

57716

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

57716

**YENİ BİR AZO-PEROKSİDİK BAŞLATICI İLE STİREN VE METİL  
METAKRİLATIN SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Cüneyt VOLGA

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Yüksek Lisans (Kimya)"  
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27.11.1995

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 29.12.1995

Tezin Danışmanı : Prof. Dr. Baki HAZER

Jüri Üyesi : Prof.Dr.Güven UYANIK

Jüri Üyesi : Doç.Dr.Kamil KAYGUSUZ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Fazlı ARSLAN

Aralık 1995

TRABZON

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Fizikokimya Yüksek Lisans Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans tezi danışmanlığımı üstlenerek gerek çalışmaların zevkli ve yapıcı bir ortam içerisinde ilerlemesini sağlayan, gerekse maddi ve manevi tüm desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Baki HAZER 'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde bana çalışmalarım boyunca yüksek lisans bursu ile maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel Araştırma Kurumuna teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının yazılımında değerli zamanlarını şahsıma ayıran Doç.Dr H.Basri ŞENTÜRK'e, Arş.Gör.Olcay BEKİRCAN'a, Arş.Gör.Sinan NOHUT'a, Polimer Araştırma Grubu üyeleri Dr. Sevil SAVAŞKAN'a ve Arş.Gör. Ufuk YILDIZ'a ayrıca çizimlerde yardımcı olan Arş.Gör. Ömer İSKENDER'e, Arş.Gör.Mehtap ÖZBAYRAKTAR'a ve diğer tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Trabzon, Aralık 1995

Cüneyt VOLGA

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

ÖNSÖZ	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	VIII
SEMBOL LİSTESİ	IX
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Polimerizasyon Sistemleri	1
1.2.1. Blok ( Kütle ) Polimerizasyonu	1
1.2.2. Çözelti Polimerizasyonu	2
1.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	2
1.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	2
1.3. Polimerizasyon Yöntemleri	3
1.3.1. İyonik Polimerizasyon	3
1.3.1.1. Katyonik Polimerizasyon	3
1.3.1.2. Anyonik Polimerizasyon	3
1.3.1.3. Koordinasyon Polimerizasyonu	3
1.3.2. Halka Açılması Polimerizasyonu	4
1.3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu	4
1.4. Kopolimerizasyon Yöntemleri	7
1.4.1. Zincir Kopolimerizasyonu	7
1.4.2. Blok Kopolimerlerin Elde Edilmesi	8
1.4.2.1. Anyonik Blok Kopolimerizasyon	8
1.4.2.2. Kimyasal Birleştirme ile Blok Kopolimerlerin Eldesi	8
1.4.3. Serbest Radikal Mekanizma ile Blok Kopolimerlerin Eldesi	8
1.5. Başlamayı Sağlayan Başlatıcının Seçimi	19
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	22
2.1. Kullanılan Maddeler	22

2.2.	Kullanılan Aletler	22
2.2.1.	Rotary Evaporatör	22
2.2.2.	Vakumlu Etüv	22
2.2.3.	Mağnetik Karıştırıcı	23
2.2.4.	Yağ Banyosu	23
2.2.5.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi, GPC	23
2.2.6.	<sup>1</sup> H-NMR Spektrofotometre	23
2.2.7.	IR Spektrofotometre	23
2.2.8.	Termal Gravimetrik Analiz, TGA	23
2.3.	Deneylerin Yapılışı	24
2.3.1.	4,4'-Azobis (4- Siyanopentanoil klorür) Sentezi	24
2.3.2.	Oligo(4,4'-azobis-siyanopentanoil-5-peroksi-2,5-dimetil-n-hekzil peroksit), Lu-Ab 'ın Sentezlenmesi	25
2.3.2.1.	Lu-Ab 'ın IR ve NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu	26
2.3.2.2.	Lu-Ab 'da İyodometrik Yöntemle Peroksijen Analizi	26
2.3.2.3.	Termogravimetrik Yöntemle Lu-Ab 'da Azot Grubu Analizi	27
2.3.2.4.	Lu-Ab 'da Molekül Ağırlığı Tayini	27
2.3.3.	Stiren ve Metilmetakrilatın Lu-Ab ile Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu	27
2.3.4.	Aktif polistiren ve Aktif polimetilmetakrilatın Karakterizasyonu	28
2.3.4.1.	Peroksijen Analizi	28
2.3.4.2.	Aktif Polimerlerin Molekül Ağırlıklarının Bulunması	28
3.	BULGULAR	29
4.	İRDELEME	48
4.1.	Oligo(4,4'-azobis-siyanopentanoil-5-peroksi-2,5-dimetil-n-hekzil peroksit), Lu-Ab Sentezi	48
4.2.	Stiren ve Metilmetakrilat'ın Lu-Ab ile Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu	49
4.3.	Aktif polimerlerde Peroksijen Karakterizasyonu	50
4.4.	Aktif polimerlerde Molekül Ağırlığı Karakterizasyonu	50
5.	SONUÇLAR	52
6.	KAYNAKLAR	53
7.	ÖZGEÇMİŞ	57

## ÖZET

Bu çalışmada, aktif polimerler üzerinden elde edilmesinde kullanılabilen yeni bir oligoazo-peroksidik başlatıcı elde edildi. Bunun için 4,4'-azobis-(4-siyanopentanoil klorür) ve 2,5-dimetil 2,5-dihidroperoksi heksan bazik ortamda eşdeğer oranlarda reaksiyona sokuldu ve **Oligo (4,4'-azobis-siyanopentanoil-5-peroksi-2,5-dimetil-n-heksil peroksit) (Lu-Ab)** sentezlendi. 3.8 tekrarlayan birim içeren azo-peroksidik başlatıcının molekül ağırlığı 1586 g/mol olarak bulundu. Elde edilen oligoazo-peroksitin yapısı infrared (IR) ve nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi ile aydınlatıldı. Ayrıca termogravimetrik ve kimyasal analizle azo ve peroksit gruplarının kalitatif ve kantitatif analizleri yapıldı.

Lu-Ab, stiren ve metilmetakrilatın 60°C 'deki düşük dönüşümlü serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Azo gruplarının düşük sıcaklıkta bozunarak oluşturduğu radikaller üzerinden yürüyen polimerizasyonla elde edilen polimerler "aktif polimer" peroksit grupları içermekteydi. Aktif polimerde peroksijen grupları termogravimetrik ve kimyasal analizle belirlendi. Düşük dönüşümlü serbest radikal polimerizasyon kinetiği incelenerek polimerizasyon hızı, başlatıcı konsantrasyonunun karekökü ile polimerizasyon derecesinin tersi, polimerizasyon hızı bağıntıları kullanılarak K ve A kinetik sabitleri hesaplandı.

Stiren ve metilmetakrilatın 60°C 'de polimerizasyonu için Lu-Ab 'ın başlatıcı etkinliğinin azobis-izobutironitril gibi başlatıcıya transfer göstermeyen ancak onun yapısı kadar etkinlik gösteren bir başlatıcı olduğu gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Serbest Radikal Polimerizasyonu, Azo-peroksidik Başlatıcılar, Aktif Polimerler, Blok kopolimerler.

## SUMMARY

### **Investigation of Free-Radical Polymerization Kinetics of Styrene and Methylmethacrylate with a New Azo-peroxydic initiator**

In this study, A new free radicalic polymerization initiator, **Oligo( 4,4'-azobis-cyanopentanoyl-5-peroxy-2,5-dimethyl-n-hexyl peroxide )**, **Lu-Ab**, was synthesised by the interface condensation reaction of 4-4'-azobis-( 4-cyanopentanoyl chloride ) with 2,5-dimethyl 2,5-dihydroperoxy hexane, in the presence of a base. The molecular weight of the initiator, Lu-Ab, was determined to be 1586 g/mol by using gel permeation chromatograph instrument. Oligoazo-peroxide, Lu-Ab was characterised by infrared (IR) and nuclear magnetic rezonance (NMR) spectrocopies. Peroxygen analysis was made by iodometric and termogravimetric analysis.

Because of the difference in thermal stability of azo and peroxide groups, free radical occur by decomposing azo groups of Lu-Ab, first, at 60°C. Active polymer obtained by this way contains peroxide groups in main chain.

Styrene and methylmethacrylate were separately polymerised with Lu-Ab at 60°C via-free radical low-conversion-polymerization in order to calculate kinetic parameters.

Kinetic parameters, overall rate constants,  $K$ , and  $k_t/k_p^2 = A$  were calculated from the slopes of the lines obtained from the plots of polymerization rate, root square of initiator concentration and reciprocal degree of polymerization, polymerization rate, respectively. In comparison between Lu-Ab, AIBN and Lu-Ab is an initiator without chain transfer to initiator like AIBN but less effective (e.g. 0.5 time) than AIBN.

**Key Words:** Free Radical Polymerization, Azo-peroxydic Initiators, Active Polymers, Block Copolymers.

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Lu-Ab TGA Termogramı	30
Şekil 2.	Lüperoks 2,5-2,5 TGA Termogramı	31
Şekil 3.	Lu-Ab IR Spektrumu	32
Şekil 4.	Lu-Ab NMR Spektrumu	33
Şekil 5.	Lüperoks 2,5-2,5 IR Spektrumu	34
Şekil 6.	4,4'- Azobis ( 4- siyanopentanoik asit ) IR Spektrumu	35
Şekil 7.	4,4'- Azobis ( 4- siyanopentanoik asit ) NMR Spektrumu	36
Şekil 8.	Lu-Ab ile başlatılmış MMA polimerizasyonu için Rp'ye karşı 1/Pn grafiği	42
Şekil 9.	Lu-Ab ile başlatılmış MMA polimerizasyonu için Rp'ye karşı [M][I] <sup>1/2</sup> grafiği	43
Şekil 10.	Lu-Ab ile başlatılmış St polimerizasyonu için Rp'ye karşı 1/Pn grafiği	44
Şekil 11.	Lu-Ab ile başlatılmış St polimerizasyonu için Rp'ye karşı [M][I] <sup>1/2</sup> grafiği	45
Şekil 12.	Tablo 2 'deki 11 Nolu Aktif polistirenin TGA Termogramı	46
Şekil 13.	Tablo 2 'deki 12 Nolu Aktif polistirenin GPC Kromotogramı	47

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. 60°C 'de MMA 'ın Lu-Ab ile polimerizasyonu	37
Tablo 2. 60°C 'de St 'nin Lu-Ab ile polimerizasyonu	38
Tablo 3. 60°C 'de MMA 'ın AIBN ile polimerizasyonu	39
Tablo 4. 60°C 'de St 'nin AIBN ile polimerizasyonu	40
Tablo 5. 60°C 'deki Deneysel Hız Sabitleri	41



## **SEMBOL LİSTESİ**

- $P_n$**  : Polimerizasyon Derecesi  
**[OP]** : Oligoperoksit  
**M** : Monomer  
**I** : Başlatıcı  
**St** : Stiren  
**MMA** : Metil Metakrilat  
**PSt** : Polistiren  
**PMMA**: Polimetilmetakrilat  
**NMR** : Nükleer Manyetik Rezonans  
**GPC** : Jel Geçirgenlik Kromatografisi  
**TGA** : Termal Gravimetrik Analiz

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Polimerler, çok sayıda küçük molekülü monomerlerin kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan makromoleküllerdir. Polimer molekülünü elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük molekülü organik maddelere *monomer* adı verilir. Polimer zinciri içerisinde tekrarlayan basit kimyasal birim sayısına *Polimerizasyon Derecesi* denir ve  $(\bar{P}_n)$  ile gösterilir. Polimerin molekül ağırlığı, tekrarlayan birimin molekül ağırlığı ile polimerizasyon derecesinin çarpımına eşittir.

Organik polimerik maddeler çok çeşitli moleküler yapıları sebebiyle değişik özellikler gösterirler. Bazı polimerik maddelerin üstün elektriksel, optik, termal ve biyokimyasal özellikleri bu maddelerin çok çeşitli amaçlar için endüstride kullanılmasına olanak verir.

Günümüzde polimerlere doğal ve sentetik olmak üzere iki şekilde rastlanır. Doğal polimerler; canlı varlıkların temelini oluşturan selüloz, lignin, nişasta, proteinler, nükleik asitler v.b. bileşiklerdir. Sentetik polimerler; molekül yapıları değiştirilmekle sert, camsı reçineler, yumuşak yapışkan yapıştırıcılar, tekstil lifleri, elastomerler, fiberler, plastikler ve dayanıklı yüzey örtücüler elde edilerek günümüz endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahip hale gelmişlerdir.

Polimerler, yüksek molekül ağırlığına sahip olmalarından ileri gelen yüksek viskozite, elastik (sünebilme) ve plastik (kalıplanabilme) özellikleri polimerlerin başlı başına bir bilim dalı olarak incelenmesini zorunlu kılmıştır.

Polimerler doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı olabilirler. Doğrusal polimerlerde polimer zinciri düz bir zincirdir. Dallanmış yapıdaki polimerlerde ana zincir boyunca dallanma görülür. Çapraz bağlı polimerler ise polimer zincirlerinin kendi aralarında belirli yerlerden bağlanmasıyla meydana gelir ve üç boyutlu ağ yapısı gösterirler [1,2].

### 1.2. Polimerizasyon Sistemleri

#### 1.2.1. Blok (Kütle) Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonunda ortamda yalnız saf monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerizasyon sistemidir. Kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan polimerler genellikle bu yöntemle polimerleştirilir. Yabancı maddelerin ortama girme olasılığı pek az olup polimerik ürünün ayrılması kolaydır. Fakat bunun yanında polimerleşme reaksiyonlarının

ekzotermik olması sebebiyle ortamın devamlı karıştırılması gerekir. Yalnız sürekli karıştırma ile viskozite artacağından karıştırma imkansız hale gelir.

### 1.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Ortamda çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme sistemidir. Çözelti polimerizasyonunda ortama ilave edilen çözücü ortamın viskozitesini düşürür ve karıştırma kolaylığı sağlar. Aynı zamanda çözelti içinde ısı transferini de kolaylaştırır. Fakat diğer yandan çözücüye zincir transferi ve çözücünün ortamdan uzaklaştırılması gibi zorluklarla da karşılaşılır.

### 1.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon sisteminde, monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Süspansiyonun kararlı olması ve polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için talk, jelatin, bentonit ve metil selüloz gibi stabilizatörler katılır. Polimerizasyon ortamının sıcaklığı ortamda mevcut olan su ile giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Elde edilen polimerler çok küçük parçacıklar halinde olduğundan işlenmeye elverişlidir. Fakat bunun yanında stabilizatörlerin kirlenmesi ve elde edilen polimerlerin yıkama, kurutma bazende taneleme işlerinde zorluklarla karşılaşılabilir.

### 1.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu su ortamında monomer, yüzey aktif madde ve suda çözünen (kümin hidroperoksit... gibi) bir başlatıcı bulunur. Emülsiyon polimerizasyonu radikal zincir polimerizasyonları için önemli bir yöntemdir. Suda çözünmeyen bir monomerin önce emülsiyon halinde dağılması gerekir. Küçük damlacıklar halinde dağılan monomerlerden, çok küçük damlacıklar halinde polimerler elde edilir. Monomer damlaları yüzey aktif bir madde (sabun ... gibi) ile kararlı kılınır ve bu damlacıklara *misel* denir. Kullanılan yüzey aktif madde molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Dağılan monomer tanecikleri çok daha küçük olduğundan polimerizasyon mekanizması da diğer polimerizasyon sistemlerine nazaran çok değişik ve üstündür.

Emülsiyon yapıcı olarak ortama ilave edilen maddeden kaynaklanan dezavantajı vardır. Fakat bunun yanında emülsiyon sisteminin kolayca denetlenmesi, ortamın viskozitesinin diğer sistemlere nazaran düşük olması ve ürünlerin hiçbir ayırma işlemine tabi tutulmadan kullanılması gibi avantajları da bulunmaktadır. Ayrıca reaksiyonu hızlandırarak yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir [1,2].

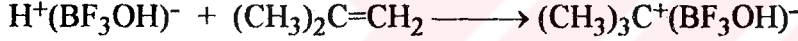
### 1.3. Polimerizasyon Yöntemleri

#### 1.3.1. İyonik Polimerizasyon

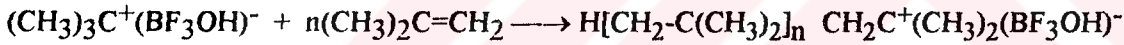
İyonik katalizörlerle yürütülen polimerizasyon yöntemidir. Reaksiyon hızının çok yüksek olması sebebiyle tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek çok zordur. Aynı zamanda kullanılan katalizörler çok az miktarda safsızlık, kokatalizör ve diğer maddelerden etkilendiği için iyonik polimerizasyon radikalik polimerizasyona göre daha zor gerçekleşir. İyonik polimerizasyon katyonik, anyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olmak üzere üç kısımda incelenir [3].

##### 1.3.1.1. Katyonik Polimerizasyon

$AlCl_3$ ,  $BF_3$  gibi Friedel-Crafts katalizörleri ile yapılır. Örnek olarak izobutilenin katyonik polimerizasyonu verilebilir [3]. Bazı vinil monomerleri ile Tetrahidrofuran gibi heterohalkalı bileşikler bu yolla polimerleştirilebilir.



Karbyum iyonu



##### 1.3.1.2. Anyonik Polimerizasyon

Stiren, butadien gibi bazı vinil monomerleri ile laktonlar bu yolla polimerleştirilebilir. Metal amidler, metal alkiler, alkoksimetaller katalizör olarak kullanılır. Polimerizasyon, tetrahidrofuran, dioksan gibi zincir transferi göstermeyen çözücüler içinde yapılırsa sonlanmasız yaşayan polimerler elde edilir. Yaşayan polimerlerin ikinci bir monomeri polimerleştirilebilmesi bakımından blok kopolimerlerin yapımında sonlanmasız anyonik polimerizasyon büyük önem taşır [3].

##### 1.3.1.3. Koordinasyon Polimerizasyonu

$\alpha$ -Olefinlerin, dietilalüminyum klorür +  $TiCl_2$  gibi koordinasyon katalizörleri (Ziegler-Natta) ile polimerizasyonudur. Elde edilen polimerler, stereo regular (düzgün uzaysal yapıda) olması bakımından önemlidir [3].

### 1.3.2. Halka Açılması Polimerizasyonu

Halkalı yapıdaki bazı monomerler, örneğin halkalı eterler, asetaller, esterler, amidler ve silioksanlar halka açılması polimerizasyonu ile polimerik maddelere dönüştürülebilir. Halka açılması polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler  $\epsilon$ -kaprolaktam, oksasiklobutanlar, etilenoksit, propilen oksit verilebilir.

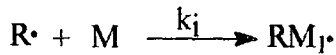
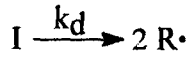
Halkalı monomerlerin polimerleşme eğilimleri, halkadaki fonksiyonlu grubun reaksiyon verme yatkınlığına, kullanılan katalizöre ve halka büyüklüğüne bağlıdır. Halka açılması polimerizasyonu 3, 4, 7 ve 9 üyeli halkalar için kolay, 5 ve 6 üyeli halkalar için güçtür. Halka açılması polimerizasyonu iyonik ve moleküler katalizörlerle başlatılabilir. İyonik başlatıcılar arasında, Na, RO<sup>-</sup>, HO<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, BF<sub>3</sub> önemlidir. Nötral başlatıcıların en önemlisi ise su molekülüdür. Halka açılması polimerizasyonlarının çoğunda, molekül ağırlığı polimerizasyon süresince yavaş yavaş arttığı için, basamaklı polimerizasyon davranışı görülür. Reaksiyon yeterince ilerlemeden yüksek polimerik madde elde edilemez. Fakat, bu kurala uymayan halka açılması polimerizasyonları da bulunmaktadır [1].

### 1.3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Termal ışınlandırma veya redoks yoluyla serbest radikal oluşturan başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak peroksitler, hidroperoksitler ve diğer azo katalizörleri kullanılmaktadır.

Serbest radikal polimerizasyonu; başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonlarından oluşur. Bunlara ait reaksiyon mekanizmaları aşağıda verilmiştir.

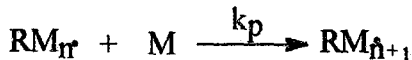
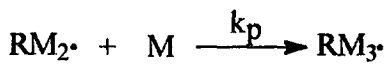
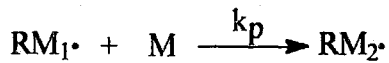
Başlama:



Başlama Hızı:

$$R_i = 2 f k_d [I] \quad (1)$$

Çoğalma:



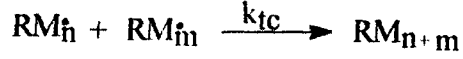
Çoğalma Hızı:

$$R_p = k_p [C^*] [M] \quad (2)$$

$$RM_n^\bullet = [C^*]$$

Sonlanma:

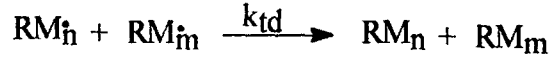
1. Birleşme ile sonlanma:



Sonlanma Hızı:

$$R_{tc} = 2 k_{tc} [C^*]^2$$

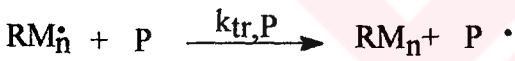
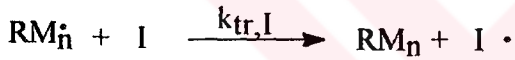
2. Orantısız sonlanma:



$$R_{td} = 2 k_{td} [C^*]^2$$

$$R_t = 2 (k_{tc} + k_{td}) [C^*]^2 \quad (3)$$

Transfer Reaksiyonları:



Kararlı hal koşuluna göre başlama hızı ( $R_i$ ) sonlanma hızına ( $R_t$ ) eşit olacağından,

$$2 f k_d [I] = 2 (k_{tc} + k_{td}) [C^*]^2 \quad (4)$$

(4) elde edilir. (2) nolu bağıntıdaki  $[C^*]$ , (4) nolu bağıntıda yerine konulursa ve

$$K^2 = \frac{k_p^2 f k_d}{(k_{tc} + k_{td})} \quad (5)$$

alınırsa,

$$R_p^2 = K^2 [M]^2 [I] \quad (6)$$

bağıntısı elde edilir.

Polimerizasyon derecesi ( $P_n$ ),

$$\bar{P}_n = \frac{\text{Çoğalma hızı}}{\text{Zincir sonlarının oluşma hızı}} \quad (7)$$

olarak tanımlanır. Buna göre:

$$\bar{P}_n = \frac{k_p [C^*][M]}{k_{tc}[C^*]^2 + 2k_{td}[C^*]^2 + k_{tr,M}[C^*][M] + k_{tr,I}[C^*][I] + k_{tr,S}[C^*][S]} \quad (8)$$

bağıntısı yazılabilir.

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p}, \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad (9)$$

transfer sabiti bağıntıları belirlenip, (6) ve (8) nolu bağıntılar birleştirilip yeniden düzenlenirse, genel polimerizasyon denklemi (10) elde edilir:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{K^2[M]^3} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (10)$$

Burada,

$$A = \frac{k_{tc} + 2 k_{td}}{k_p^2} \quad (11)$$

alınmıştır.

Kütle polimerizasyonu için (9) nolu bağıntıda çözücü ile ilgili terim bulunamayacağından genel polimerizasyon denklemi,

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{K^2[M]^3} \quad (12)$$

yazılır.

Başlatıcıya zincir transferi olmuyorsa;

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + A \frac{R_p}{[M]^2} \quad (13)$$

bağıntısı kullanılır.

Yukarıdaki reaksiyonlarda I başlatıcıyı, R• oluşan serbest radikali, RM<sub>n</sub>• büyüyen zincir radikalini, [C\*] büyüyen radikallerin (RM<sub>n</sub>•) toplam konsantrasyonunu, M monomeri, S çözücüyü, P polimeri, k<sub>d</sub>, k<sub>p</sub>, k<sub>tc</sub>, k<sub>td</sub>, k<sub>tr,S</sub>, k<sub>tr,I</sub>, k<sub>tr,M</sub>, k<sub>tr,P</sub> ilgili reaksiyonların hız sabitlerini, f başlatıcının etkinliğini (0-1 arasında değerler alır), C<sub>M</sub> monomere, C<sub>I</sub> başlatıcıya, C<sub>S</sub> çözücüye transfer sabitlerini göstermektedir.

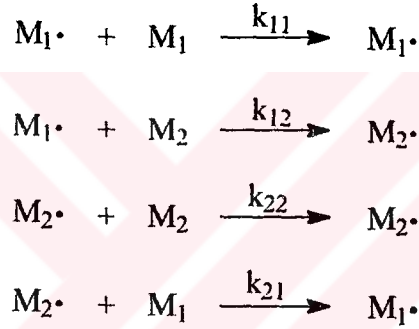
C<sub>I</sub>, C<sub>M</sub>, A ve diğer hız sabitlerinin tayini için (12) nolu bağıntıda R<sub>p</sub>' ye karşı M[I]<sup>1/2</sup> grafiği ve 1/P<sub>n</sub>' nin R<sub>p</sub>' ye karşı grafiği çizilir. 1/P<sub>n</sub>' nin R<sub>p</sub>' ye karşı grafiği bir doğru veriyorsa başlatıcıya transfer yoktur (C<sub>I</sub> [I]/[M] = 0), eğer parabol ise başlatıcıya transfer

var ( $C_I [I]/[M] \neq 0$ ) demektir. Bu eğrinin ordinatı kestiği nokta  $C_M$ 'i verir. Aynı bağıntıdan  $[I]/[M]$  'ye karşı  $(1/P_n - AR_p/[M]^2)$  grafiği bir doğrudur. Bu doğrunun eğimi  $C_I$  verir. (12) nolu bağıntıya göre çizilen  $R_p$ ' ye karşı  $1/P_n$  grafiği bir doğrudur bu doğru mono radikal çizgi olarak adlandırılır ve bu doğrunun eğiminden  $A/[M]^2$  hesaplanır ve ordinatı kestiği nokta  $C_M$ 'i verir [3].

## 1.4. Kopolimerizasyon Yöntemleri

### 1.4.1. Zincir Kopolimerizasyonu

$M_1$  ve  $M_2$  monomerleri beraberce serbest radikal veren başlatıcılarla polimerizasyona uğratarak kopolimerler elde edilir.  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin kullanıldığı kopolimerizasyonda çoğalma şu dört şekilde olur.



Burada  $M_1\cdot$  ve  $M_2\cdot$  sırasıyla sonu  $M_1$  ve  $M_2$  olan büyüyen zincir radikallerdir.  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{21}$  ilgili reaksiyon hız sabitleridir. Yukarıdaki çoğalma mekanizmalarından yararlanılarak,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] (r_2 [M_2] + [M_1])}$$

genel kopolimerizasyon denklemi elde edilir.

Burada  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  ve  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  sırasıyla  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerin reaktiflik oranlarıdır. Monomerlerin reaktiflik oranlarına göre üç tür kopolimer oluşur.

**a) Gelişigüzel kopolimer:**  $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$  olup, monomer reaktiflik oranları için,  $r_1 = r_2 = 1$  dir.  $r_1 > 1$  olduğunda kopolimer  $M_1$  monomerleri bakımından zengin,  $r_1 < 1$  olduğunda kopolimer  $M_2$  bakımından zengindir.



**b) Ardarda Kopolimer:**  $r_1 \cdot r_2 = 0$  dır. Bu tür kopolimerlerde monomerler düzgün bir biçimde ardarda sıralanır. Genellikle  $0 < r_1 \cdot r_2 < 1$  olup oluşan kopolimerler, ideal kopolimerler ile ardarda kopolimerler arasında bir yapıya sahiptir.

**c) Blok Kopolimer:** Kopolimerizasyona uğrayan her iki monomerinde reaktiflik oranları 1'den büyük ( $r_1 > 1, r_2 > 1$ ) ise oluşan kopolimer blok kopolimerdir.

**d) Homopolimer:** Polimerizasyona uğrayan her iki monomerin reaktiflik oranlarının 1'den çok büyük ( $r_1 \gg 1, r_2 \gg 1$ ) olmaları durumunda oluşan polimerler homopolimerlerdir. Bu durumda  $M_1 \bullet$  radikalleri  $M_1$  monomerlerini,  $M_2 \bullet$  radikalleride  $M_2$  monomerlerini katmaya eğilim gösterirler.

Blok kopolimerlerin burada belirtilen elde edilmiş şekliyle başka çok değişik elde edilmiş yöntemleri vardır. bunlar aşağıda kısaca verilmektedir.

## 1.4.2. Blok Kopolimerlerin Elde Edilmesi

### 1.4.2.1. Anyonik Blok Kopolimerizasyon

Optimal koşullarda anyonik polimerizasyonla elde edilen polimer radikalleri üzerine başka bir monomer ilave etmek suretiyle gerçekleştirilir. Bu yöntem ilk defa Szwarc ve arkadaşları tarafından 1956 yılında, sodyum naftalin ile stirenin polimerleştirilmesinden sonra üzerine izopren ilave edilerek poli(stiren-b-izopren) blok kopolimerleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde ilgi çekici özellik, elde edilen blok kopolimerlerin yanında homopolimerlerin bulunmayışıdır.

### 1.4.2.2. Kimyasal Birleştirme ile Blok Kopolimer Sentezi

Kimyasal birleştirme yöntemi ile blok kopolimer sentezi ilk defa Tobolsky ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem; camsı özelliklere sahip termopolastik polimerlerle, yumuşak kauçuksu özelliklere sahip düşük molekül ağırlıklı polimerlerin kimyasal olarak birleştirilmesi esasına dayanır [3].

### 1.4.3. Serbest Radikal Mekanizma ile Blok Kopolimerlerin Eldesi

Blok kopolimerlerin özel kimyasal yapıları ve onların solit hal morfolojisi ile ilgili olan özellikleri önemli olmasının nedenidir. Serbest radikal polimerizasyonunda homopolimerler blok kopolimerlerle birlikte oluşabilir ve kantitatif bir ayırma işlemi için ayırma işlemleri blok kopolimer fraksiyonlarını izole etmeyi gerektirir [4,5].

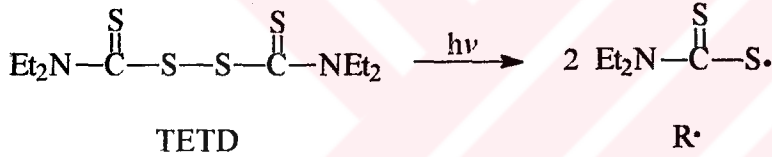
Genel polimerizasyon reaksiyonundaki gibi blok kopolimerizasyon disülfidler, peroksi veya azo başlatıcılardan ısı yada ışık etkisiyle oluşturulan serbest radikaller aracılığı

ile başlanır. Serbest radikal mekanizması yoluyla blok kopolimer sentezi altı gruba ayrılır [6].

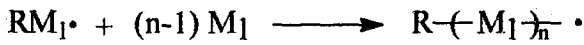
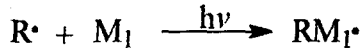
**a) Uzun Ömürlü Makroradikaller:** Monomer radikalleri vinil moleküllerinin ışındırılmasıyla elde edilebilir ve ışık kaynağının ortamdaki kaldırılmasından sonra bile ortama sürekli ilave edilen monomer polimer radikallerini oluşturur [7]. Polimer radikalleri üzerine ikinci bir monomer ilave edilerek ikinci monomerlerin polimerleşmesi birinci polimerin üzerinde oluşacaktır ve blok kopolimerler düşük verimde elde edilecektir. Bazı vinil monomerlerinin blok kopolimerleri vinil asetat emülsiyonları ve akril amid kristallerinin ışındırılmasıyla hazırlanabilir [8].

Otsu ve arkadaşları UV ışık altında bazı vinil monomerlerinin fotopolimerizasyonunda tetraethylthiuramdisulfide (TETD) gibi organik disülfidler kullanılarak blok kopolimerler sentezlediler [9,10]. Son zamanlarda iniferter olarak adlandırılan bu yöntem fotokimyasal başlatıcı reaksiyonlarını, zincir transfer reaksiyonlarını ve radikal sonlanma reaksiyonlarını içermektedir [11].

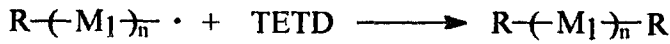
**Başlama:**



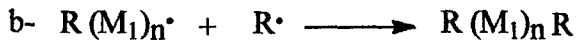
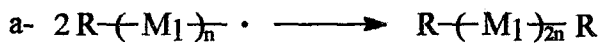
**Çoğalma:**

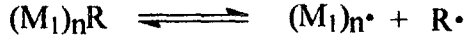


**Zincir Transferi:**



**Sonlanma:**

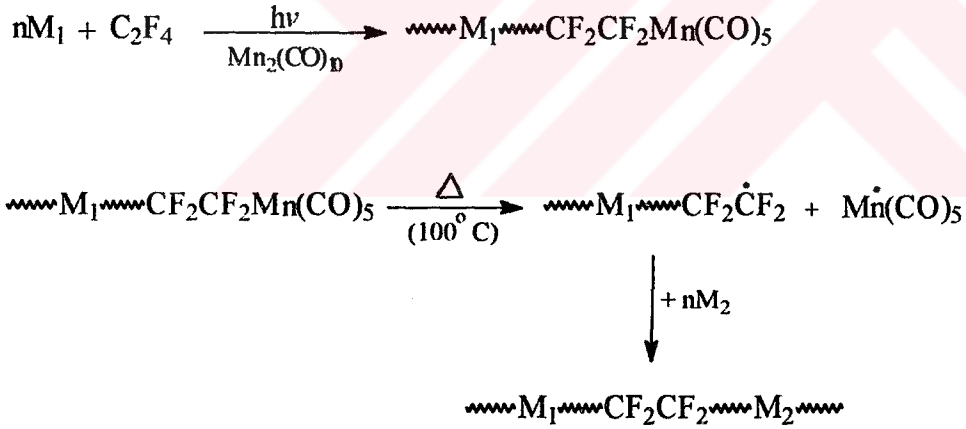


**Blok kopolimerizasyon:**

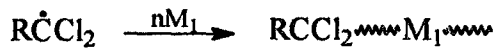
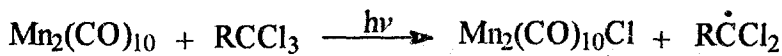
Benzer bir teknikle renkli polimerlerde (eosin, safronin, akridin sarısı ...gibi) ışığa karşı hassastır ve görünür ışık altında polimer radikalleri ayrışır [12].

Vinil monomerleriyle yaşayan polimer radikallerinin reaksiyonuyla blok kopolimerler sentezlendi. Son zamanlarda UV ışık altında silikon yağı veya fosforik asit gibi viskoz saf solventlerde oluşan uzun ömürlü polimer radikalleriyle blok kopolimerlerinde elde edilebildiği görüldü.

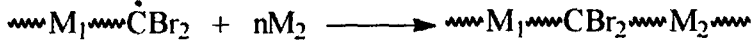
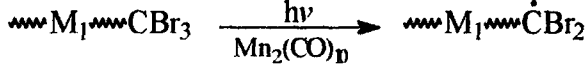
Bamford ve Mullik tetrafloroetilen veya asetilendikarboksilik asit, dimetil ester (MeOOC - C ≡ C - COOMe) gibi ilavenin mevcudiyetinde bazı geçiş metal karbonillerinin özellikle  $Mn_2(CO)_{10}$  ve  $Re_2(CO)_{10}$  uygun sıcaklıkta bilinen vinil monomerlerinin polimerizasyonu ışınla başlatılabilir. Bu son polimer daha yüksek sıcaklıklarda örneğin; 100 °C ' de aktiv termal başlatıcılardır [13].



Bu geçiş metal karbonilleri reaktif organik halojenürlerle kolaylıkla reaksiyona girer ve polimerizasyonu başlatabilen serbest radikallerin oluşumuna yol açar.



Transfer reaktifi olarak  $\text{CBr}_4$  mevcudiyetinde monomer polimerizasyonu ile elde edilen  $-\text{Br}$  ve  $-\text{CBr}_3$  uç gruplu polimerler benzer bir reaksiyonla blok kopolimerlerin değişmesine yol açar.

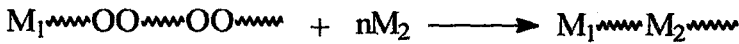


**b) Mekanik Yolla Sentez:** Polimer zincirleri yüksek miktarda kuvvet uygulanarak kırıldığında makro radikaller oluşur ve bu makro radikaller blok kopolimer sentezinde kullanılabilir. Makro radikalleri oluşturmak için mekanik işlemler, yüksek hızda karıştırma ve ultrasonik dalgaları içerir. Polistiren - monomer ve polimetilmetakrilat - monomer karışımları azot atmosferi altında  $0-12\text{ }^\circ\text{C}$ ' de yüksek hızda karıştırma ile öğütülür. Böylece yüksek dönüşümlerde blok kopolimerler elde edilirler. Minoura ve arkadaşları çözeltilerde polietilenoksit (PEO) glikol ve metilmetakrilatı yüksek hızda karıştırma ile blok kopolimerleri sentezledi. Bu araştırmacılar polimerizasyon hızının (a) PEO molekülünün parçalanma hızının karekökü ile (b) monomer derişimi ve (c) PEO polimer derişimi ile orantılı olduğunu buldular. Ultrasonik dalgalar polimer çözeltilerinden geçtiği zaman kırılma oluşur. Bu ultrasonik kırılma boyunca iki makro radikal zincir kırılmasıyla aynı zamanda oluşacaktır.

**c) Oligoperoksitler:** Bir peroksijen grubundan daha fazlasına sahip olan bileşikler iki adımla polimerizasyonda blok kopolimer sentezinde kullanılabilir. Birinci adımda, vinil monomerinin polimerizasyonunda oligoperoksit kullanılarak polimer zincirinde ayrıışmayan peroksijen gruplarına sahip aktif polimer elde edilir. Diğer monomer ikinci adımda serbest radikal başlatıcısı olarak bu aktif polimerin mevcudiyetinde polimerleştirildiğinde yüksek verimli blok kopolimerler elde edilir. Bu iki polimerizasyon adımı aşağıdaki gibi gösterilebilir.



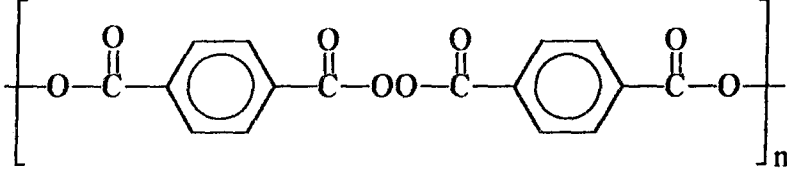
Aktif polimer



Blok kopolimer

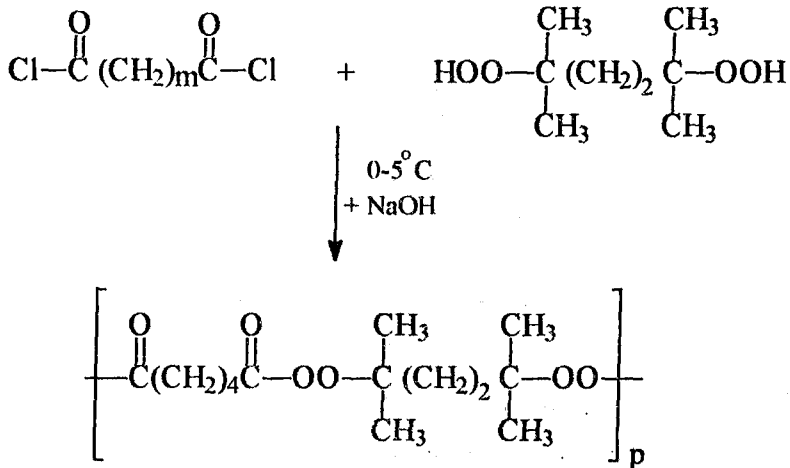
Oligoperoksitler serbest radikalik mekanizma ile blok kopolimerleri oluşturduğu iyi bilinmektedir.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ve alifatik diasit klorürlerinin reaksiyonuyla hazırlanan bazı oligoperoksitlerin vinil monomerlerinde çözünürlüğünün olduğu bulundu [14].

Bu ilk oligoperoksit Pechmann ve Vanino [15] tarafından  $0-5^\circ\text{C}$  'de sodyumperoksit ile ftalodiklorür reaksiyonu ile hazırlandı. Woodward ve Smets [16] polimerik yapının ve formülünün aşağıdaki gibi olduğunu önerdiler.



Ftalo peroksit oligomeri

Bu araştırmacılar  $70-75^\circ\text{C}$  'de bazı vinil monomerlerinin polimerizasyonunda bu oligoperoksiti kullandılar. Aktif polimerler ve diğer vinil monomerleri stiren blok kopolimerlerini stiren ve metilmetakrilatla vinil asetat blok kopolimerlerini verdiler. Isıya, sürtünmeye ve diğer etkilere duyarlılıkları nedeniyle adipoil, azeloil ve sebacoil peroksitler blok kopolimer elde etmek için vinil polimerizasyonunda uygun değildir [17]. Dikarboksilli asit serileri genellikle solventlerde çözünebilen oligoperoksitlerin sentezinde kullanılmaktadır. Oligoperoksitler diasit klorürlerin veya sodyum peroksit (hidrojen peroksit), diğer karboksilik asitler, dihidroperoksitler gibi çift fonksiyonlu peroksitlerle diasitlerin mono- $\alpha$ -substitue dikloridlerinin eşit miktarlardaki reaksiyonlarıyla sentezlenebilir. Oligoperoksit hazırlamak için kondenzasyon reaksiyonuna tipik bir örnek aşağıdaki gibi gösterilebilir [18].



Oligoperoksit,  $p=3-4$

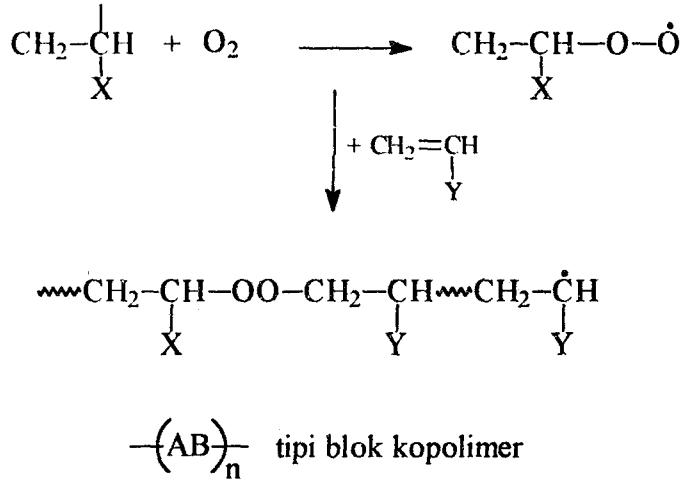
Tek fonksiyonlu hidroperoksitlerin oluşumunda (butilhidroperoksit, perbenzoik-asit) mono, di ve tri peroksitler benzer bir yöntemle hazırlanır. Oligoperoksitin sentezi 0-5 °C 'de diasit klorürü içeren organik faz ile peroksit ve NaOH içeren sulu fazın ara yüzey kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. Son olarak polimerik peroksitlerin farklı sentez yöntemi Hazer ve Baysal tarafından ortaya konmuş olup alifatik bir diizosyanat ile bir dihidro peroksitin eşdeğer miktarlarının reaksiyonuyla polimerik peroksikarbamat sentezlenmiştir [19].

Oligoperoksit bileşiklerindeki peroksit gruplarının sayısı arttıkça blok kopolimerdeki aktif olmayan polimer miktarı azalır. Örneğin, diperoksit bileşiği (molekül başına iki peroksit grubu) kullanıldığında inaktif polimerin gravimetrik oranı %25'e ulaşır; p=10'lu oligoperoksit için (molekül başına on peroksit grubu) inaktif polimerin gravimetrik oranı %1'den daha azdır. Dolayısıyla blok kopolimerlerin sentezinde homopolimer oluşumunu azaltmak için mümkün olduğunca bir çok peroksi grubuna sahip oligoperoksit hazırlamak önemlidir.

Farklı aktivitelere sahip peroksi grupları içeren oligomerik peroksi bileşikleri polimerizasyon başlatıcısı olarak büyük öneme sahiptir. Açıl peroksi grubunun peroksi eter grubundan (sırasıyla  $E_a=30$  kcal/mol ve 36 kcal/mol) daha kolay ayrıştığı gözlemlendi. Aynı zamanda mono- $\alpha$ -substitue oligoperoksitlerdeki substituentten daha uzak peroksi grupları substitüente en yakın peroksi grubundan daha önce ayrışır (sırasıyla  $E_a=24-27$  kcal/mol ve 30-32 kcal/mol).

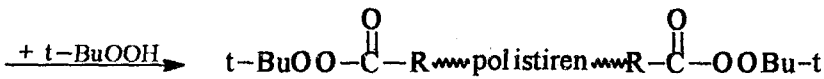
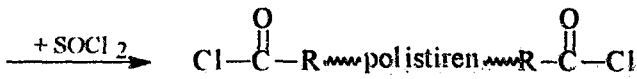
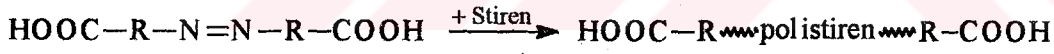
Oligoperoksit ile kopolimerizasyon reaksiyonundaki diğer önemli nokta şudur: Diperasit ve dibazik asit klorürlerindeki metilen grupları birbirinin aynıdır. Peroksitlerin çözünürlüğünü düzenleyen peroksi grupları arasındaki metilen gruplarının uzaması oligomerik zincirin sağlamlığını azaltır.

**d) Makrobisperoksitler:** Peroksit gruplarına sahip polimerler, bazı vinil mono-merlerinin polimerizasyonunda kullanıldığında bir yada iki basamakta elde edilir. Ceresa [20] peroksitlenmiş polimerlerle blok kopolimerleri sentezlenmiştir. Metilmetakrilat, stiren ve vinil asetatın çözülmüş oksijen varlığında polimerizasyonun artması esnasında, peroksi zinciri polimer iskeletini gösterir.



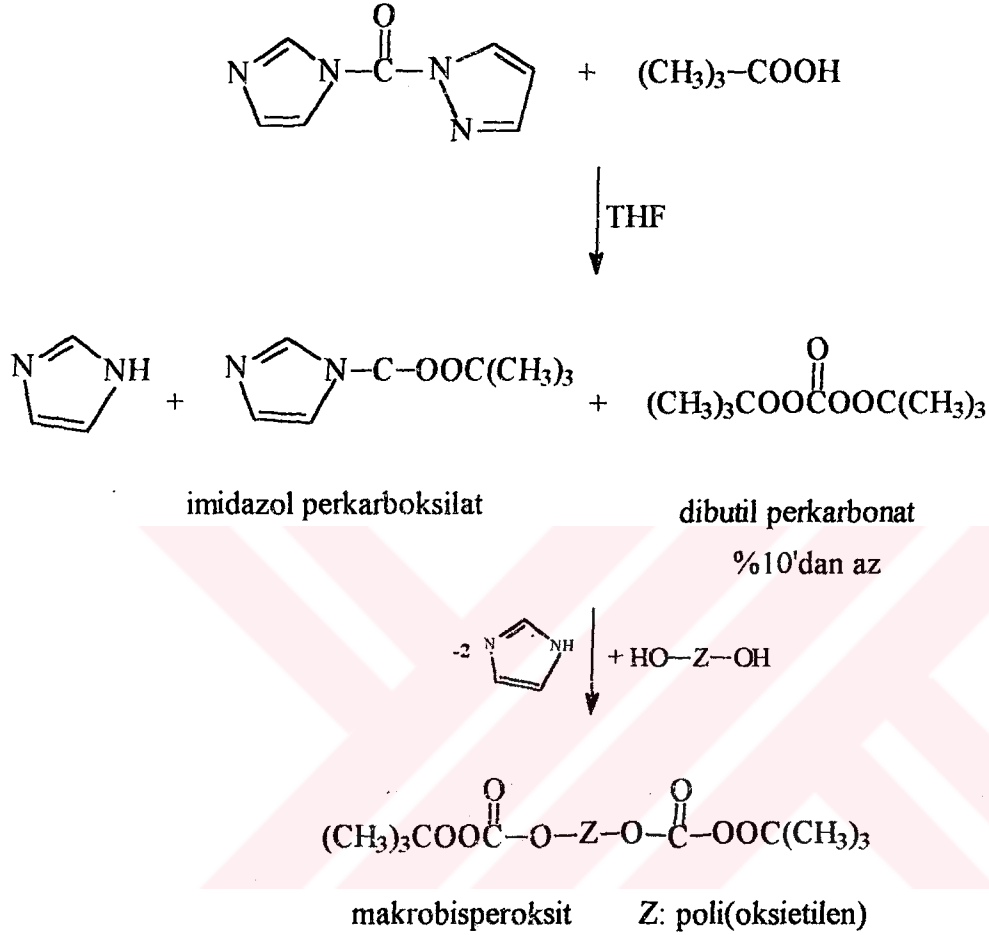
Smets ve arkadaşları [21-22] vinil-klorür blok kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonunu tanımladılar. Stiren-metilmetakrilat ve stiren-akrilik esterlerin emülsiyon polimerizasyonu ozon ve oksijenle izoataktik polipropilen reaksiyonuyla elde edilen peroksitlenmiş polipropilen ile başlatıldı.

Bazı araştırmacılar 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) ile monomerleri polimerleştirerek karboksilik uç gruplu polimerler sentezlemişlerdir [23-24]. Daha sonra bu polimeri  $\text{SOCl}_2$  aracılığıyla asit klorürüne dönüştürdüler ve piridin mevcudiyetinde t-butilhidroperoksit ile muamele ettiler. Böylece iki peroksit uç gruplu terminal polimerler elde ettiler. Beylen ve Smets [25] polistireni karboksilli uç gruplarının sadece çok düşük verimle perester grupları haline dönüştüğünü belirttiler.

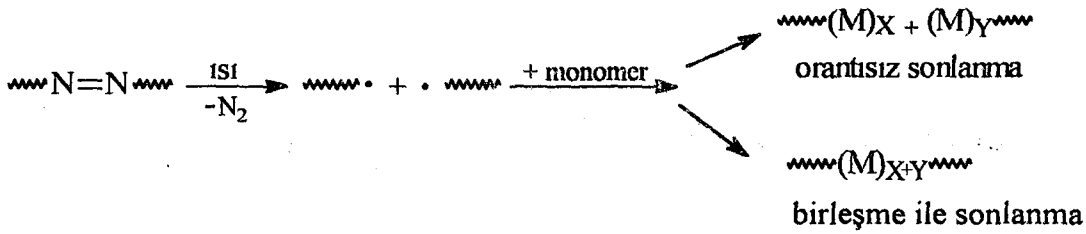


Sert bir polimer zincirinde yumuşak polimerlerin (örneğin; polieter, poliester gibi) bulunması polimerin esnekliği üzerine pozitif bir etkiye sahiptir. Bu yaklaşımların birinde polieterlerin terminal hidroksil grupları mono-t-butilperoksi süksinil klorürün kondenzasyon reaksiyonuyla perester gruplarına dönüştürülür. t-Butilhidroperoksit ile  $\text{N,N}'$ -karbonildiimidazol kullanılarak yüksek verimle imidazol perkarboksilat oluşturuldu.

Makrobisperoksitler ile polimerizasyonda amaç, polimer maddenin uçlarını peroksit ile kapatmak esastır. Polietilenglikol, poliesterler gibi uçları  $-OH$ ,  $-COO^-$  fonksiyonlu grup içeren polimerlerin uçları peroksit ile kapatılır.



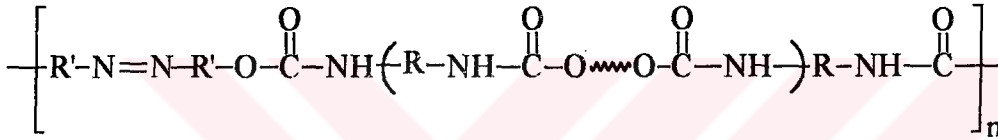
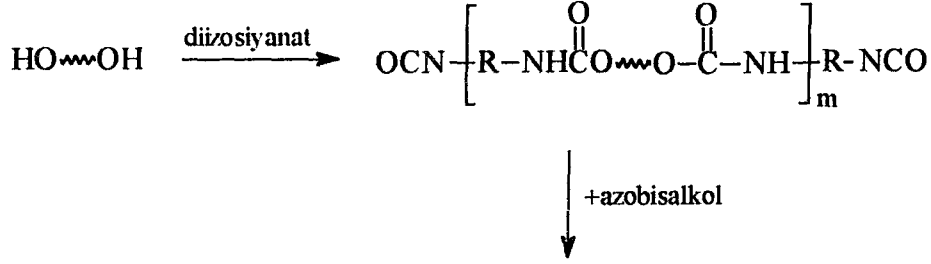
**e) Makroazo Başlatıcılar:** Makroazo başlatıcıların yaygın karakteristik reaksiyonu bir polimer radikali vermek için parçalanması ve daha sonra diğer bir monomerin ilavesiyle blok kopolimerizasyona uğramasıdır.





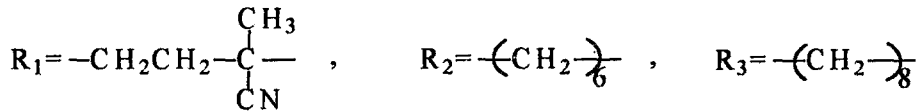
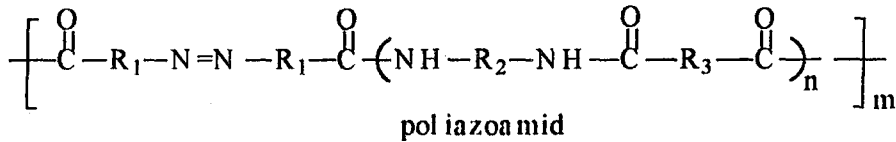
Makroazo başlatıcılar dört grupta incelenebilir.

**1. Poliazokarbamatlar:** Bu yöntem diizosiyanat uç grupları ve azo-bissiyano-n-pentanol ile poli (oksipropilen) glikol ( $M_n=2000$  ve  $4000$  g/mol) yada poli (oksi-tetrametilen) glikol ( $M_n=2200$  g/mol) arasında zincir büyütme reaksiyonunun esasını oluşturur [26]. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



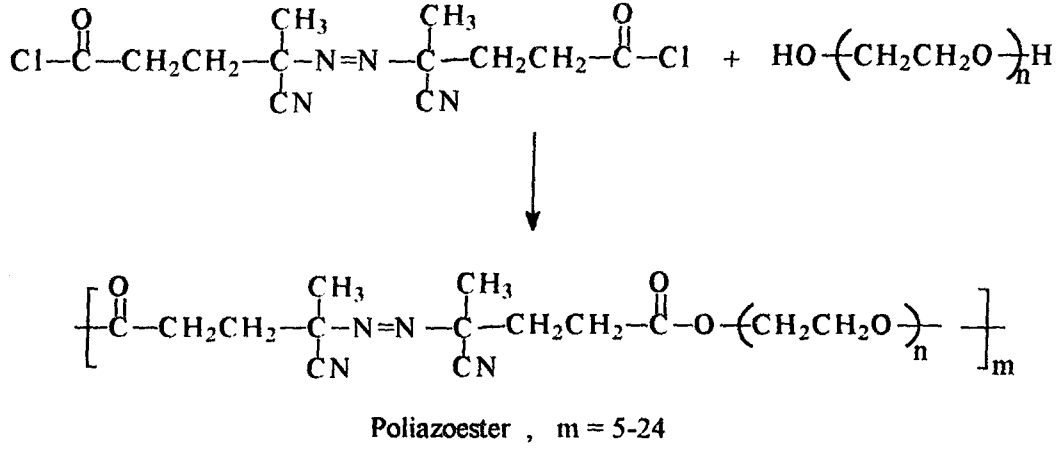
Burada R ve R' diizosiyanat ve azo-bisalkolün hidrokarbon bakiyeleridir.

**2. Poliazoamidler:** -N=N- birimleri içeren polimerik azoamidler, adipoylchlorür ve heksametilendiamin arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu reaksiyon az miktardaki 4,4'-azobis(4-siyano-pentanoil klorür) ile oda sıcaklığında yapılmıştır. NaOH çözeltisi ve  $\text{CCl}_4$  ya da benzen organik faz olarak kullanıldı [27,28]. Poliamid içeren bir blok kopolimer poliamidin azo birimlerinin parçalanmasıyla hazırlanabilir. Genel bir poliazoamid aşağıdaki gibi elde edilebilir.

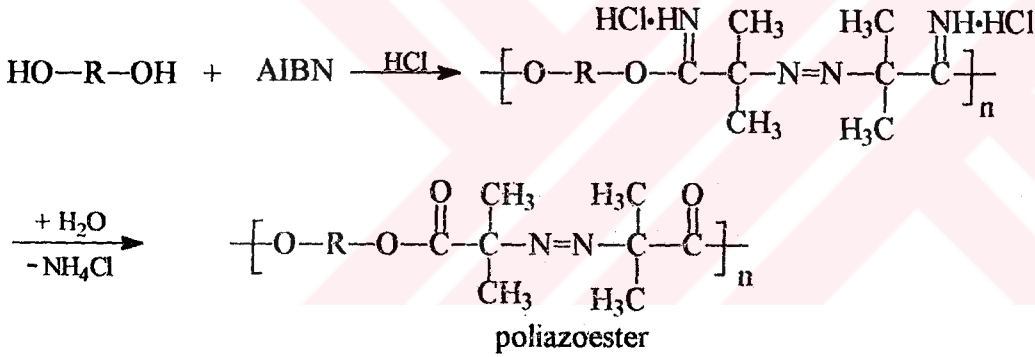


**3. Poliazoesterler:** Laverty ve Gardlund [29] zincirde bir kaç tane azo grubu taşıyan bir poliazoester oluşturmak için dihidroksi uç gruplu polioksietilen ile 4,4'-azobis (4-

Siyanopentanoilklorür) arasındaki kondenzasyon reaksiyonuyla polietilen ( $M_n=300, 600, 1000, 4000, 6000, 12000$  g/mol) ve polivinilklorür blok kopolimerlerini hazırladılar.

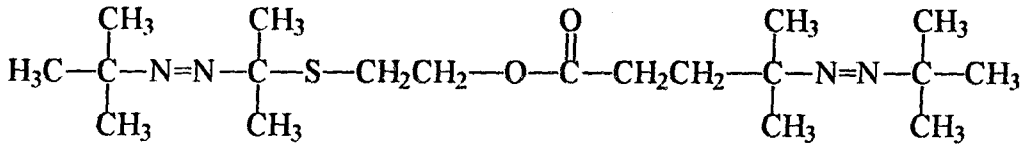


Heitz ve arkadaşları [30,31] aynı tür poli azoesterleri Pinner sentezi yoluyla AIBN ve polietilenglikolden  $0-5^\circ\text{C}$  'de kuru HCl geçirilerek elde ettiler.

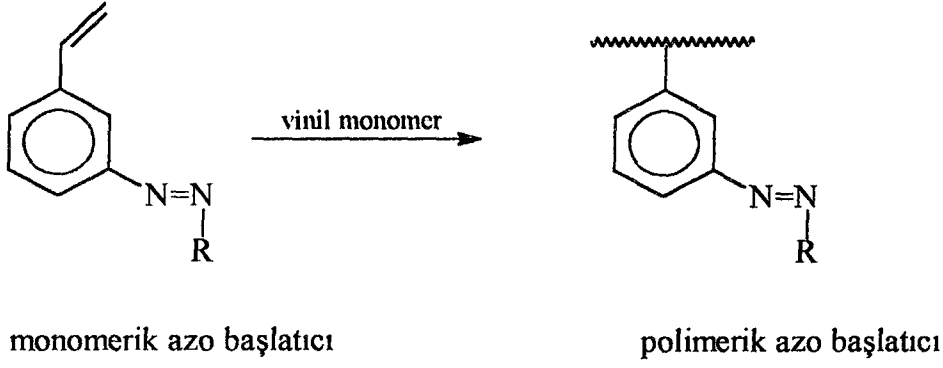


R= di-, tri-, tetra-, poli(etilenoksit)glikol ve 1,6 heksandiol;  $n < 12$

**4. Diğer azo katalizörleri :** Sheppard ve McLeay [32,33] iki farklı termal kararlılığa sahip azo katalizörlerini sentezlediler.

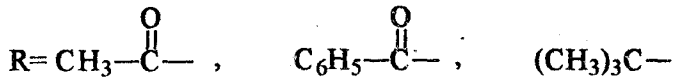
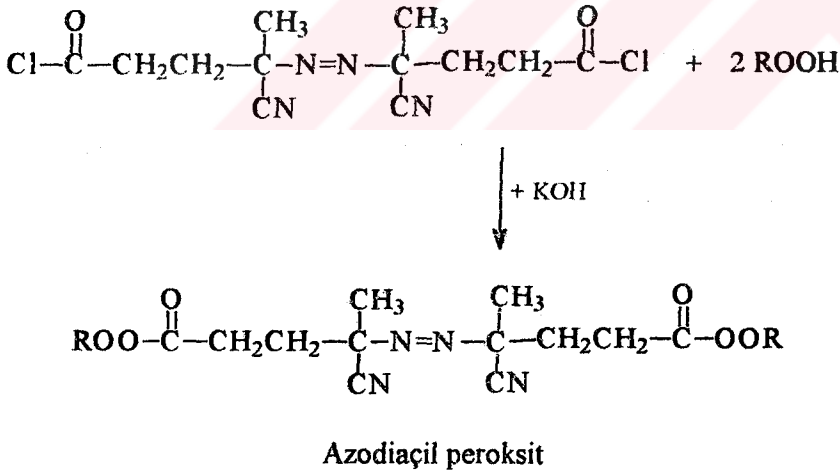


Bazı yeni azo başlatıcılar Nuyken ve arkadaşları [34,35] tarafından hazırlanmıştır.

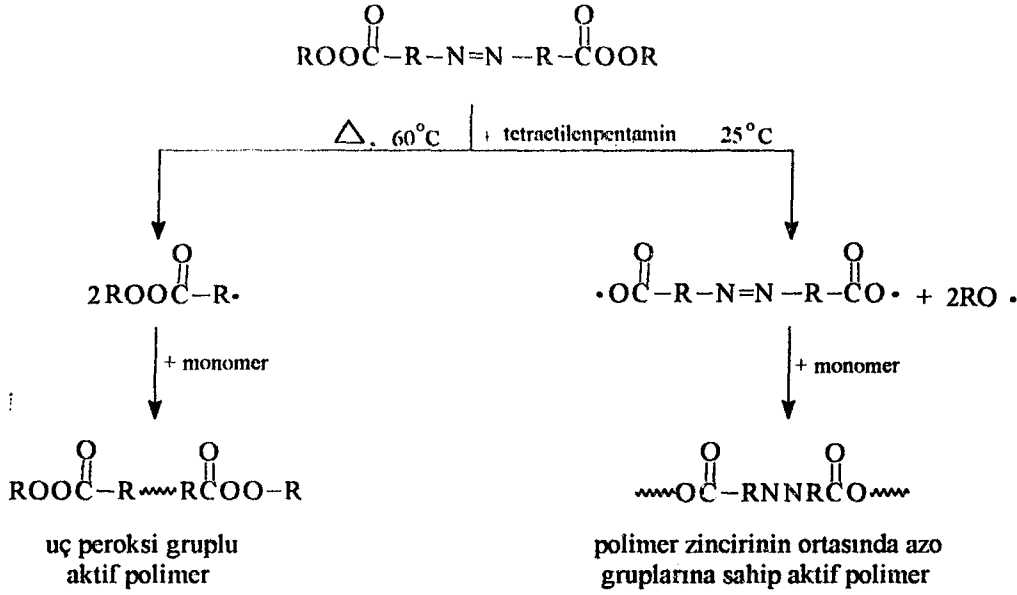


**f) Azoperoksidik Başlatıcılar:** Azoperoksit bileşiklerindeki azo ve peroksi gruplarının termal kararlılıklarının farklı olması blok kopolimer sentezinde önemlidir. Azo ve peroksi grupları içeren azoperoksidik başlatıcılar birinci adımda parçalanarak radikal oluşturur ve azo grupları vinil monomerleri ile polimerizasyonu başlatarak (60°C) polimer zincirinde peroksi grupları içeren aktif polimerler elde edilir.

Oligoperoksitlerle blok kopolimer sentezinde olduğu gibi aktif polimer ikinci adımda yeni bir vinil monomerinin termal polimerizasyonu  $\approx 80^\circ\text{C}$  'de gerçekleştirilir ve böylece blok kopolimer ele geçer. Azoperoksidik başlatıcıların bilinen bir sentezi de 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit diklorür) ve t-butilhidroperoksit, perasetikasit ve perbenzoik asit kondenzasyonu ile gerçekleştirilir [36].



Polimerizasyonun ilk basamağında azoperoksidik başlatıcının azo grubu veya peroksi gruplarının ayrışmasıyla vinil monomerleri mevcudiyetinde serbest radikaller oluşur.



İkinci adımda, aktif polimer ikinci vinil monomerinin polimerizasyonunu başlatır. Azoperoksidik başlatıcıların ardışık olarak parçalanmasına bağlı olarak bir blok kopolimer oluşumundaki son yeni polimerin oluşum işlemini ardışık olarak başlatacak peroksidik uç gruplar içeren makro moleküllerin eldesi için uygundur.

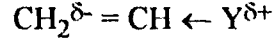
Multi blok kopolimer sentezinde kullanılan poliazoperoksi başlatıcısı Hazer [37] tarafından tanımlandı. İzosiyanat gruplarına sahip polimerik peroksikarbamatlar ve peroksi karbamatlar diizosiyanat ve bunun uç gruplu prepolimerlerin ardışık birleşme reaksiyonları ile hazırlanır. Bu polimerik peroksi karbamatlar blok kopolimerleri sentez için faydalı intermedialar sağlar [38]. Bunun yanında poliazoester blokları içeren polimerik peroksikarbamat başlatıcıları, bu başlatıcılar birkaç basamak içeren bir işlemle radikal polimerizasyonu ile multi blok kopolimerler hazırlamak için kullanılabilir [6].

### 1.5. Başlamayı Sağlayan Başlatıcının Seçimi

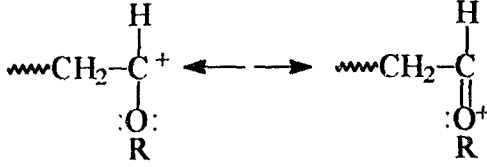
İyi bir başlatıcı demek, ısıtıldığı, ışınlandırıldığı veya kimyasal tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir [1].

Başlatıcılar genel olarak serbest radikal, anyonik ve katyonik olmak üzere üç sınıfta toplanabilir. Bir monomer için hangi başlatıcının kullanılacağı, o monomerin içerdiği  $R_1$  ve  $R_2$  gruplarına bağlıdır. Olefin çift bağının başlatıcı ile nasıl tepkimeye gireceğini bu gruplar etkiler, yani  $\pi$  bağının heterojen veya homojen olarak bölünmesi olefinin yapısına bağlıdır [39]. Karbon-karbon çifte bağı bulunan bir alken molekülünün radikal, anyonik ya da katyonik başlatıcılarla polimerleşme olanağı substitue grubun indüktif ve rezonans etkilerine bağlıdır.

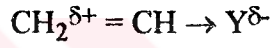
Alkoksî, alkil, alkenil, fenil gibi elektron itici substituentler karbon-karbon çifte bağında elektron yoğunluğunu artırarak, katyonik başlatıcılarla bağlanmayı kolaylaştırır.



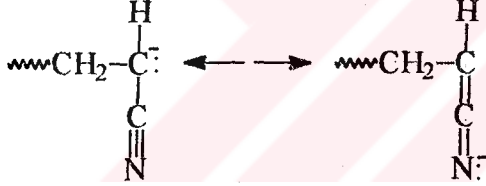
Bundan başka, bu tür substituentler, vinil eterlerin polimerizasyonunda olduğu gibi büyümekte olan katyonik grubun rezonansla kararlı kılınmasını da sağlar.



Siyano, aldehit, keton, asit ve ester gibi elektron çekici gruplar, çifte bağdaki elektron yoğunluğunu azaltarak anyonik türlere saldırısını kolaylaştırır.

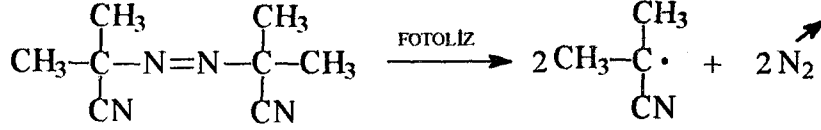
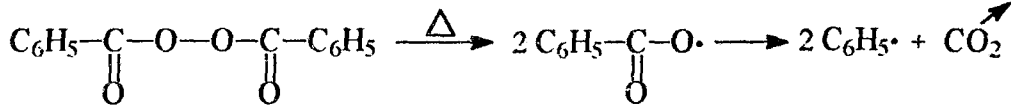


Bu substituentler büyümekte olan anyonik grupları rezonans ile kararlı hale getirir.



Katyonik ve anyonik polimerizasyona karşı monomerlerin oldukça büyük bir seçicilik gösterdikleri fakat bunun tersine hemen hemen bütün karbon-karbon çifte bağları radikal başlatıcılarla polimerizasyon vermektedir. Radikaller nötral oldukları için  $\pi$  bağına hücum etmekte özel koşul aramazlar. Büyümekte olan radikalın kararlı kılınmasında güçlük göstermezler.

Bunlara örnek olarak Benzoil peroksit ( $\text{Bz}_2\text{O}_2$ ) ve 2,2'-Azobis-izo-butironitril (AIBN) verilebilir [39].



Bazı monomerler için uygun polimerleşme yolları.

Monomer	Serbest Radikal	Anyonik	Katyonik	Koordinasyon
Etilen	+	-	+	+
Propilen	-	-	-	+
Bütadien-1,3	+	+	-	+
İzopren	+	+	-	+
Stiren	+	+	+	+
Vinil klorür	+	-	-	+
Vinil eter	-	-	+	+
Vinil ester	+	-	-	-
Metakrilatlar	+	+	-	+
Akrilonitril	+	+	-	+

+, monomer yüksek molekül ağırlıklı polimer verir,  
-, polimerleşmez yada sadece oligomer verir.

Bu çalışmada; 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) ve 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hekzan (Lüperox-2,5-2,5)'den yeni bir iki fonksiyonlu azoperoksi başlatıcı: "Oligo-4,4'-azobis-siyanopentanol-5-peroksi-2,5-dimetil-n-hekzil peroksit", "Lu-Ab" sentezlendi. Azo ve peroksit gruplarının ısısal kararlılıkları farklı olduğundan düşük sıcaklıkta azo grupları parçalanıp serbest radikal polimerizasyonu başlatabilir ve ana zincirde peroksit grupları bulunan aktif polimerler elde edilir. Bu aktif polimerler yeni bir monomerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılıp blok kopolimerler sentez edilebilir. Çalışmamızın yüksek lisans tezini oluşturan birinci kısımda Lu-Ab ile 60°C 'de başlatılan Metilmetakrilat ve Stirenin düşük dönüşümlü polimerizasyon kinetiği, bazı kinetik sabitlerin hesabı ve başlatıcı ve aktif polimerlerin spektroskopik, ısısal, mekanik ve viskoelastik özellikleri etrafıca incelenmektedir.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler

#### 1. 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit):

Aldrich A.G. ürünü idi ve aynen kullanıldı.

#### 2. Fosforpentaklorür:

Merck A.G. ürünü idi ve aynen kullanıldı.

#### 3. 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hekzan (Lüperoks 2,5-2,5):

Lucidol Divison Penwalt Corp ürünü idi ve aynen kullanıldı.

#### 4. Metilmetakrilat:

Merck A.G. ürünü idi ve %10 'luk NaOH ve saf su ile yıkandıktan sonra susuz  $\text{CaCl}_2$  ile kurutuldu.  $\text{CaH}_2$  üzerinden  $30^\circ\text{C}$  'de ve 30 mm Hg 'de destillendi.

#### 5. Stiren:

Merck A.G. ürünü idi ve %10'luk NaOH ve saf su ile yıkandıktan sonra susuz  $\text{CaCl}_2$  ile kurutuldu.  $\text{CaH}_2$  üzerinden  $30^\circ\text{C}$  'de ve 10 mm Hg 'de destillendi.

#### 6. Piridin:

Merck A.G. ürünü idi ve aynen kullanıldı.

7. Benzen, kloroform, hidroklorik asit, sülfürik asit, tetrahidrofuran, n-hekzan, metanol, petroleteri, dietileter Merck A.G. ürünü idiler. Ayrıca izopropilalkol  $\text{CaH}_2$  ve asetik asit  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinden 24 saat refluks dan sonra destillenerek kullanıldılar.

#### 8. Azot Gazı:

Habaş A.Ş. 'den alındı ve aynen kullanıldı.

### 2.2. Kullanılan Aletler

#### 2.2.1. Rotary Evaporatör

Buchi marka R-110 model idi. Çözeltilerden çözücüyü buharlaştırma yoluyla maddeyi saflaştırmada kullanıldı.

#### 2.2.2. Vakumlu Etüv

Nüve marka EV 018 model idi. Etüvün üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre vardı. Elde edilen polimerik maddeleri kurutmada kullanıldı. Etüvün basıncını

1 mm Hg'a düşürmek amacıyla S & C ürünü BS-5000-11 model bir vakum pompası kullanıldı.

### 2.2.3. Mağnetik Karıştırıcı

Janke & Kunkel IKA-MAG model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar karıştırma işlemlerinde kullanıldı.

### 2.2.4. Yağ banyosu

Polimerlerin yapılması esnasında sabit sıcaklıkta polimerleştirme ortamını sağlamak amacıyla bir yağ banyosu kullanıldı. Yağ banyosu üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlamak amacıyla üstten karıştırıcı kullanıldı.

### 2.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi, GPC

Shimadzu CR4A bilgisayar ve yazıcısı, Shimadzu CTO-6A kolon fırını, Shimadzu RID-6A refraktif detektör LC-9A likit pompasından oluşan bir sistemdir. Polimerlerin molekül ağırlıklarının tayininde GPC 804 nolu kolon kullanıldı. Cihazda kullanılan THF'nin akış hızı 0.75 mL/dakika olup standart olarak kullanılan polistiren örneklerinin molekül ağırlıkları 9000, 50000, 90000 ve 200000 g/mol arasında değişmektedir.

### 2.2.6. <sup>1</sup>H-NMR Spektrofotometre

Bruker AC 200 L-200 MHz model <sup>1</sup>H-NMR spektrofotometre elde edilen ürünlerin yapı aydınlatmasında kullanıldı.

### 2.2.7. IR Spektrofotometre

Bu çalışmada, Perkin Elmer yapımı 177 model grating IR spektrofotometresi kullanıldı. Alet 2.5 ile 16 mikron dalga boyları (4000 ile 625 cm<sup>-1</sup> dalga sayıları) arasında örneklerin spektrumlarını vermekte idi. Polimerlerin spektrumları ise çözeltilerden elde edilen ince filmlerinden çekildi.

### 2.2.8. Termal Gravimetrik Analiz, TGA

Du Pont 910 model idi. Polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı. Cihazın tarama hızı 10°C/dak. ve kullanılan madde miktarı yaklaşık 10 mg dır.



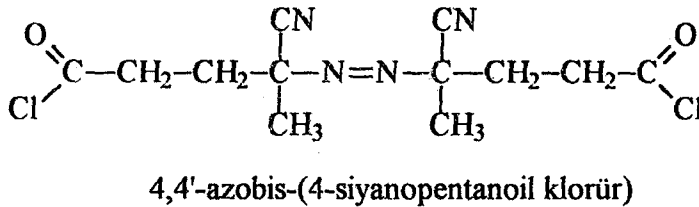
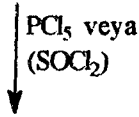
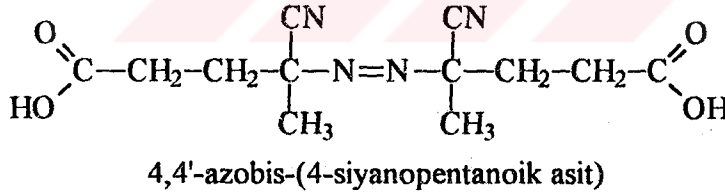
## 2.3. Deneylerin Yapılışı

### 2.3.1. 4,4'-Azobis-(4-siyanopentanoil klorür) Sentezlenmesi

4,4'-Azobis-(4-siyanopentanoik asit) 'ten 4,4'-Azobis-(4-siyanopentanoil klorür) 'ün eldesi iki farklı yöntem kullanılarak yapıldı.

#### I.Yöntem

Literatüre uygun olarak [40] 300 mL 'lik bir balona 5g 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoik asit) ve 60 mL benzen koyularak mağnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 45 dakika kendi halinde karıştırıldı. Sonra her 45 dakikada 1.4 g fosforpentaklorür ( $\text{PCl}_5$ ) ilave edildi. Bu ilaveler yapılırken sistemin sıcaklığı  $30\text{-}35^\circ\text{C}$  'ye kadar ısıtıldı ve gazın çıkışı gözlendi. İlave edilen toplam  $\text{PCl}_5$  miktarı 4.2 g idi. İlaveler bittikten sonra sistem kendi halinde 45 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra rotary evaporatör de çözücü uçuruldu ve 3 mL  $\text{CHCl}_3$  ilave edilip petrol eterinde kristallendirildi. Azo-bis siyanopentanoil klorür kristalleri cam kroze kullanılarak vakumda süzöldü. Çökelti iki kez 10 mL'lik kısımlar halinde petrol eteriyle (k.n.  $40\text{-}60^\circ\text{C}$ ) ve 3 kez de petrol eteri-n-hekzan (1:3) ile yıkandı. Çok açık sarı renkteki çökelti su trompu ile sağlanan vakum altındaki desikatörde 3-4 saat kurutulduktan sonra kullanılıncaya kadar buzdolabında saklandı (e.n.  $97^\circ\text{C}$ ). Verim %75.



#### II. Yöntem

Literatüre uygun olarak [41] 300 mL 'lik bir balona 5g 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoik asit) ve 60 mL  $\text{SOCl}_2$  koyulur. Daha sonra önceden hazırlanan ve mağnetik

karıştırıcı üzerine yerleştirilen buzlu-su banyosuna balon oturtulur. Sistem 5-10 °C de 3-4 saat kendi halinde karıştırılır ve karışımın sonunda balonda sarı renkte yağimsı bir tabaka oluşur. Sonra balon içindeki  $\text{SOCl}_2$  evaporatörde uçurulur. Yağimsı madde 3-4 mL  $\text{CHCl}_3$  da çözünür ve bir behere aktarılır. Sonra behere damla damla n-hekzan ilave edilir. Bulanıklık görülünce n-hekzan'ın bir kaç damla fazlası ilave edilir ve buzdolabına koyularak bekletilir. Sonra ele geçen kristaller su trompunda kurutuldu (e.n. 97°C). Verim %75.

### 2.3.2. Oligo(4,4'-azobis-siyanopentanoil-5-peroksi-2,5-dimetil-n-hekzilperoksit), Lu-Ab 'ın Sentezlenmesi

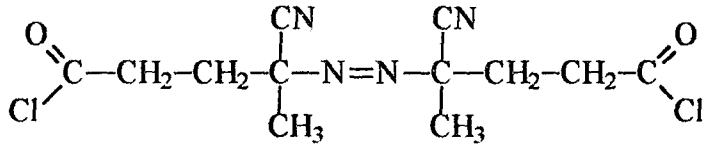
#### I. Yöntem

Önceden hazırlanan ve mağnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen buzlu-su banyosuna oturtulan 1L'lik beher içine 3.90 g Lüperoks 2,5-2,5 ve 5 mL %30 'luk sulu NaOH ilave edilip Lüperoks 2,5-2,5 tamamen çözününceye kadar karıştırılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra 6.96g. 4,4'-azobis (4-siyanopentanoil klorür) 40 mL eterde çözülür ve üzerine bazik hidroperoksit çözeltisi 2 saat içerisinde damla damla ilave edilir. Bu esnada ortamın sıcaklığının 0-5°C olmasına dikkat edilir. Reaksiyonun sonunda oluşan kalıntıları gidermek için beher içerisindeki karışım süzgeç kağıdından süzülür. Berrak su-eter fazı ayırma hunisine alınarak su fazları toplanır. Eter fazı ayrılır. Sulu faz iki defa 30 mL'lik eter ile yıkanıp eter fazı ile birleştirilir. Eter fazı saf su ile yıkanır,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutulur ve evaporatörde eter uçurulur. Oluşan azo-peroksit beyaz kristalleri vakumda kurutulur. Verim %20'dir.  $p=3.8$ ,  $M_n=1586$  g/mol.

#### II. Yöntem

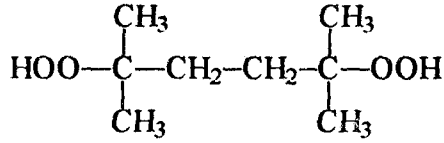
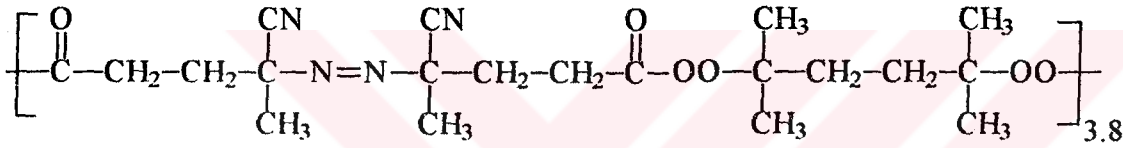
Literatüre uygun olarak [42] birinci yönteme benzer bir metod ile 3.56 g Lüperoks 2,5-2,5 ve 1.65 g Pridin 10 ml eter içerisinde çözülür. Daha sonra 20 mL eterde 6.34 g 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoil klorür) çözülür. Bu çözelti piridinli ortama yavaşca ilave edilir. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 0-5 °C arasında ve reaksiyon süresi 4 saattir. Bu işlemin sonunda karışım 30 mL saf su, %10 'lu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve %10'luk  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile yıkan-dıktan sonra susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden bir gece kurutulur. Diğer işlemler I. yöntemdeki gibi yapılır. Bu yöntemde de verim %20 bulunmuştur.

Elde edilen oligoperoksitin [OP] tekrarlayan birim sayısının  $p=3.8$  ve  $M_n=1586$  g/mol olduğu bulunmuştur.



4,4'-azobis-(4-siyanopentanoil klorür)

+

2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hekzan  
(Lüperoks-2,5-2,5)Oligo (4,4'-azobis-siyanopentanol-5-peroksi-2,5-dimetil-n-hekzil peroksit)  
(Lu-Ab)

### 2.3.2.1. Lu-Ab 'ın IR ve NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

IR örnekleri NaCl pencerelere Lu-Ab 'ın  $\text{CHCl}_3$  çözeltisi sürülüp, çözücü uçurulmasıyla hazırlandı. NMR örnekleri 0.01g civarında Lu-Ab 'ın 1 mL 'lik  $\text{CDCl}_3$  çözeltileri şeklinde hazırlandı.

### 2.3.2.2. Lu-Ab 'da İyodometrik Yöntemle Peroksijen Analizi

250 mL 'lik bir erlenmayere 0.1g Lu-Ab tartıldı. Üzerine 50 mL izopropilalkol , 10 mL buzlu asetik asit ve 1 mL doymun KI çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında 10 dakika kaynatıldı. Daha sonra geri soğutucu 20 mL izopropilalkol ve 25 mL safsu ile yıkanarak erlenin çeperlerinde kalmış olabilecek iyot bulaşıklarında erlenin içine alındıktan sonra erlenin ağzı kapatılarak musluk suyu ile soğutulur. Sonra ayarlı 0.1N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ile titre edildi. Lu-Ab 'ın % peroksijen miktarı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$\% \text{ Peroksijen} = \frac{S * N * E}{1000 * T} * 100$$

Formülde S sarfedilen 0.1N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hacmi (mL), N tiyosülfat çözeltisinin normalitesinin, E peroksijen grubunun eşdeğer ağırlığı (32/2), T ise örneğin tartılan miktarı (g) dir.

Lu-Ab için peroksijen miktarı %8.2 bulunmuştur. Teorik miktar %15 dir.

### 2.3.2.3. Termogravimetrik yöntemle Lu-Ab 'da Azot grubu Analizi

1 mg örnek tartılarak  $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ 'lık ısıtma hızı ile ağırlık kaybı grafiği elde edildi.  $120^\circ\text{C}$  'de azo grubunun ağırlık kaybı ölçülerek tüm bozunma skalasına oranlanarak azo gruplarının yüzdesi hesaplandı.  $\text{N}_2$ : %7,4 (bulunan), Teorik: % 6,9

### 2.3.2.4. Lu-Ab 'da Molekül Ağırlığı Tayini

Lu-Ab'ın molekül ağırlığı GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) yöntemiyle yapıldı. Bu yöntemde önce GPC aletine değişik molekül ağırlığına sahip polistiren örnekleri THF da hazırlanmış standart çözeltileri enjekte edilerek standart değerler elde edilir. Daha sonra molekül ağırlığı bulunacak Lu-Ab 'dan 10 mg alınır ve 10 mL THF da çözülür. Bu çözelti özel GPC enjektörü ile alete şırınga edilir ve belli bir müddet sonra nümünemizin molekül ağırlığı sayı ortalaması  $M_N$ , molekül ağırlığı ağırlık ortalaması  $M_W$  ve heterojenlik indisi  $M_W/M_N$  cihaza bağlı bilgisayardan çıktısı alınır. Bu yöntemle elde edilen Lu-Ab'ın molekül ağırlığı sayı ortalaması 1586 g/mol olarak bulundu. Standart olarak kullanılan polistiren örneklerinin molekül ağırlıkları 9000, 50000, 90000 ve 200000 g/mol arasında olup, GPC 804 nolu kolon kullanılmıştır.

### 2.3.3. Stiren ve Metilmetakrilat 'ın Lu-Ab ile Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu

Stiren ve metilmetakrilatın Lu-Ab ile belirli miktarları alınarak polimerizasyon tüpleri içersine konuldu. 30 saniye süreyle bir şırınga iğnesi yardımıyla azot gazı geçirilerek polimerizasyon çözeltisi içersindeki hava kovularak ortamın inert olması sağlandı. Polimerizasyon tüpleri  $60^\circ\text{C}$  'de sabit sıcaklıktaki yağ banyosuna daldırılarak belirli süreler için polimerleştirildi. Bu süreler sonunda tüpler yağ banyosundan alınarak polimer çözeltileri 30-40 mL'lik metanol içine boşaltılarak çöktürüldü. Çöken polimerler metanolden alındıktan sonra  $40^\circ\text{C}$  'deki vakumlu etüvde bir gece kurutuldu. Elde edilen polimerler tartılarak % dönüşümleri hesaplandı. Polimerizasyon kinetiğini inceleyebilmek için % 15 'den düşük dönüşümlerde çalışıldı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde edilen polimerin ağırlığı (g)}}{\text{Monomerin ağırlığı (g)} + \text{Başlatıcının ağırlığı (g)}} * 100$$

R<sub>p</sub> polimerizasyon hızı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$R_p = \frac{\text{Dönüşüm}}{\text{Zaman (sn)}} * \frac{d^{60^\circ \text{C}} \text{ Monomer}}{\text{St veya MMA'nın molekül ağırlığı}} * 1000$$

Burada stirenin yoğunluğu  $d^{60^\circ \text{C}} = 0.87 \text{ g/cm}^3$ , metilmetakrilatın yoğunluğu  $d^{60^\circ \text{C}} = 0.90 \text{ g/cm}^3$  dür. Stirenin molekül ağırlığı =  $104.15 \text{ g/mol}$ , metilmetakrilatın molekül ağırlığı =  $100.12 \text{ g/mol}$  dur.

### 2.3.4. Aktif Polistiren ve Aktif Polimetilmetakrilatın Karakterizasyonu

#### 2.3.4.1. Peroksijen Analizi

Polimerlerin peroksijen yüzdesi 2.3.2.2. bölümünde Lu-Ab'da peroksijen analizinde anlatıldığı gibi belirli bir miktar örneğin 50 mL izopropilalkol, 10 mL asetik asit ve 1 mL doymuş KI çözeltileriyle beraberce geri soğutucu altında 15 dakika kaynatılarak eşdeğer miktarda açığa çıkan iyodun ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile geri titre edilmesiyle bulundu. Aktif polimerler daha büyük moleküllu maddeler olduğu için kaynatma süresi peroksit gruplarının tamamını parçalaya bilmek amacıyla daha uzun tutulmuştur. Aktif polimerlerin peroksijen miktarı termogravimetrik yolla da tayin edilerek iyodometrik analizle uygun sonuçlar bulunmuştur.

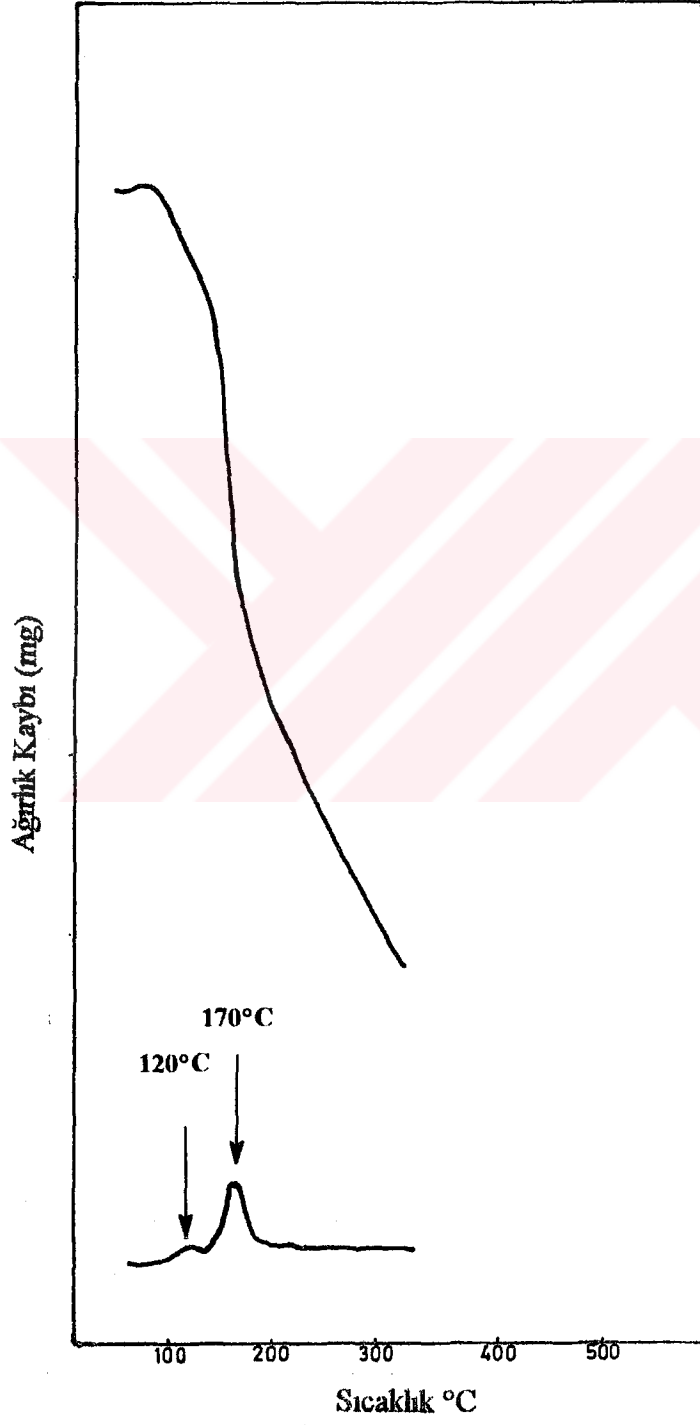
#### 2.3.4.2. Aktif Polimerlerin Molekül Ağırlıklarının Bulunması

Polimerlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi 2.3.2.4. bölümünde bahsedildiği gibi GPC yöntemiyle bulunmuştur. Belirli bir miktar örneğin 10 mL THF da çözünmesiyle elde edilen çözeltiler özel GPC enjektörü ile alete şırınga edilir ve belirli bir müddet sonra nünunemizin molekül ağırlığı sayı ortalaması  $M_N$ , molekül ağırlığı ağırlık ortalaması  $M_W$  ve heterojenlik indisi  $M_W/M_N$  cihaza bağlı bilgisayardan çıktısı alınır. Ayrıca aşağıdaki denklemden yararlanılarak  $P_n$  polimerizasyon derecesi sayı ortalaması hesaplandı.

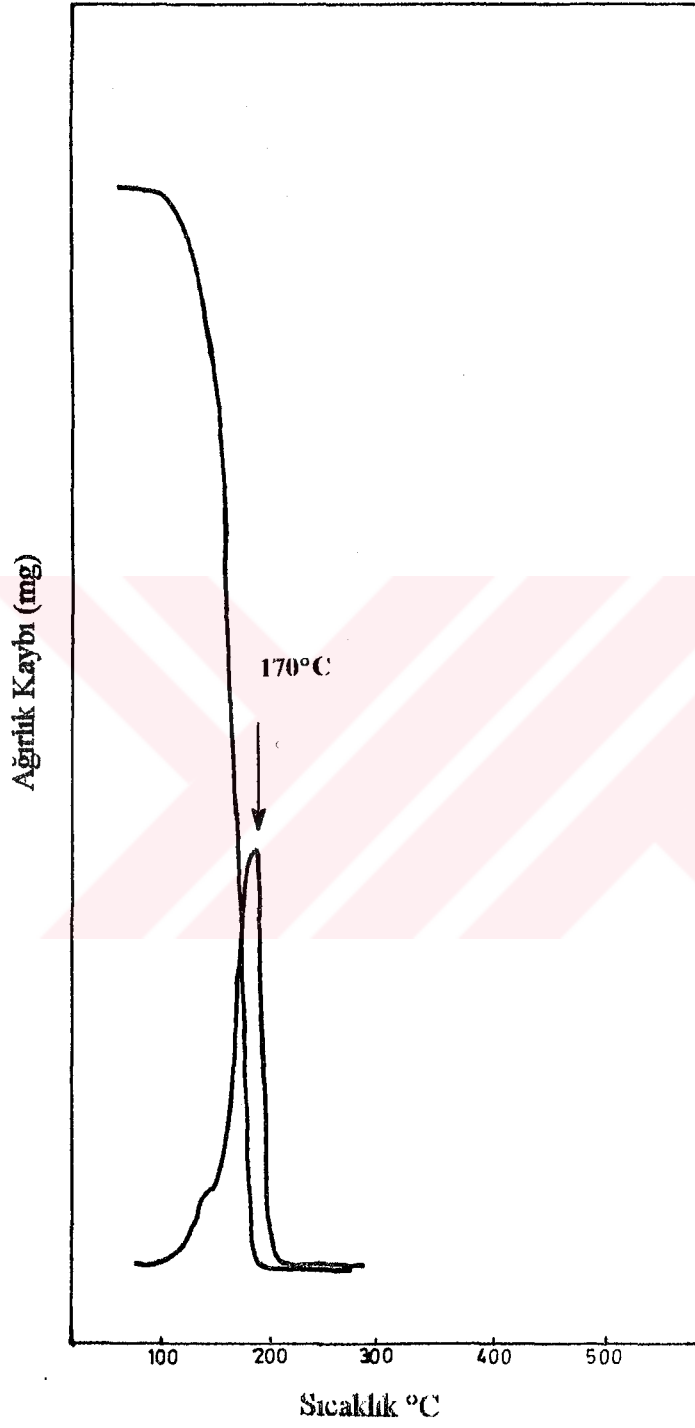
$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\frac{M_N}{\text{Monomerin molekül ağırlığı}}}$$

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada, sentezlenen yeni bir oligo-azoperoksit ve bu başlatıcı yardımıyla polimerleştirilen aktif polistiren ve aktif polimetil metakrilat 'ın yapıları aydınlatılırken TGA termogramı, GPC kromatogramı ve IR, <sup>1</sup>H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır. Sentezlenen oligo-azoperoksidik başlatıcının termogravimetrik analizi (TGA), azo ve peroksi gruplarının kalitatif ve kantitatif olarak tayin edilmesinde yardımcı oldu. Oligo-azoperoksidik başlatıcının IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yapısı ve oligo-azoperoksidik başlatıcıyı sentezlemek için kullanılan başlangıç maddelerinin IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yapıları karşılaştırılarak, karakteristik bandları gözlemlendi. Ayrıca sentezlenen başlatıcının ve elde edilen aktif polimerlerin molekül ağırlığı ağırlık ortalaması  $M_w$  ve molekül ağırlığı sayı ortalaması  $M_n$  jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir (Şekil 1-13) (Tablo 1-4).

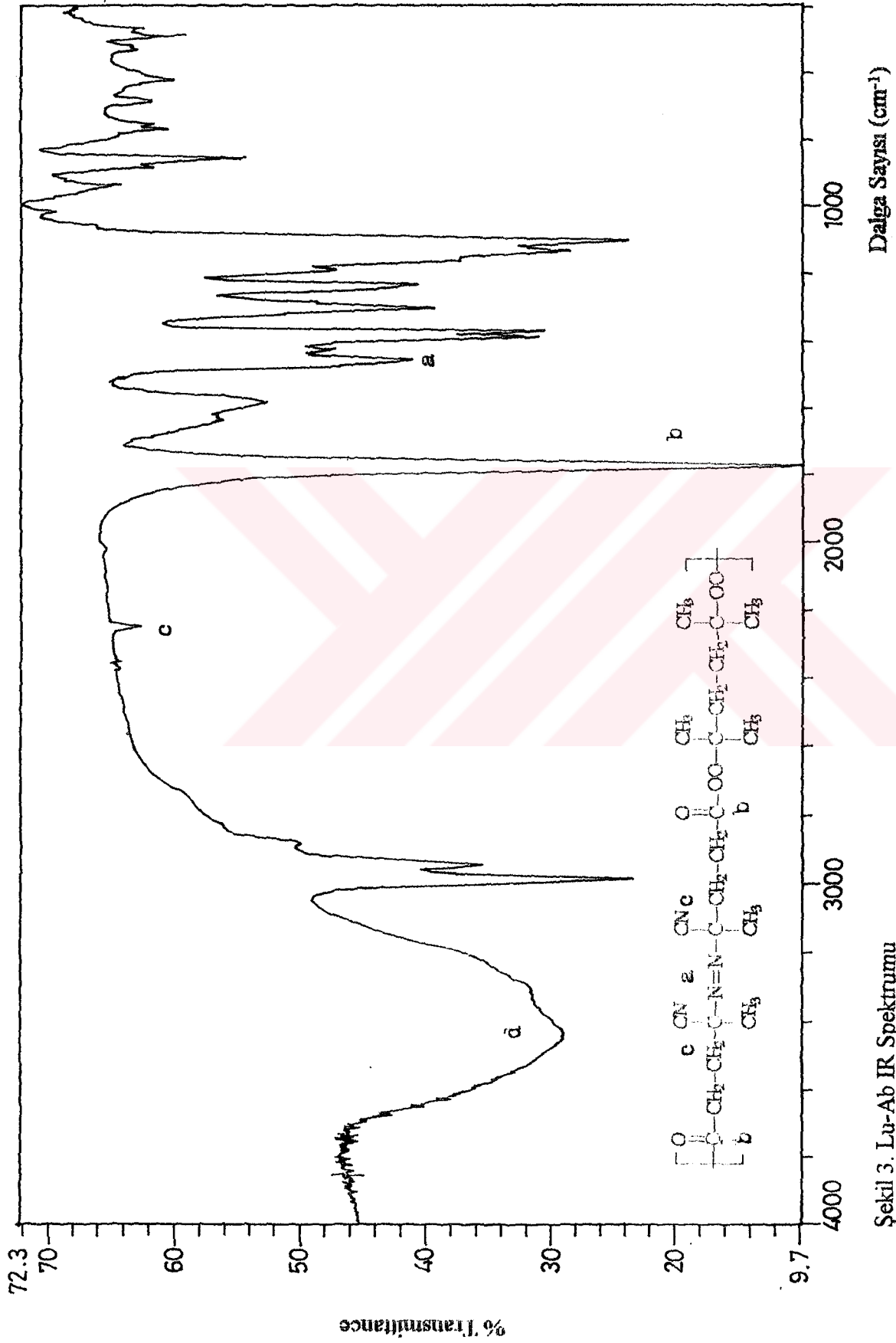


Şekil 1. Lu-Ab TGA Termogramı.

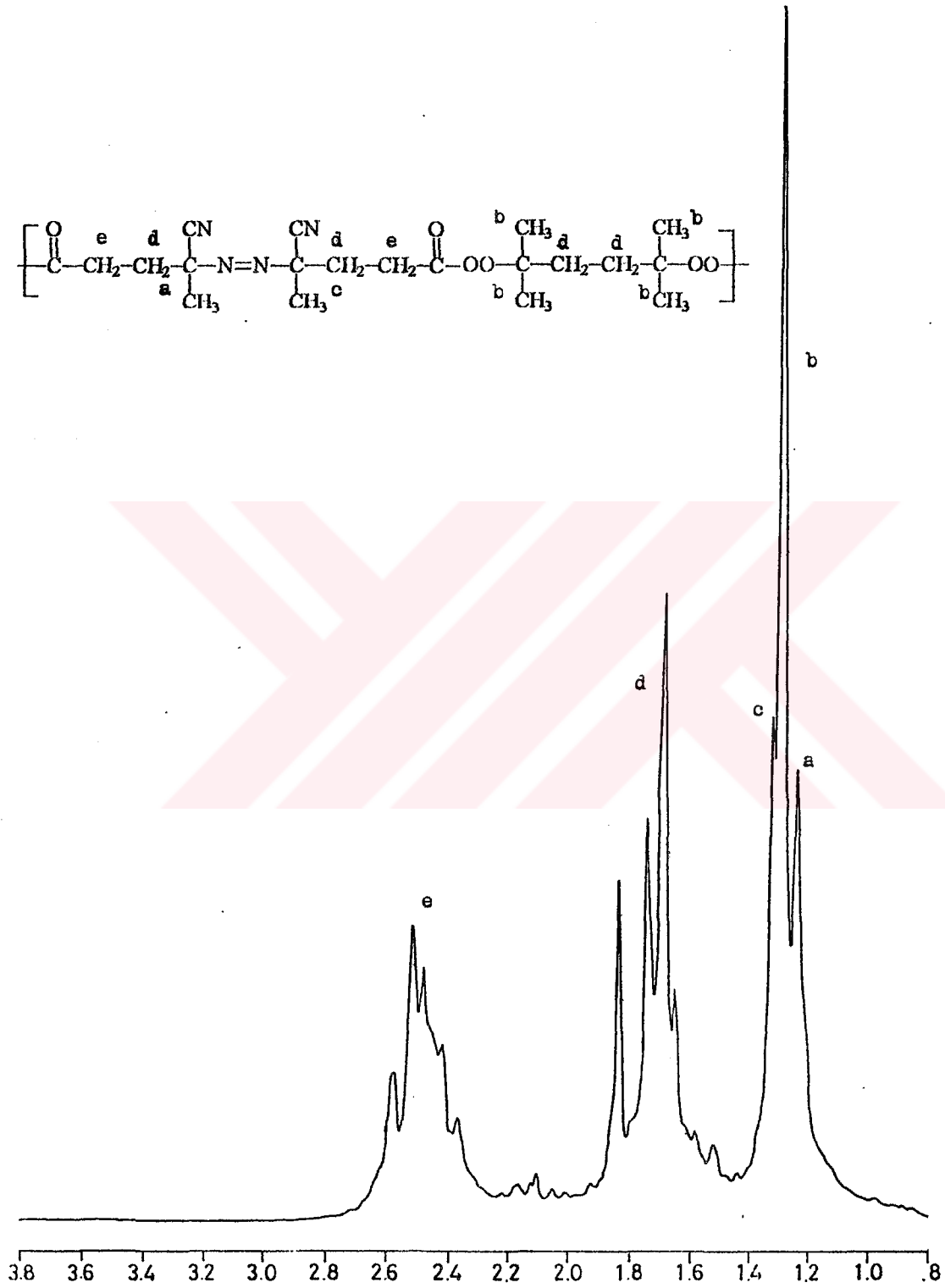


Şekil 2. Lüperox 2,5-2,5 TGA Termogramı.

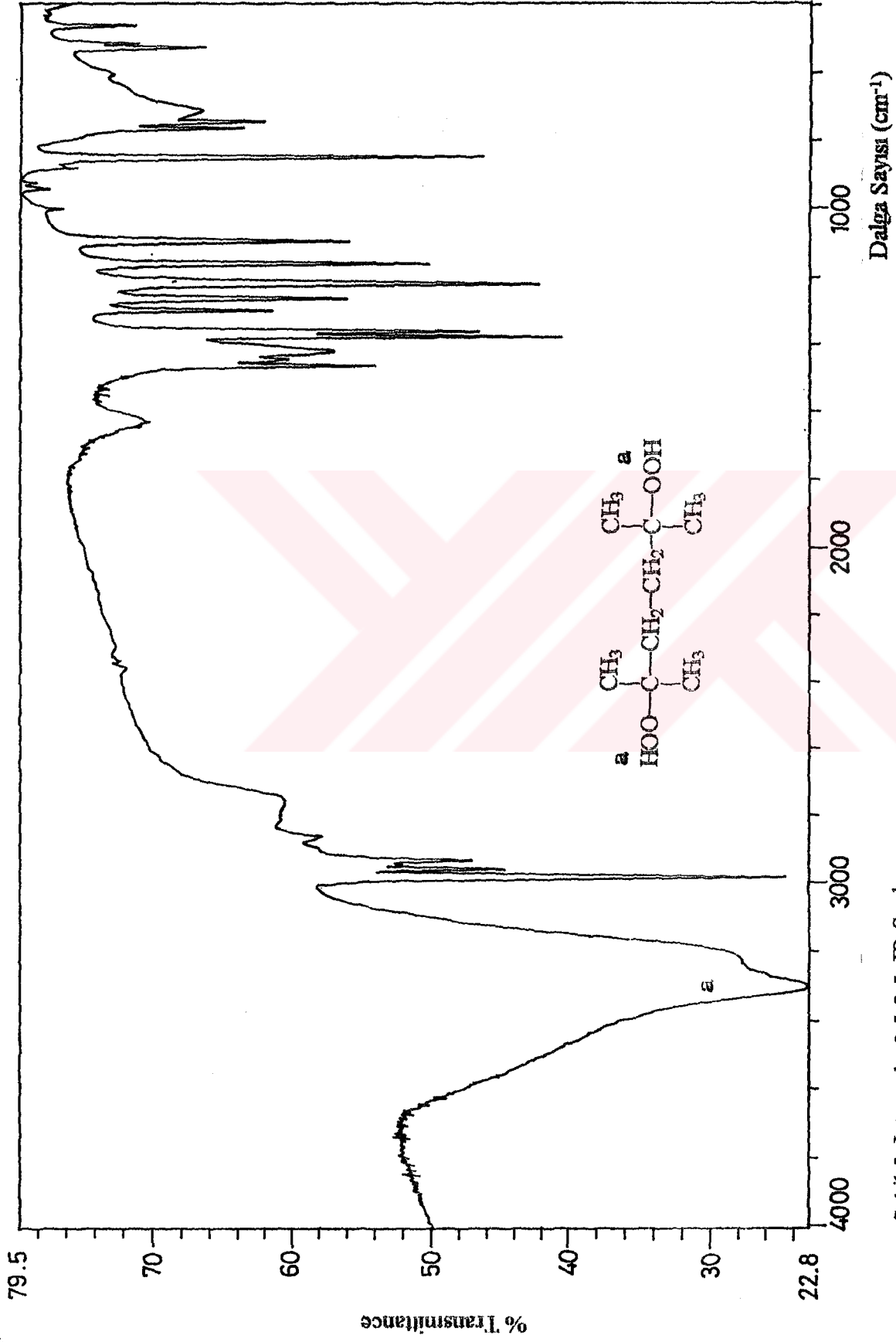




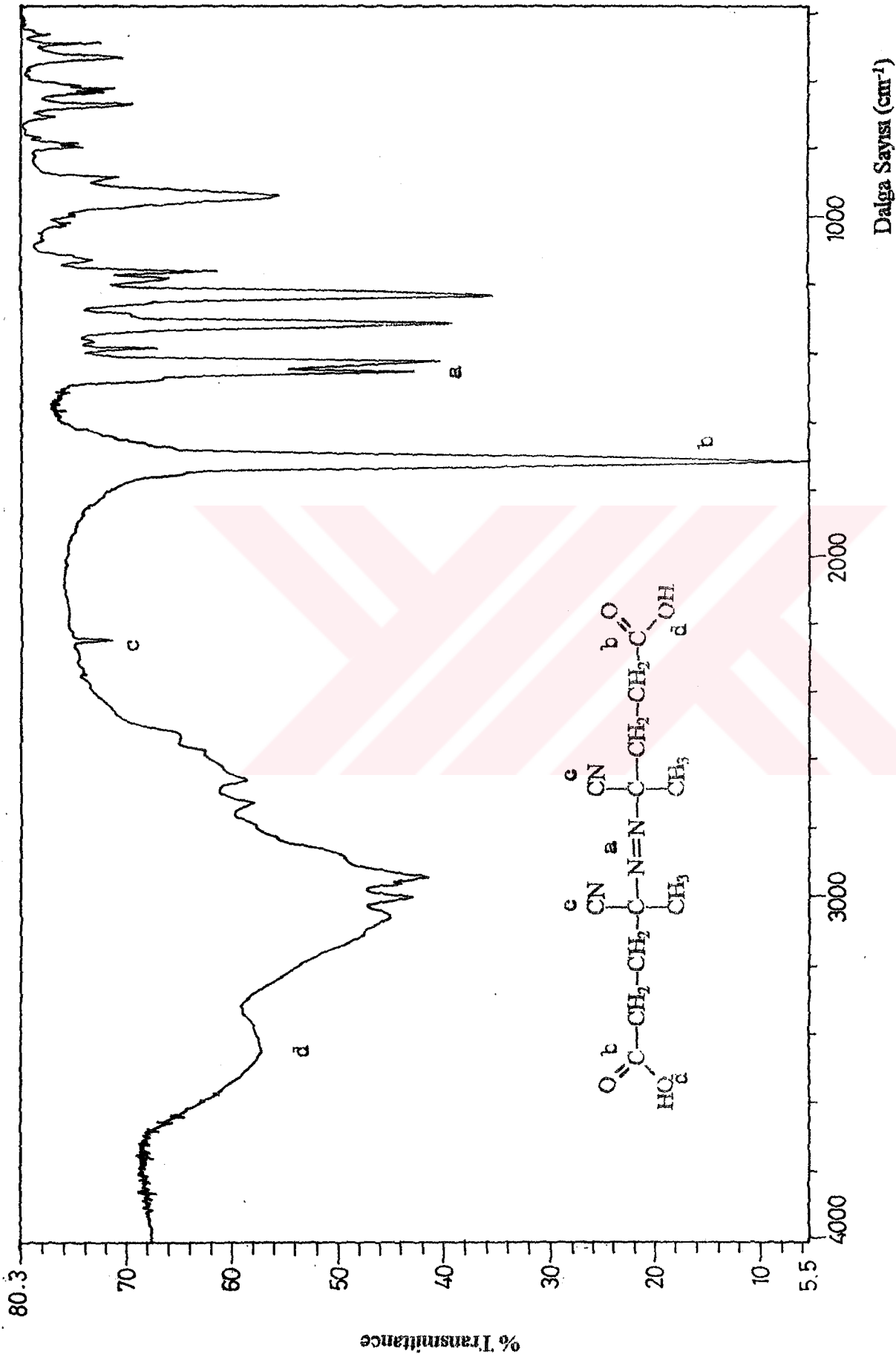
Şekil 3. Lu-Ab IR Spektrumu



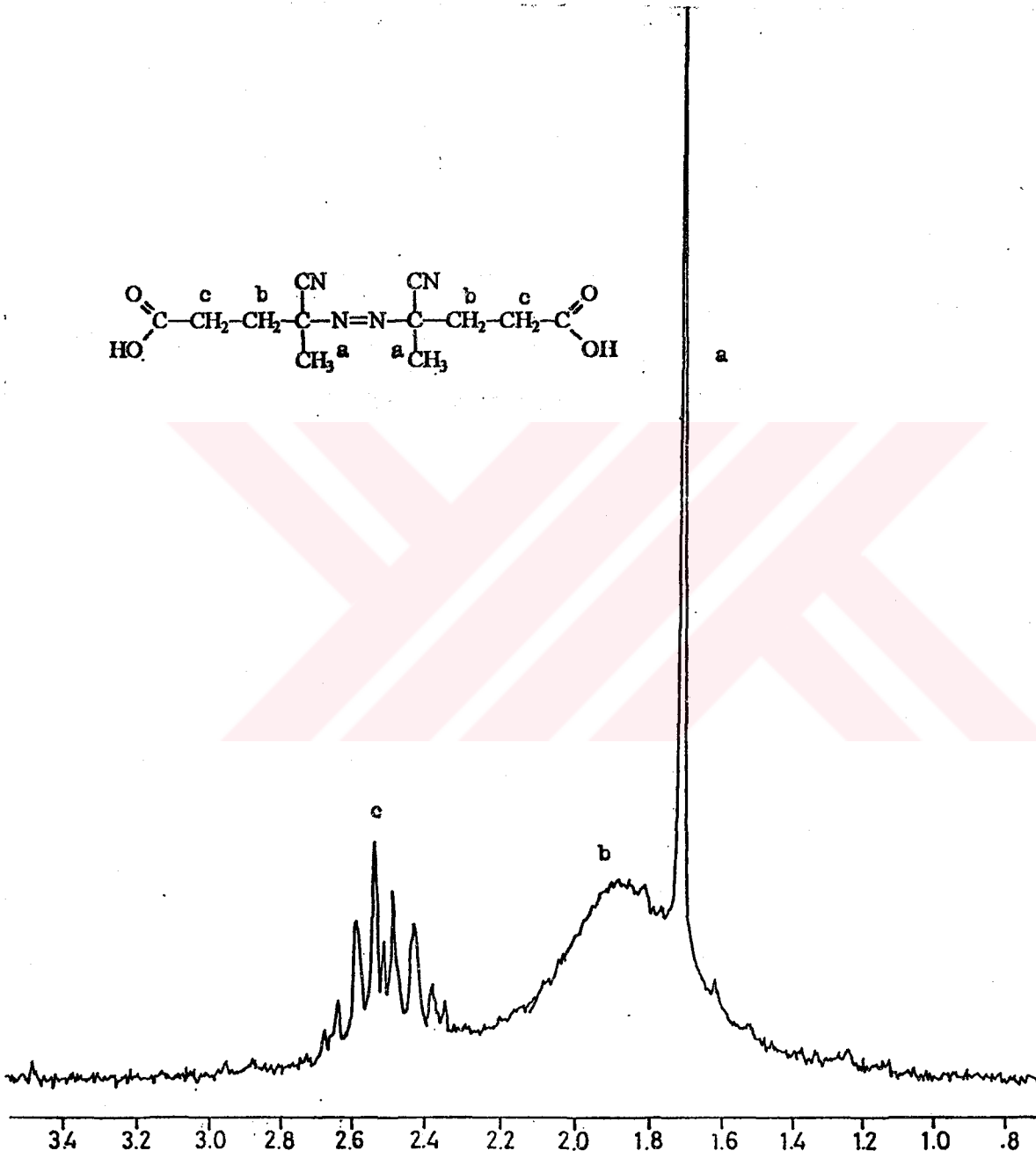
Şekil 4. Lu-Ab NMR Spektrumu.



Şekil 5. Lüperoks 2,5-2,5 IR Spektrumu



Sekil 6. 4,4'-Azobis (4-silyanopetanoik asit) IR Spektrumu



Şekil 7. 4,4'-Azobis(4-siyano pentanoik asit) NMR Spektrumu.

Tablo 1. 60°C 'de MMA 'in Lu-Ab ile Polimerizasyonu

No	Lu-Ab (g)	MMA (mL)	Polimer zamanı (dak.)	Polimer miktarı (g)	% Dönüşüm	% Peroksijen	Rp*10 <sup>4</sup>	[I] <sup>1/2</sup> (mol/L) <sup>1/2</sup>	[M] (mol/L)	[M][I] <sup>1/2</sup> (mol/L) <sup>3/2</sup>	M <sub>w</sub> *10 <sup>-4</sup>	M <sub>n</sub> *10 <sup>-4</sup>	1/Pn*10 <sup>4</sup>
1	0.0030	1	100	0.0674	7.20	—	1.12	0.0430	9.36	0.403	12.6	10.5	0.95
2	0.0100	1	50	0.0500	5.25	1.12	1.64	0.0790	9.20	0.730	37.5	29.6	3.38
3	0.0200	1	30	0.0825	8.61	3.22	4.47	0.1110	9.14	1.005	18.3	15.2	6.60
4	0.0300	1	50	0.1275	15.13	2.00	4.10	0.1350	9.04	1.220	29.0	18.6	5.38
5	0.0400	1	30	0.1527	15.58	4.16	8.10	0.1366	9.03	1.233	11.7	5.80	17.0
6	0.0500	1	40	0.1518	15.33	1.28	5.97	0.1772	9.02	1.630	9.98	4.50	22.0
7	0.1000	1	20	0.1406	14.06	5.76	10.9	0.2440	8.84	2.160	6.30	3.47	28.8

Tablo 2. 60°C 'de St 'in Lu-Ab ile Polimerizasyonu

No	Lu-Ab (g)	St (mL)	Polimer zamanı (dak.)	Polimer miktarı (g)	% Dönüşüm	% Peroksijen	$R_p \cdot 10^4$	$[I]^{1/2}$ (mol/L) <sup>1/2</sup>	[M] (mol/L)	$[M][I]^{1/2}$ (mol/L) <sup>3/2</sup>	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$1/P_n \cdot 10^4$
8	0.0020	1	120	0.0262	2.88	—	0.34	0.0350	8.74	0.300	15.9	12.7	8.16
9	0.0040	1	110	0.0380	4.18	—	0.54	0.0500	8.70	0.435	13.9	9.25	11.3
10	0.0070	1	100	0.0440	4.80	—	0.68	0.0660	8.68	0.570	10.4	6.98	14.9
11	0.0150	1	90	0.0680	7.14	0.53	1.15	0.0940	8.61	0.810	7.02	3.64	28.6
12	0.0300	1	90	0.1340	13.83	3.20	2.24	0.1350	8.44	1.140	5.94	3.10	33.0
13	0.1000	1	60	0.1580	15.96	6.24	3.87	0.2440	8.25	2.020	3.30	1.80	55.5

Tablo 3. 60°C 'de MMA 'ın AIBN 'in Polimerizasyonu

No	AIBN (g)	MMA (mL)	Polimer zamanı (dak.)	Polimer miktarı (g)	% Dönüşüm	$R_p \cdot 10^4$	$[I]^{1/2}$ (mol/L) <sup>1/2</sup>	[M] (mol/L)	$[M][I]^{1/2}$ (mol/L) <sup>3/2</sup>	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$1/P_n \cdot 10^4$
14	0.0030	1	60	0.1850	19.7	4.92	0.0430	9.36	0.403	29.2	18.2	5.50
15	0.0050	1	50	0.1200	12.7	3.81	0.0560	9.33	0.530	26.4	16.2	6.20
16	0.0100	1	35	0.1218	12.8	5.50	0.0790	9.20	0.730	17.6	10.2	9.84
17	0.0150	1	30	0.1418	14.0	7.10	0.0940	9.15	0.860	17.8	10.2	9.88
18	0.0300	1	25	0.1736	16.8	10.1	0.1350	9.04	1.220	12.2	6.20	16.2
19	0.0400	1	20	0.1500	15.5	11.6	0.1560	9.02	1.410	10.2	5.40	18.6

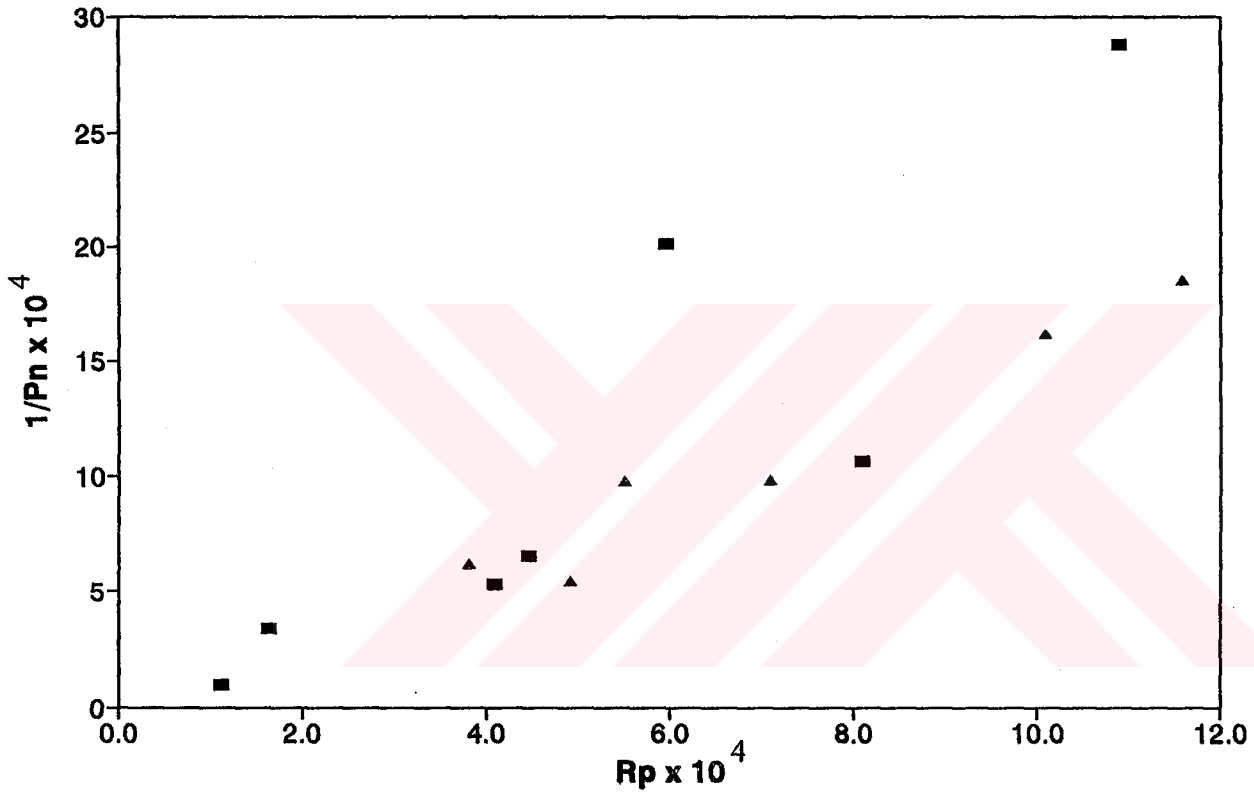


Tablo 4. 60°C 'de St 'in AIBN ile Polimerizasyonu

No	AIBN (g)	St (mL)	Polimer zamanı (dak.)	Polimer miktarı (g)	% Dönüşüm	$R_p \cdot 10^4$	$[I]^{1/2}$ (mol/L) <sup>1/2</sup>	[M] (mol/L)	$[M][I]^{1/2}$ (mol/L) <sup>3/2</sup>	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$1/P_n \cdot 10^4$
20	0.0020	1	140	0.1380	15.1	1.50	0.0350	8.78	0.310	10.7	6.30	15.2
21	0.0030	1	120	0.1370	14.6	1.70	0.0430	8.74	0.375	9.80	5.40	20.5
22	0.0050	1	110	0.1235	13.2	1.68	0.0560	8.70	0.487	8.87	4.60	23.5
23	0.0100	1	90	0.1443	15.3	2.37	0.0780	8.58	0.667	6.33	3.23	32.3
24	0.0150	1	80	0.1300	13.6	2.42	0.0940	8.56	0.804	5.34	2.86	36.5

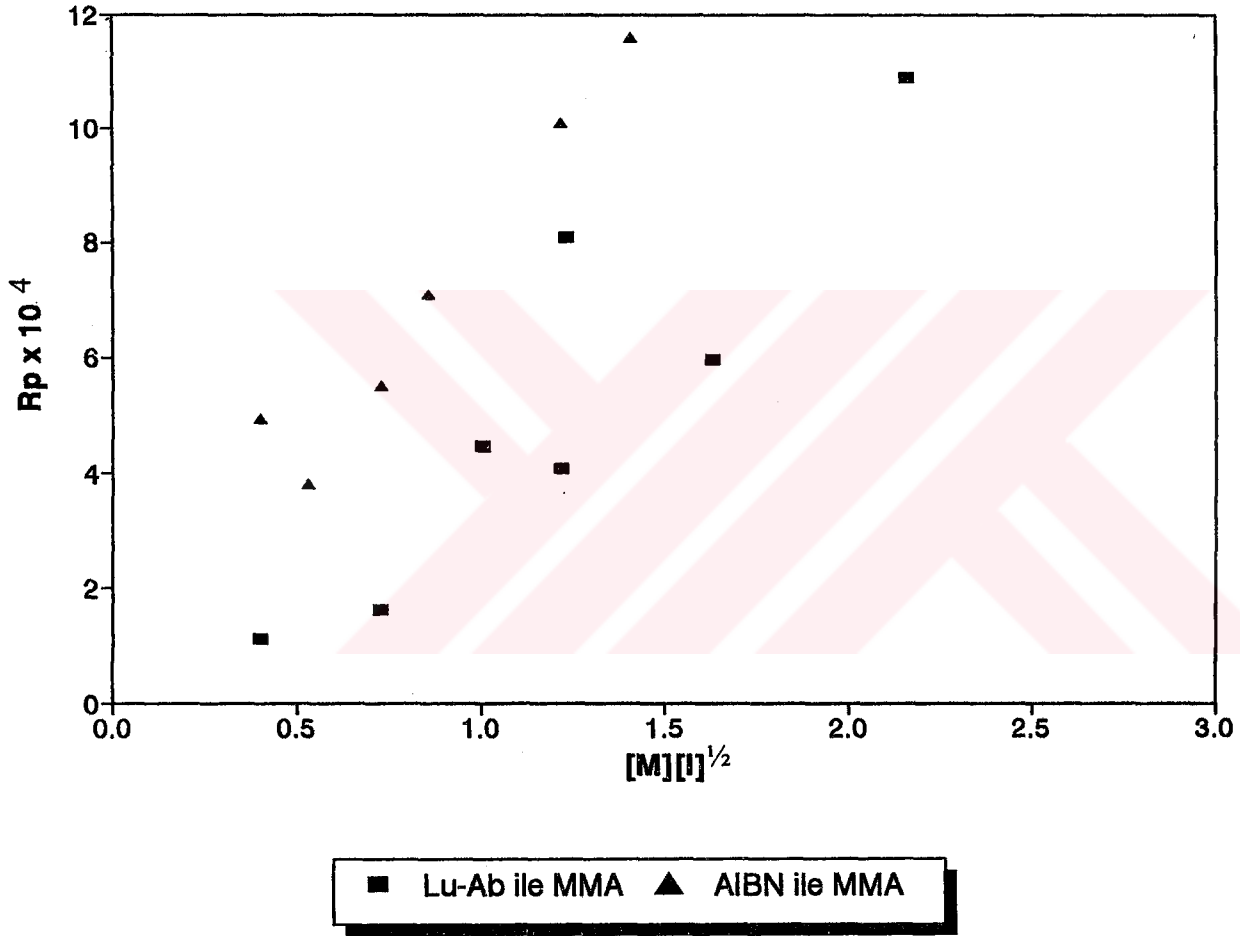
Tablo 5. 60°C'deki Deneysel Hız Sabitleri.

Monomer	Başlatıcı	$K \text{ (L/mol)}^{1/2}\text{sn}^{-2}$	$A = k_t/k_p^2$
St	Lu-Ab	$1.86 \times 10^{-4}$	$1.22 \times 10^3$
	AIBN	$3.88 \times 10^{-4}$	$0.90 \times 10^3$
MMA	Lu-Ab	$3.73 \times 10^{-4}$	$0.21 \times 10^3$
	AIBN	$8.40 \times 10^{-4}$	$0.15 \times 10^3$

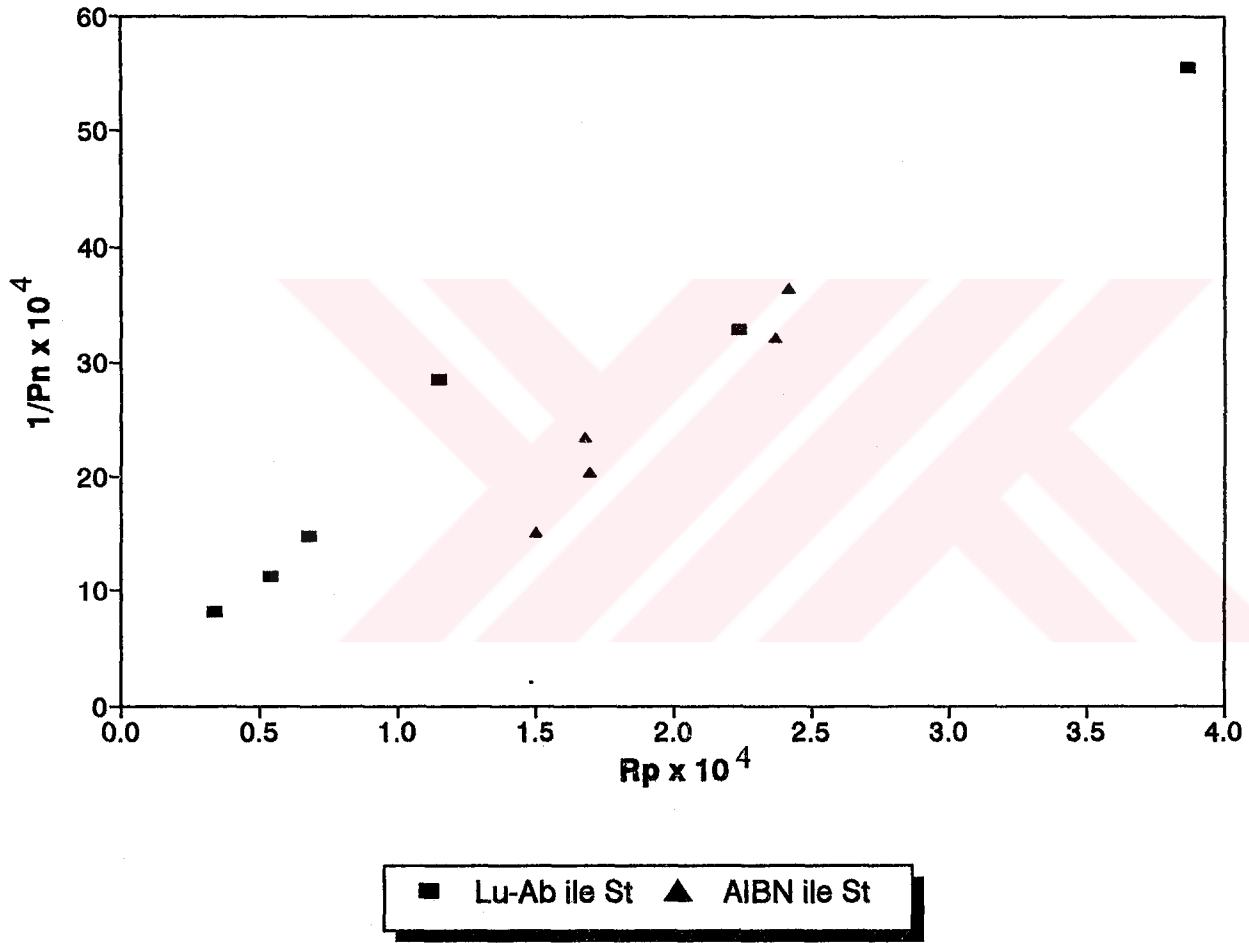


■ Lu-Ab ile MMA ▲ AIBN ile MMA

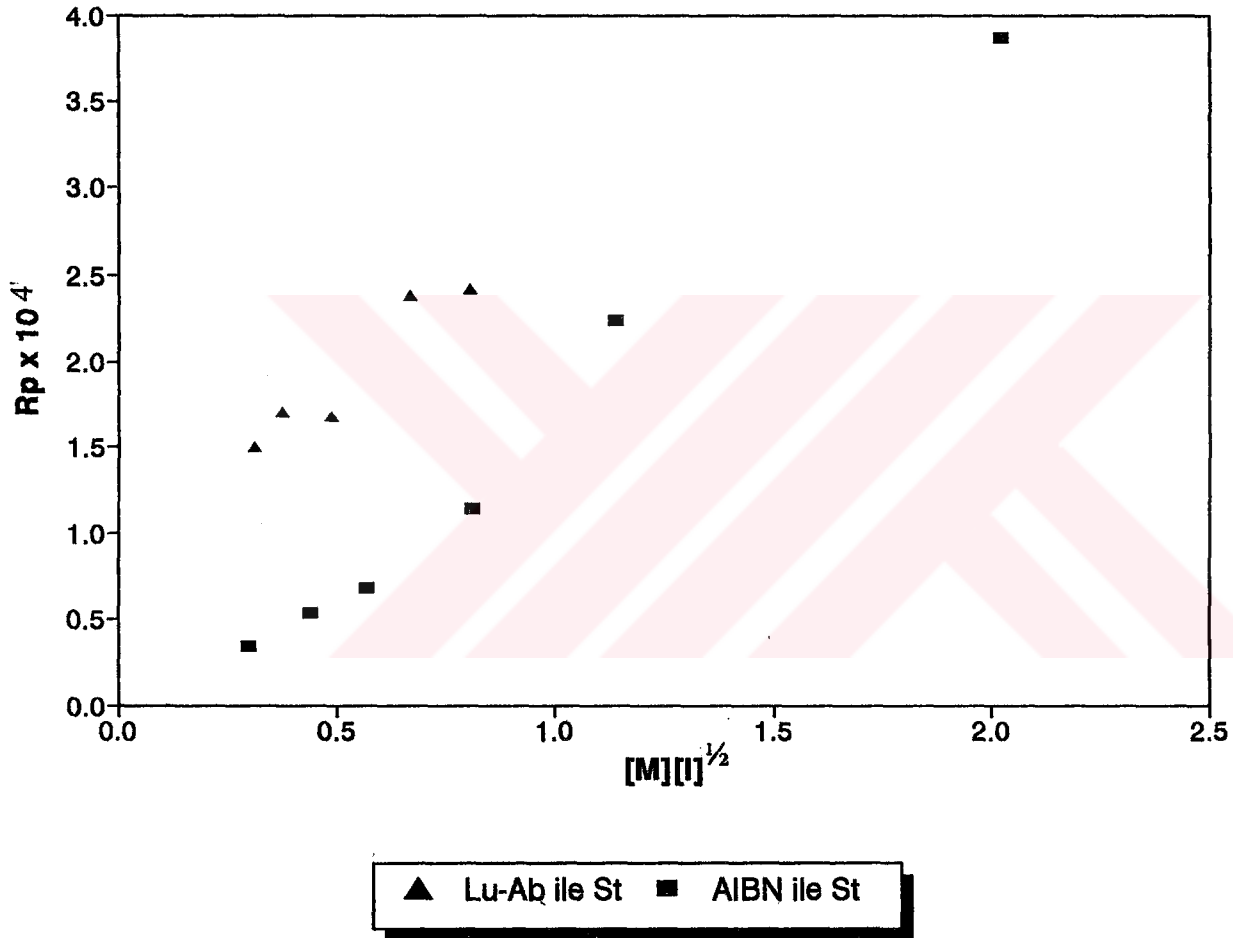
Şekil 8. Lu-Ab ile başlatılmış MMA polimerizasyonu için  $R_p$ 'ye karşı  $1/P_n$  grafiği



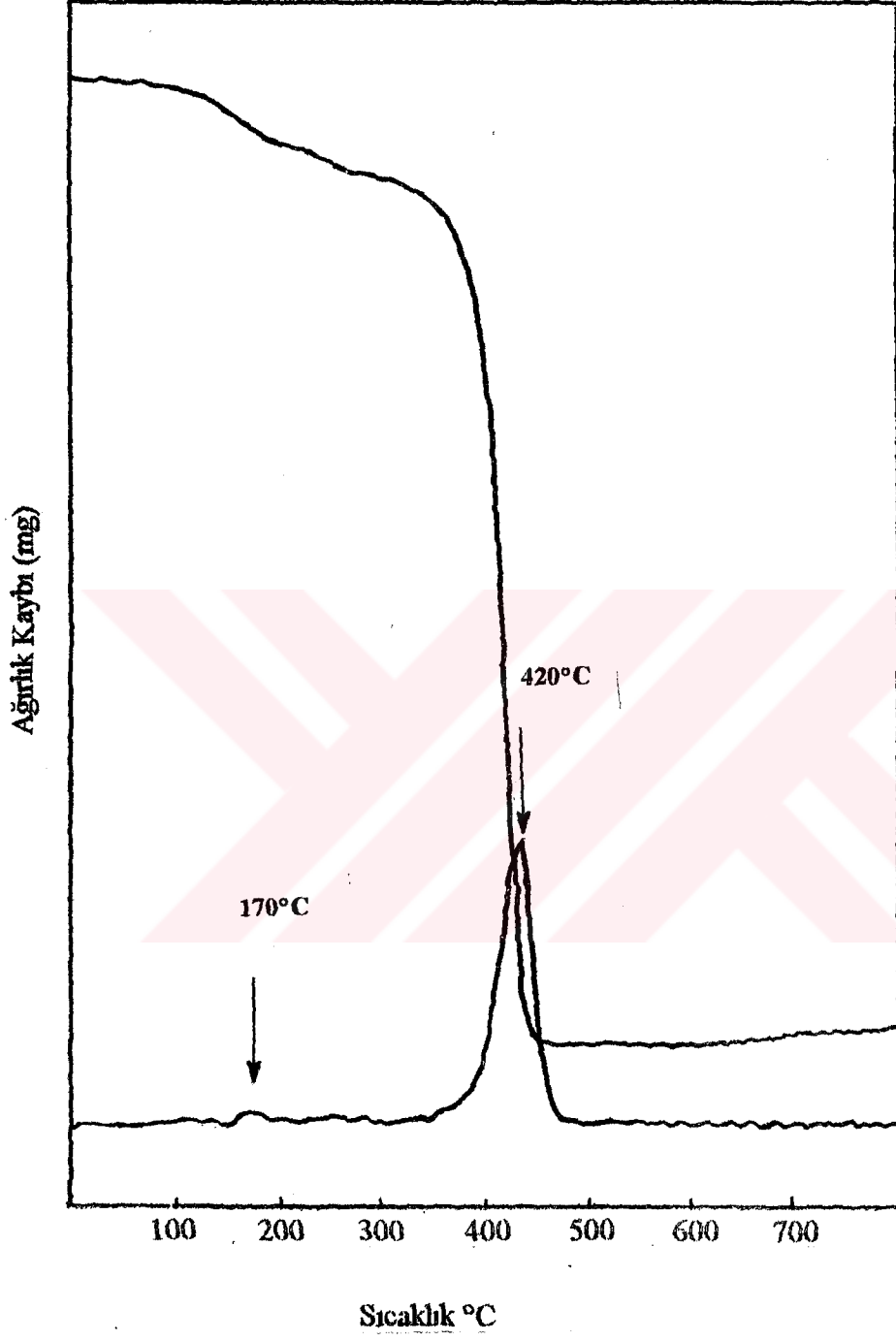
Şekil 9. Lu-Ab ile başlatılmış MMA polimerizasyonu için R<sub>p</sub>'ye karşı [M][I]<sup>1/2</sup> grafiği



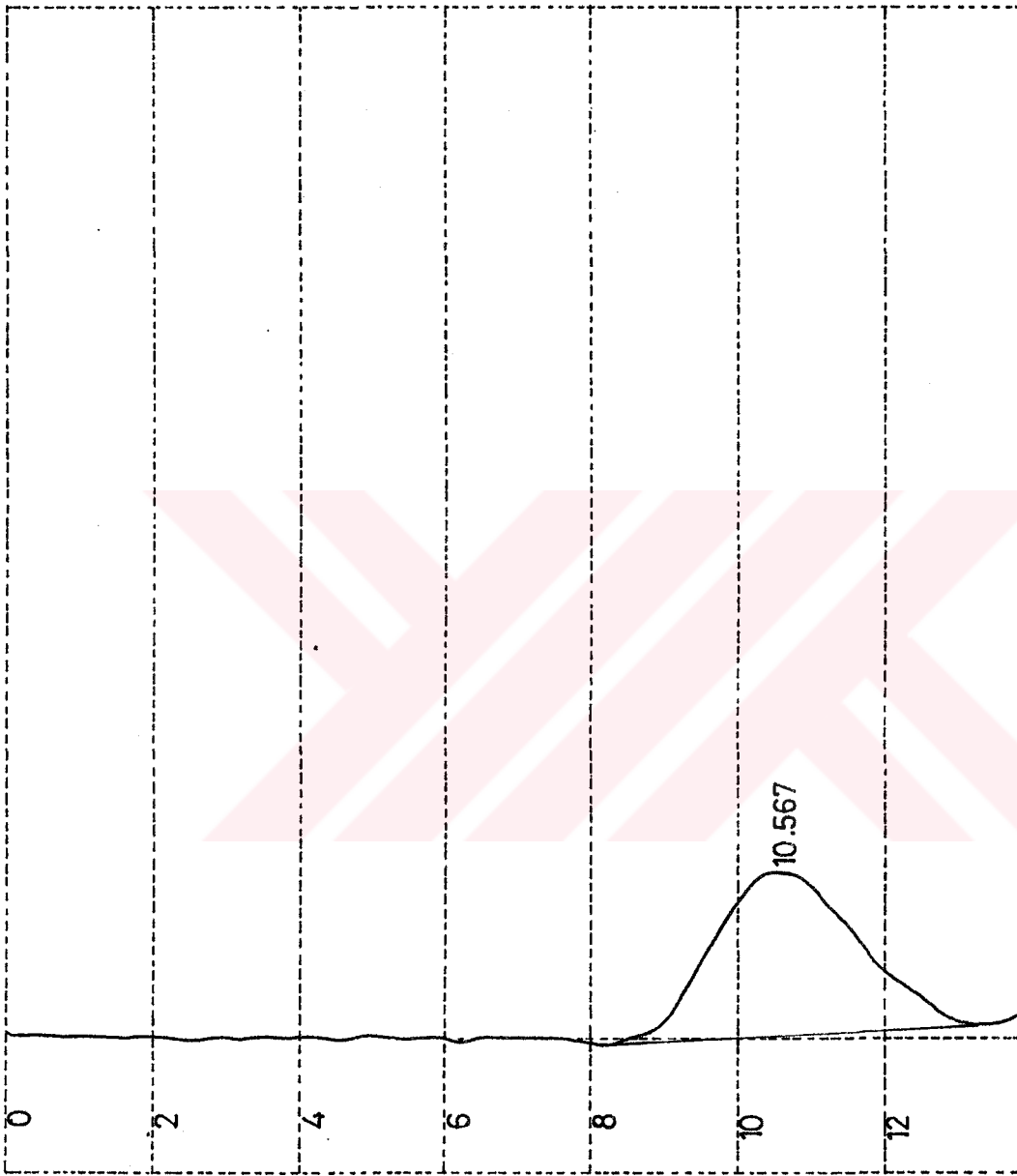
Şekil 10. Lu-Ab ile başlatılmış St polimerizasyonu için  $R_p$ 'ye karşı  $1/P_n$  grafiği



Şekil 11. Lu-Ab ile başlatılmış St polimerizasyonu için  $R_p$ 'ye karşı  $[M][I]^{1/2}$  grafiği



Şekil 12. Tablo 2'deki 11 Nolu Aktif Polistirenin TGA Termogramı.



Şekil 13. Tablo 2'deki 12 Nolu Aktif Polistirenin GPC Kromotogramı.



## 4. İRDELEME

### 4.1. Oligo(4,4'-azobis-siyanopentanoil-5-peroksi-2,5-dimetil-n-hekzil peroksit), Lu-Ab, Sentezi

Lu-Ab 2.3.2. bölümünde anlatıldığı şekilde 4,4'-azobis-(4-siyanopentanoil klorür) ve Lüperoks 2,5-2,5 in eşdeğer miktarları reaksiyona sokularak elde edildi. Molekül ağırlığı 1586 g/mol olarak bulundu. Eşdeğer oranlarda reaksiyona sokulmasının amacı olan beklenen zincir uzaması polimerizasyon derecesi  $p=3,8$  olarak gözlemlendi. İyodometrik yöntemle peroksijen analizi sonucu teorik miktardan yarı yarıya düşük bulunması, azoperoksit bileşiklerinde peroksit gruplarının bozunmasıyla oluşan radikallerin azo grubundan oluşan radikallerle veya siyanür grupları ile etkileşiminden ileri gelebilir. Ancak Lu-Ab 'ın termogravimetrik analizi (TGA) azo ve peroksi gruplarının kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesine yardımcı oldu (Şekil 1). TGA ile bulunan azo grupları miktarı teoriye oldukça yakın idi. Bir karşılaştırma için başlangıç maddesi olan Lüperoks 2,5-2,5 de TGA eğrileri Şekil 2 'de gösterilmiştir. 170°C 'de Lüperoks 2,5-2,5 'in peroksit grupları ile beraber hidrokarbonları da tamamen yandığı görülmektedir.(azo gubu : %7.4 bulunan, %6.9 teorik)

Lu-Ab 'ın spektroskopik analizi IR (Şekil 3 ) ve NMR (Şekil 4 ) ile yapılarak 4,4'-azobis-(4-siyanopentanoik asit) 'in ve Lüperoks 2,5-2,5'in karakteristik bandları gözlemlendi. Lu-Ab 'ın karakteristik bandlarını karşılaştırmak için başlangıç maddeleri olan Lüperoks 2,5-2,5 'in IR (Şekil 5 ) spektrumu ile 4,4'-azobis-(4-siyanopentanoik asit) 'in IR (Şekil 6 ) ve NMR (Şekil 7 ) spektrumları da alındı. Lu-Ab ve başlangıç maddelerinin IR ve NMR karakteristik bandları aşağıda sıralanmıştır.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumlarına göre;

4,4' azo-bis (4-siyanopentanoik asit) için (Şekil 7)

- a: 1.70 ppm 2  $\text{CH}_3$ - protonlarının, singlet
- b: 1.90 ppm 2  $\text{CH}_2$ - protonlarının,
- c: 2.50 ppm 2  $\text{CH}_2$ - protonlarının,

Lu-Ab için (Şekil 4)

- a: 1.21 ppm  $\text{CH}_3$ - protonlarının, singlet
- b: 1.28 ppm 4  $\text{CH}_3$ - protonlarının, singlet

- c: 1.30 ppm  $\text{CH}_3$ - protonlarının, singlet  
d: 1.70 ppm 4  $\text{CH}_2$ - protonlarının, triplet  
e: 2.50 ppm 2  $\text{CH}_2$ - protonlarının, triplet - triplet

IR spektrumlarına göre;

4,4' azo-bis (4-siyanopentanoik asit) için (Şekil 6)

- a: 1580  $\text{cm}^{-1}$   $\text{N}=\text{N}$  bağları,  
b: 1750  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{O}$  Karbonil bağları,  
c: 2300  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}\equiv\text{N}$  bağları,  
d: 3200 - 3600  $\text{cm}^{-1}$  O - H Hidroksil bağları,

Lüperoks 2,5-2,5 için (Şekil 5)

- a: 3200 - 3600  $\text{cm}^{-1}$  O-H Hidroksil bağları,

Lu-Ab için (Şekil 3)

- a: 1580  $\text{cm}^{-1}$   $\text{N}=\text{N}$  bağları,  
b: 1780  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{O}$  Karbonil bağları,  
c: 2300  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}\equiv\text{N}$  bağları,  
d: 3200 - 3600  $\text{cm}^{-1}$  O-H Hidroksil bağları,

GPC kromatogramına göre;

12 nolu deney için (Tablo 2 )(Şekil 13)

#### 4.2. Stiren ve Metilmetakrilatın Lu-Ab ile Düşük Dönüşümlü Polimerizasyonu

Lu-Ab'ın St ve MMA ile polimerizasyonunda sabit tutulan St (veya MMA) miktarlarına karşı Lu-Ab konsantrasyonu artırılarak zamana karşı polimer verimindeki artış ve buna bağlı olarak polimerizasyon hızındaki değişme gözlemlendi. Tablo 1 ve Tablo 2 de görüldüğü üzere literatüre uygun olarak [18] Lu-Ab konsantrasyonları, zamana karşı polimer verimindeki artış ve buna paralel olarak polimerizasyon hızının da arttığı görülmüştür. 60°C'de Lu-Ab 'ın azo gruplarının bozunması ile polimerizasyon yürüdüğünden, aynı şartlarda metilmetakrilat ve stirenin AIBN ile polimerizasyon sonuçları ile karşılaştırıldı (Tablo 3. ve Tablo 4.).

Metil metakrilatın 60°C 'de Lu-Ab ile başlatılmış polimerizasyonu için Tablo 1'deki deney sonuçlarına göre  $R_p$  ye karşı çizilen  $1/P_n$  grafiği Şekil 8 'de bir doğru vermektedir ki bu da başlatıcıya zincir transferi olmadığını göstermektedir.  $1/P_n = C_M + A R_p / M^2$  denkleminde yararlanarak  $1/P_n$  nin  $R_p/M^2$  ye karşı grafiğinden bu doğrunun ordinatı

kestiği nokta  $A = 0.21 \times 10^3$  olarak hesaplanmıştır. Metil metakrilatın  $60^\circ\text{C}$  de AIBN ile olan polimerizasyonunda yukarıdaki denklemden yararlanarak  $A=0.15 \times 10^3$  olarak hesaplanmıştır.

Metil metakrilatın  $60^\circ\text{C}$  'de Lu-Ab ile olan polimerizasyonunda  $R_p$ 'nin  $[M][I]^{1/2}$  ye karşı grafiğinde Şekil 9 bir doğru vermektedir. Doğrunun eğiminden  $K=3.73 \times 10^{-4}$  olarak hesaplanmıştır. Metilmetakrilatın  $60^\circ\text{C}$  'de AIBN ile olan polimerizasyonu için  $K=8.40 \times 10^{-4}$  olarak hesaplandı.

Stirenin  $60^\circ\text{C}$ 'de Lu-Ab ile polimerizasyonu için Tablo 2'deki deney sonuçlarına göre  $R_p$ 'ye karşı çizilen  $1/P_n$  grafiği parabolik bir eğri olsaydı başlatıcıya zincir transferi gösterecekti. Fakat Şekil 10 'da görülen  $R_p$ 'ye karşı çizilen  $1/P_n$  grafiği bir doğru vermektedir ve buna dayanarak başlatıcıya zincir transferi yoktur.

$1/P_n = C_M + A R_p / M^2$  denkleminde yararlanarak  $1/P_n$  nin  $R_p/M^2$  ye karşı grafiğinden bu doğrunun ordinatı kestiği nokta  $A=1.22 \times 10^3$  olarak hesaplanmıştır. Yukarıdaki denklemden yararlanarak stirenin  $60^\circ\text{C}$  de AIBN ile olan polimerizasyonundan  $A=0.9 \times 10^3$  olarak hesaplanmıştır.

Stirenin  $60^\circ\text{C}$  de Lu-Ab ile başlatılan reaksiyonu için  $R_p$ 'nin  $[M][I]^{1/2}$  ye karşı grafiğinde Şekil 11 bir doğru vermektedir. Doğrunun eğiminden  $K=1.86 \times 10^{-4}$  olarak hesaplanmıştır. Stirenin  $60^\circ\text{C}$  'de AIBN ile olan polimerizasyonu için  $K=3.88 \times 10^{-4}$  olarak hesaplandı.

Lu-Ab ve AIBN ile başlatılan MMA ve Stiren polimerizasyonu sonucu hesaplanan  $K$  ve  $A$  hız sabitleri Tablo 5 de verilmektedir.

### 4.3. Aktif Polimerlerde Peroksijen Karakterizasyonu

Aktif PSt ve aktif PMMA 'ın peroksijen yüzdeleri 2.3.2.2. bölümünde anlatıldığı gibi yapıldı.

Aktif polimerlerde peroksijen miktarı artan Lu-Ab konsantrasyonu ile artarken, uygun polimerizasyon sürelerinde azalmaktadır. Bu sonuç literatürde [18] verilen oligo-peroksitle hazırlanan aktif polimerlerin peroksit yüzdeleri ile uyum içindedir. Aktif polimerlerde peroksijen karakterizasyonu ayrıca TGA ile de yapılarak peroksit grupları kalitatif olarak belirlendi. Şekil 12, Tablo 2 'deki 11 nolu aktif polistiren için TGA eğrilerini göstermektedir.

### 4.4. Aktif Polimerlerde Molekül Ağırlığı Karakterizasyonu

Aktif polimerlerin molekül ağırlıkları GPC aleti kullanılarak belirlendi. Artan oligoazo-peroksit derişimlerinde düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edildi. Bu durum serbest radikal polimerizasyon kinetiğinde  $R_p=K[M][I]^{1/2}$  bağıntısıyla gösterilen sonuçla

uyum içerisinde. Ayrıca örneklerin heterojenlik indisi ( $H.I=M_w/M_n$ ) 1.25 - 2.05 arasında değişmektedir. Bu da Lu-Ab ile MMA ve Stirenin serbest radikal polimerizasyonunda oldukça dar molekül ağırlığına sahip polimerler elde edildiğini göstermektedir. Tablo 2 'deki 12 nolu deneye ait tipik bir GPC kromatogramı Şekil 13 de görülmektedir.



## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması, literatürde kayıtlı olmayan yeni bir oligo-azoperoksit 'in sentezlenmesini konu edinmiştir. Deneysel kısmın 2.3.2. bölümünde bahsedildiği gibi 4,4'-azobis-(4-siyano-pentanoil klorür) 'ün ve Lüperox 'un eşdeğer gramları alınarak arayüzey kondenzasyon reaksiyonu ile yapısında azo ve peoksit grupları bulunan yeni bir oligo-azoperoksit sentezlenmiştir. Azoperoksit bileşiklerindeki azo ve peroksi gruplarının termal kararlılıklarının farklı olması, blok kopolimer sentezinde önemli rol oynar. Bu çalışmanın 60 sentezinde önemli rol oynar. Bu çalışmanın 60°C 'de gerçekleştirilmesi ile azo gruplarının bozunmasından faydalanarak aktif polimerler elde edilmiştir. Daha ileriye yönelik bir çalışmada bu aktif polimerler bir diğer başlatıcı kullanılarak, blok kopolimer sentezine açık bir kapı bırakılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

1. Baysal, B., Polimer Kimyası, Birinci Baskı, O.D.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayını, Ankara, 1981.
2. Hazer, B., Polimer Teknolojisi, Birinci Baskı, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayını, Trabzon, 1993.
3. Hazer, B., Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon, 1978.
4. Piirma, I. ve Chou, L.P.H., Block Copolymers Obtained by Free-Radical Mechanism, J. Appl. Polym. Sci., 24 (1979) 2051-2070.
5. Gunesin, B.Z. ve Piirma, I., Block Copolymers Obtained by Free-Radical Mechanism, J. Appl. Polym. Sci., 26 (1981) 3103-3115.
6. Hazer, B., Handbook of Polymer Science and Technology, Cheremisinoff, N.P., New York, 1 (1989) 133-176.
7. Bolland, J.H. ve Melville, H.W., Some Remarks on the Photochemical Polymerization of Chloroprene and Some Related Molecules, Chem. Abs., 32 (1938) 8396g.
8. Smets, G., Synthesis of Graft and Block Copolymers, J. Polym. Sci., 52 (1961)1.
9. Otsu, T., The Preparation of Block and Graft Copolymers Using Some Sulfur Compounds, J. Polym. Sci., 26, 13 (1957) 236.
10. Otsu, T. ve Kyriyama, A., Living mono-and bi-Radical Polymerization in Homogeneous System Synthesis of AB an ABA Type Block Copolymers, Polm. Bull., 11 (1984) 135.

11. Otsu, T. ve Yoshida, M., Efficient Synthesis of Two or Multi Component Block Copolymers Through Living Radical Polymerization with Polymeric Photoiniferters, Polm. Bull., 7 (1992) 192.
12. Smets, G., Winter, W. ve Delzene, G., Graft and Block Photopolymers, J. Polym. Sci., 55 (1961) 767.
13. Bamford, C.H. ve Mullik, S.U., New Thermal Initiators of Free - Radical Polymerization and Block Copolymerization, Polymer, 17 (1976) 94.
14. Hazer, B., Graft Copolymers by Free - Radical Coupling Reactions, Macromol. Reports, 32 (1994) 81-90.
15. Peçhman, H.V. ve Vanino, L., Dastellung von Acylsuperoxyden, Bericht, 27 (1894) 1510.
16. Woodward, A.E. ve Smets, G., The Preparation and Characterization of Block Copolymers, J. Polym. Sci., 17 (1995) 51.
17. Hazer, B. ve Kurt, A., Polymerization Kinetics of Styrene by Oligo-dodecandioyl Peroxide, and Its Use In The Preparation of Graft Copolymers, Eur. Polym. J., 31 (1995) 499-503.
18. Hazer, B., Polymerization of Vinyl Monomers by a New Oligoperoxide, J. Polym. Sci., 25 (1987) 3349-3354.
19. Hazer, B. ve Baysal, B.M., Preparation of Block Copolymers using a New Polymeric Peroxycarbamate, Polymer, 27 (1986) 961-968.
20. Ceresa, R.J., The Physico-Chemical Synthesis of Block Copolymers, Polymers, 1 (1960) 397.
21. Smets, G., Weinand, G. ve Depuchi, S., Radical Block Polymerization of Vinyl Chloride, J. Polym. Sci., 16 (1978) 3077.
22. Weinand, G. ve Smets, G., Radical Block Polymerization of Vinyl Chloride, J. Polym. Sci., 16 (1978) 3091.

23. Bamford, C.H. ve Jenkins, A.D., Termination Reaction in Vinyl Polymerization, Nature, 176 (1995) 78.
24. Reed, S.F., Telechelic Diene Prepolymers, J. Polym. Sci., 1,9 (1971) 2147.
25. Van Beylen, M. ve Smets, G., Kinetics of Block Copolymerizations, Macromol. Chem., 69 (1963) 140.
26. Furukawa, J., Takamori, S. ve Yamashita, S., Preparation of Block Copolymers with Macro-azonitrite as an Initiator, Angew. Macromol. Chem., 1 (1967) 92.
27. Ueda, A., Shiozu, Y., Hidaka, Y. ve Nagai, S., Degradative Behavior of Poly(hexamethylene azo-biscyanopentanamide) and its Application to Block Copolymerization., Kobunshi Robunshu, 33 (1976) 131.
28. Ueda, A. ve Nagai, S., Block Copolymers Derived from Azo-biscyanopentanoic acid, J. Polym. Sci., 22 (1984)1611.
29. Laverty, J.J. ve Gardlund, Z.A., Poly(vinyl chloride)-Poly(ethylene oxide) Block Copolymers, J. Polym. Sci., 15 (1977) 2001.
30. Walz, R., Bömer, B. ve Heitz, W., Monomeric and Polymeric Azoinitiators., Macromol. Chem., 178 (1977) 2527.
31. Yü Qiu, X., Ruland, W.ve Heitz, W., Synthesis and Characterization of Poly [(styrene-co-butadiene) - block - (styrene-co-acrylonitrile)], Angew. Macromol. Chem., 125 (1984) 69.
32. Sheppard, C.S. ve Mc Leay, R.F., Azo Polymerization Catalysts, Chem. Abs., 72 (1970) 90983m.
33. Mc Leay, R.F. ve Sheppard, C.S., Block Polymers using Poly-Azo Sequential Free-Radical Initiators, Chem. Abst., 88 (1978) 170790s.
34. Nuyken, O., Schuster, H. ve Kerber, R., Novel Monomeric and Polymeric Azo initiators, Macromol. Chem., 84 (1993) 2285.



35. Nuyken, O. ve Weidner, R., Graft and Block Copolymers via Polymeric Azo initiators, Adv. Polym. Sci., 73 (1986) 145.
36. Shaikh, A.S., Dumitriu, S., Comanita, E. ve Simionescu, C.R., Bifunctional Initiators, Polym. Bull., 3 (1980) 363.
37. Hazer, B., Multi Block Copolymers by Polymeric Initiators Via-Free Radical Mechanism, Angew. Macromol. Chem., 129 (1985) 31.
38. Baysal, B.M., Bayramlı, E. ve Yürük, H., Polymerization of Styrene and Methylmethacralate by 2,5-Dimethyl-2,5-Dihydroperoxyhexane, Macromol. Chem., 186 (1985) 1269.
39. Akar, A., Polimer Kimyasına Giriş, İkinci Baskı, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayını, İstanbul, 1989.
40. Smith, D.A., The Thermal Decomposition of Azonitrile Polymers, Macromol. Chem., 103 (1967) 301.
41. Dumitriu, S., Shaikh, A.S., Comanita, E. ve Simionescu, C.R., Bifunctional Initiators, Eur. Polym. J., 19 (1983) 263.
42. Schultz, V.M. ve West, G., Synthese von  $\beta$ -Azoacylperoxiden, J.f. Prakt. Chem., 316 (1974) 581.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 1992 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden "Kimyager" ünvanı ile mezun oldu. Aynı yılın güz yarısında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında TÜBİTAK Lisansüstü bursundan yararlanarak yüksek lisansa başladı. Halen bu ana bilim dalında Yüksek Lisans yapmaktadır. Yabancı dili İngilizce'dir.

