723.
- [11] Matyjaszewski, K., **1998**. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series, *American Chemical Society*, Washington DC. s. 685.
- [12] Matyjaszewski, K., Ed. *Cationic polymerizations: mechanisms, synthesis and application*. New York: Marcel Dekker.
- [13] Hisieh, H.L., Quirk, R.P., *Anionic polymerization: principles and practical applications*. New York: Marcel Dekker.
- [14] Haddleton, D. M., Jasieczek, C. B., Hannon, M. J., Shooter A., **1997**, Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate initiated by alkyl bromide and 2-pyridinecarbaldehyde imine copper(I) complexes, *Macromolecules*, 30, 2190- 2193

- [15] Fukuda, T., Goto, A., Ohno, K., **2000**, Mechanisms and kinetics of living radical polymerizations, *Macromol Rapid Commun*, 21, 51–165.
- [16] Baily, W.J., Ni, Z., Wu, S.-R., **1982**, *Macromolecules* 15, 711.
- [17] Davis, K.; Matyjaszewski, K. **2000**, *Macromolecules*, 33, 4039.
- [18] Davis, K.; Matyjaszewski, K., **1995**, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5614.
- [19] Matyjaszewski, K. **1999**, Transition metal catalysis in controlled radical polymerization: Atom transfer radical polymerization, *Chem. Eur. J.*, 5(11):3095-3102.
- [20] Patent, T.E., Matyjaszewski, K., **1999**, Copper (I) - catalyzed atom transfer radical polymerization, *Accounts Chem. Res.*, 32 (10): 895-903
- [21]. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., et al., **1995**, Polymerization of Methyl-Methacrylate with The Carbon-Tetrachloride Dichlorotris (Triphenylphosphine) Ruthenium (II) Methylaluminum Bis (2, 6-Di-Tert – Butylphenoxide) Initiating System - Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 28 (5): 1721-1723.
- [22] Granel, C., Dubois, P., Jerome, R., Teyssie, P., **1996**, Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a bis(ortho-chelated) arylnickel(II) complex and different activated alkyl halides, *Macromolecules*, 29, 8576–8582.
- [23] Coessens, V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K., **2001**, Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 337–377.
- [24] Patten, TE., Matyjaszewski, K., **1998**, Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials, Atom transfer radical polymerization the synthesis of polymeric materials, *Adv. Mater*, 10:901-15.
- [25] Greszta, D., Mardare, D., Matyjaszewski, K., **1994**, Living Radical Polymerization 1. Possibilities And Limitations, *Macromolecules*, 27, 638–644.
- [26] Wang, J. S., Matyjaszewski, K., **1995**, Controlled Living Radical Polymerization - Halogen Atom-Transfer Radical Polymerization Promoted By A Cu(I)Cu(I) Redox Process, *Macromolecules*, 28, 7901–7910.
- [27] Fisher, H., **1997**, *Macromolecules*, 30, 5666–5672.
- [28] Fisher, H., **1999**, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* ,37, 1885–1901.
- [29] Munirasu, S., Dhamodharan, R., **2004**, Very rapid copper-mediated atom transfer radical polymerization of benzyl methacrylate at ambient temperature, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 42, 1053–1057.

- [30] Percec, V., Popov, A. V., Ramirez-Castillo, E., Monteiro, M., Barboiu, B., Weichold, O., Asandei, A. D., Mitchell C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 4940–4941.
- [31] Utracki, L.A., **1989**, *Polymer Alloy and Blends*, Hanser; Munich,
- [32] Shaw, M.T., **1982**, *Polym Eng Sci.*, 22, 115.
- [33] Nolley, E., Barlow, J. W., Paul, D. T., **1980**, *Polym Eng Sci.*, 20, 364.
- [34] Lehmann, F. A., Brauer, G. M., **1961**, *Anal Chem.*, 33, 673.
- [35] Lizymol, P.P., Thomas, S., **1993**, *Polym Degrad Stab.*, 41, 59.
- [36] Coca, S., Matyjaszewski, K., **1997**, Block copolymers by transformation of "living" carbocationic into "living" radical polymerization, *Macromolecules*, 30 (9): 2808-2810 .
- [37] Nakagawa, Y., Miller, P.J., Matyjaszewski, K., **1998**, Development of novel attachable initiators for atom transfer radical polymerization. Synthesis of block and graft copolymers from poly(dimethylsiloxane) macroinitiators., *Polymer*, 39 (21): 5163-5170 .
- [38] Matyjaszewski, K., Davis, K., Patent, T.E., et all., **1997**, Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Tetrahedron*, 53(45), 15321-15329.
- [39] Matyjaszewski, K.Oct. **1998**, Transformation of “Living” Carbocationic and Other Polymerizations to Controlled “Living” Radical Polymerization, *Macromol.Symp.*, 132, 85-101.
- [40] Fukuda, T., Goto, A., **1997**, Gel Permeation Chromatographic Determination of Activation Rate Constant in Nitroxide- Controlled Free Radical Polymerization, 2. Analysis if Evolution of Polydispersities, *Macromol. Rapid.Comm.*, 18(8), 683-688.
- [41] Coca, S., Matyjaszewski, K., **1997**, Block copolymers by transformation of "living" carbocationic into "living" radical polymerization, *Macromolecules*, 30 (9): 2808-2810 .
- [42] Demirelli K, Coşkun M, Kaya E, **2004**, Polymers Based on Benzyl Methacrylate: Synthesis via Atom Transfer Radical Polymerization, Characterization, and Thermal Stabilities, *J., Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 42, 5964-5973.
- [43] Çelik T., **2011**, 4-Metoksifenasil Metakrilat’ın Serbest Radikal Polimerizasyonu, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atrp) Ve Termal Davranışı, *Y.Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- [44] Lin, S.Y., Liao, C.M. and Hsiue, G.H., **1995**, Temperature-Dependent Anhydride Formation Of Eudragit L-100 Films Determined By Reflectance Ftir Dsc Microspectroscopy, *Polymer*, 36,16,3239.

ÖZGEÇMİŞ

1979 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2002 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldum. 2010 yılı Şubat döneminde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans programına başladım.

Veysel SAN