

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KONJUGE YAPILI YENİ POLİMER SENTEZİ VE BAZI
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

HACER ANDAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ADYAMAN, 2019

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

**KONJUGE YAPILI YENİ POLİMER SENTEZİ VE BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

HACER ANDAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 25/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adnan KURT
Danışman

Prof. Dr. Murat KOCA

Prof. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ
ÜyeÜye

Prof. Dr. Murat KOCA
Enstitü Müdür V.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KONJUGE YAPILI YENİ POLİMER SENTEZİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

HACER ANDAN

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Adnan KURT
Yıl : 2019, Sayfa sayısı: VIII+56

Jüri : Prof. Dr. Adnan KURT
Prof. Dr. Murat KOCA
Prof. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ

Mevcut çalışmada, kondensasyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin tereftaldikarboksaldehit ile tepkimesinden bitiyazol grubu içerikli yeni bir konjuge polimer sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu FTIR ve ¹H-NMR teknikleri ile başarıldı. Konjuge polimerin termal özellikleri termogravimetrik analiz yöntemi ile belirlendi. Bu amaçla konjuge polimer farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar azot gazı atmosferinde ısıtıldı. Isıtma hızının 5 °C/dak.'dan 20 °C/dak.'ya çıkartılmasıyla polimerin başlangıç bozunma sıcaklığı 238.45 °C'den 252.78 °C'ye artmıştır. Konjuge polimerin termal bozunma kinetiği farklı kinetik metotlar ışığında irdelenmiştir. Termal bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına göre sırasıyla 288.42 kJ/mol ve 281.06 kJ/mol olarak hesaplandı. Konjuge polimerin muhtemel termal bozunma mekanizması ise D₃ üç boyutlu yayılma mekanizması üzerinden 20 °C/dakika optimum ısıtma hızında ilerlediği belirlendi.

AnahtarKelimeler: Konjugopolimer; Bitiyazol halkası; Sentez ve karakterizasyon; Termal bozunma kinetiği; Aktivasyon enerjisi.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF NOVEL CONJUGATED STRUCTURE POLYMER AND INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES

Hacer ANDAN

Adiyaman University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Adnan KURT
Year : 2019, Number of pages:VIII+56

Jury : Prof. Dr. Adnan KURT
Prof. Dr. Murat KOCA
Prof. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ

In present study, a new conjugated polymer containing a bitiyazol group was synthesized from the reaction of the 2,2'-diamino-4,4'-thiazole compound with terephthaldicarboxaldehyde using the condensation polymerization method. Characterization of the synthesized compounds was achieved by FTIR and ¹H-NMR techniques. Thermal properties of the conjugate polymer were determined by thermogravimetric analysis (TGA) technique. For this purpose, the conjugated polymer was heated from the room temperature to 900 °C in a nitrogen gas atmosphere at different heating rates. By increasing the heating rate from 5 °C/min to 20 °C/min, the initial decomposition temperature of the polymer also increased from 238.45 °C to 252.78 °C. The kinetics of thermal decomposition of the conjugated polymer were examined in the light of different kinetic methods. Thermal decomposition activation energy was calculated as 288.42 kJ/mol and 281.06 kJ/mol, respectively, according to Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger methods. The potential thermal decomposition mechanism of the conjugated polymer was determined to proceed at an optimum heating rate of 20 °C/min over the D₃ three-dimensional diffusion mechanism.

Key Words:Conjugatedpolymer; Bithiazole ring; Synthesis andcharacterization; Thermal degradation kinetics;Activation energy.

BEYAN

“KONJUGE YAPILI YENİ POLİMER SENTEZİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezimde çalışmaların tamamen akademik kurallara ve etik değerlere sadık kalınarak yürütüldüğünü ve yazımda yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ayrıca alıntılardan bilimsel etiğe uygun atıf yaparak yararlanmış olduğumu beyan ederim.

Hacer ANDAN



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana yardımlarını esirgemeyen ve bilgilerini paylaşan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Adnan KURT hocama teşekkürü bir borç bilirim. Birtakım sarf malzemenin temininde ve bazı deneysel aşamaların yürütülmesinde tez çalışmama katkı sunan Sayın Prof. Dr. Murat KOCA'ya teşekkür ederim. Ayrıca tüm Kimya Bölüm hocalarına da sonsuz teşekkür ederim.

Tüm yüksek lisans eğitimi sürecinde maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili aileme ve eşime teşekkür ederim.

Hacer ANDAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
BEYAN.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
2.1. Termal Bozunma Kinetiği.....	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	20
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
3.2. Kullanılan Cihazlar	20
3.3. 2,2'- Diamino-4,4'-Bitiyazol Bileşiğinin Sentezi	21
3.4. Bitiyazol Grubu İçerikli Konjuge Yapılı Polimer Sentezi	22
4. BULGULARI.....	23
4.1. 2,2'-Diamino-4,4'-Bitiyazol Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	23
4.2. Bitiyazol İçerikli KonjugePolimerin Karakterizasyonu.....	26
4.3. Bitiyazol İçerikli Konjuge Polimerin Termal Bozunma Kinetiği	28
4.3.1. Flynn-Wall-Ozawa Kinetik Metodu	30
4.3.2. Kissinger Kinetik Metodu	31
4.3.3. Coats-Redfern Metodu	32
4.3.4. Tang Metodu	34
4.3.5. Madhusudanan Metodu	36
4.3.6. Van Krevelen Metodu	38
4.3.7. Horowitz Metzger Metodu.....	40
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	45
KAYNAKLAR	52
KİŞİSEL BİLGİLER.....	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan α fonksiyonları.....	19
Çizelge 4.12, 2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin FTIR spektrumu değerlendirmesi.....	24
Çizelge 4.22, 2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	25
Çizelge 4.3 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu değerlendirilmesi.....	26
Çizelge 4.4 Bitiyazol içerikli konjuge polimerin FTIR spektrumu değerlendirilmesi.....	27
Çizelge 4.5 Bitiyazol içerikli konjuge polimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları.....	29
Çizelge 4.6 Bitiyazol içerikli konjuge polimer için Flynn-Wall-Ozawa metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	30
Çizelge 4.7 Coats-Redfern Metodu'na göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri.....	33
Çizelge 4.8 Coats-Redfern Metodu'na göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri.....	34
Çizelge 4.9 Tang metodu'na göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri	35
Çizelge 4.10 Tang metodu'na göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri	36
Çizelge 4.11 Madhusudan metodu'na göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri.....	37
Çizelge 4.12 Madhusudan metodu'na göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri.....	38
Çizelge 4.13 Van Krevelen Metodu'na göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri.....	39
Çizelge 4.14 Van Krevelen Metodu'na göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri.....	40
Çizelge 4.15 Horowitz-Metzger metodu'na göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri.....	41
Çizelge 4.16 Horowitz-Metzger metodu'na göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri.....	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Polibenzimidozellerin sentezi.....	4
Şekil 2.2 Poliparabanik asitlerin sentezi.....	5
Şekil 2.3 Polikinolinlerin sentezi.....	5
Şekil 2.4 Bazı heterosiklik monomerlerin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları.....	7
Şekil 2.5 Dehalojenasyon polikondenzasyon tepkimeleri ile heterosiklikpolimerizasyonu.....	8
Şekil2.6 Heterosiklik poli(arileter-izokinolin) ve poli(arileter-fitalazin)'lerin sentezi.....	9
Şekil 2.7 Heterosiklik poli(arileter- piridiltiazin)'lerin sentezi.....	10
Şekil 2.8 Tiyoamitler veya tiyoüreden yola çıkılarak btiyazollerin sentezi.....	11
Şekil 3.1 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin sentezi	21
Şekil 3.2 Polikondensasyon yöntemi ile bitiyazol içerikli konjuge polimer sentezi..	22
Şekil 4.1 2,2' -diamino -4, 4'-bitiyazol bileşiğinin FTIR spektrumu	23
Şekil 4.22,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.32,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	25
Şekil 4.4Bitiyazol içerikli konjuge polimerin FTIR spektrumu	27
Şekil4.5Bitiyazol içerikli konjuge polimerin farklı ısıtma hızlarındaki TGAtermogramları a) 200°C-450 °C sıcaklık aralığı, b) 0°C-900°C sıcaklık aralığı.....	29
Şekil 4.6 Bitiyazol içerikli konjuge polimer için Flynn-Wall-Ozawa doğruları.....	31
Şekil 4.7Bitiyazol içerikli konjuge polimeri için çizilen Kissinger grafiği.....	32
Şekil 4.8 Horowith-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 5 °C/dakikaısıtma hızında D3 mekanizması için çizilen grafik	43
Şekil 4.9Horowith-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 10°C/dakika ısıtma hızında D3 mekanizması için çizilengrafik.....	43
Şekil 4.10 Horowith-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 15 °C/dakikaısıtma hızında D3 mekanizması için çizilen grafik.....	44
Şekil 4.11 Horowith-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 20°C/dakikaısıtma hızında D3 mekanizması için çizilengrafik.....	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: N,N-dimetilformamit
FTIR	: Fouriertransforminfrared spektrometresi
¹ H-NMR	: ¹ H- Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TEA	: Trietilamin

1. GİRİŞ

Polimerler genel anlamda monomer denilen küçük organik bileşiklerin uygun tepkimeler meticesinde birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdıkları makromoleküller olarak tanımlanır [1]. Polimerler diğer birçok malzeme ya da bileşik sınıfına göre oldukça hafif olmaları, mükemmel mukavemet, kolay işlenebilme, esneklik, kimyasal açıdan inert, korozyona uğramama, sağlamlık, ısı transferi düşük, termal mukavemeti yüksek, yalıtım malzemesi olabilme, ucuz ve düşük maliyetli olma, kolay temin, yüksek uygulanabilirlik, neredeyse tüm alanlarda kullanma ve estetik görünümleri vb. özellikleri sayesinde benzersiz bir bileşik sınıfında yer almaktadır [1]. Amaca uygun farklı fonksiyonel grulu ya da kimyasal yapılı polimerler sentezlenerek bireysel ya da farklı tür dolgu ya da takviye elemanları ile makro, mikro ve nano ölçeklerde katkılanarak bilim ve teknolojiye kullanılmıştır. Polimerlerin, termal, elektriksel, optik, reolojik, yalıtkanlık, bariyer, gerilim, gerinim, elastikiyet, mekanik, biyolojik vb. çok sayıda özelliği geçmişten günümüze yaygın çalışılmıştır [1-12]. Bu polimerler arasında günümüz elektro-optik teknolojisi için oldukça önem arz eden bir polimer sınıfı da konjuge polimerlerdir [13]. Konjuge polimerlerin optiksel ve elektronik özelliklerini optimize ederek kontrol altına alınması genellikle malzemenin kimyasal yapısının modifiye edilmesiyle kolaylaşır. Elektronik ve optiksel özelliklerin tek bir malzemede toplanması, elektro-optik materyallerin, sıvı kristal malzemelerin, yarı iletken çipler, sensörler, hafif pil bileşenleri, bataryalar, anti statik kaplama malzemeler, transistörler, diotlar, güneş pilleri, termal direnci yüksek malzemelerin hazırlanması mümkündür [1,13]. Konjuge polimerlerin temel üyelerinden biri de aromatik heterosiklik polimerlerdir. Literatürde bu konu üzerinde bazı yayınlar mevcuttur. Literatürde her ne kadar farklı fonksiyonel grulu bazı konjuge polimerlerin sentezine yönelik çalışmalara rastlansa da, özellikle bitiyazol halkası içerikli polimerleryeterince çalışılmamıştır. Bu açıdan mevcut çalışmada, bitiyazol grubu gibi heterosiklik grubu içeren muhtemel konjuge yapılı yeni bir polimerin sentezi, karakterizasyonu ve termal özelliklerinin araştırılması hedeflenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Heterosiklik veya aromatik polimerler özellikle endüstriyel anlamdaki ihtiyaçların karşılanması amacıyla 1960'lardan bu yana kullanılmaktadır. Sert çevresel koşulların bulunduğu ortamlarda özellikle termal dayanıklılığın ve mekaniksel özelliklerin karşılanması ve bu özelliklerin geliştirilmesi amacıyla yüksek camsı geçiş sıcaklığı, yüksek termal sbatalite ve yüksek mukavemet özelliklerle yeni heterosiklik veya aromatik polimerler geliştirilmiştir [14].

Bu yeni türden polimerlerin geliştirilmesinde genel anlamda iki yaklaşım kullanılmıştır. Spesifik çözücü ve reaktiflerin kullanıldığı yeni sentetik metotlar aromatik poliamitlerin veya aromatik poliesterlerin hazırlanmasında temel rol oynamıştır [15,16]. 1960'lı yılların sonlarına doğru özellikle moleküllerin kimyasal yapılarının ve özellikleri arasındaki ilişkinin öneminin anlaşılmasından sonra farklı türevli yada türden aromatik poliamitler, poliesterler, polisülfonlar, polieterketonlar gibi kristal yada amorf karakterli aromatik polimerler ticari olarak elde edilmiştir.

Aromatik ya da heterosiklik polimerlerin eldesi için önerilen ikinci yaklaşım düşüncesi daha orijinal durmaktadır. Temel olarak polimer ana zincirinin oluşumuna neden olan bir reaaaksiyonile sağlanabilir. Bu alandaki öncü çalışmalardan bir tanesi polibenzimidazollerin sentezini içermektedir [17]. Bu poli-heterohalkalaşma anlayışı yaygınca kullanılmaya başlandı ve çok sayıda heterosiklik polimer sentezlendi [18,19]. Buna rağmen polihidantoinlerin, polikinolinlerin ve polikinoksalinlerin haricinde bu yeni materyallerin özellikleri ve de yüksek fiyat maliyetlerin ticari anlamda poliimitler ile yarışabilir düzeyde olamamıştır.

Lineer aromatik ve heterosiklik polimerlerin camsı geçiş veya kristalin geçişleri özellikle havacılık sektöründe önemli bir dezavantajı olmuştur. Zira mekaniksel anlamda yüksek dayanım ve yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve termal stabilite düşük molekül ağırlıklı oligomer düzeyindeki polimer için sağlanamamaktadır. Bu özelliklerin teknolojik anlamda kullanılabilirliğinin söz konusu olacağı polimerler genellikle yüksek molekül ağırlık gerektirecektir. Sonraki süreçlerde polimerik malzemelerin molekül ağırlıklarının artırılmasına gereksinim duyulmaksızın termostabil karakterli ve düşük molekül ağırlıklı polimerik

malzemeler hazırlanmıştır. Bu yaklaşıma göre, düşük molekül ağırlıklı oligomerler bir malemit veya madimit grup tarafından halka kapatılması sağlanmıştır. Bu yeni materyaller oldukça yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık göstermekte, mevcut çapraz bağlarından dolayı aynı zamanda mekaniksel dayanıklılık artmıştır. Günümüze doğru farklı spesifik uygulamalar için çok sayıda heterosiklik polimer sentezlenmiş ve bu polimerik malzemelerin termal, mekaniksel, reolojik, elektriksel, optik, biyolojik vb. gibi birçok özelliği araştırılmıştır.

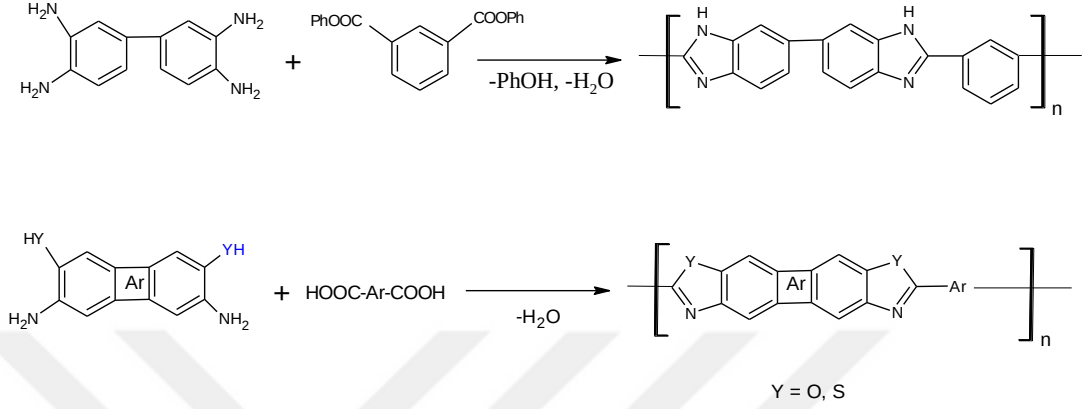
Yukarıda değinildiği gibi yeni heterosiklik polimerlerin sentezine yönelik önemli çabalar sarf edilmiştir. Polimer ana zincirine heterosiklik grupların ilavesi genellikle gerilim, gerinim, modül, camsı geçiş sıcaklığı vb. gibi özellikleri önemli derecede değiştirir. Fonksiyonel grup içerikli yeni farklı türden heterosiklik polimerler elektro-optik, floresans, fosforesans, temel mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesinde yaygın kullanılmıştır.

Polimerlerin heterosiklik bir grubun yerleştirildiği genel anlamda üç sentetik metot geliştirilmiştir. Birinci metot; polimerizasyon reaksiyonu için bir heterosiklik oluşum reaksiyonunun kullanımını içerir. Diğer bir metot, bir monomere heterosiklik özelliğinin kazandırılmasını içerir. Bu iki yaklaşım nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile aktivite edilmiş bir heterosiklik mekanizmasını içerir. Diğer metot ise polimer zinciri üzerinde bazı modifikasyonların yapılması ile heterosiklik polimerin eldesini içerir [20].

Poliamitler polibenzazoller en uygun heterosiklik polimerlerdir. Bu polimerlerin haricinde polihidantoinler, poliparabanikasitler, polikinolinler ve polikinoksainler ticari olarak temin edilebilir veya yaygın çalışılan heterosiklik polimerlerdendir. Bu polimerlerin her biri kendine has özel kimyasal reaksiyonlar kullanılarak farklı monomerlerden sentezlenebilirler.

Polibenzimidazoller aromatik tetraaminlerin ve aromatik dikarboksilikasitlerin fenilesterlerinin kondenzasyonundan sentezlenebilir [21]. Bu proses iki basamaktan ibarettir. İlk olarak tetraamin ve aromatik dikarboksilik asitlerin fenilesterlerinin karışımı küçük molekül ağırlıklı katılaşmış şekle sahip bir oligomer vermek üzere yaklaşık 200-300°C ye kadar ısıtılır (Şekil2.1).

Polibenzimidazoller aynı zamanda polifosforikasit çözeltisinin kondenzasyonundan da sentezlenebilir [22].

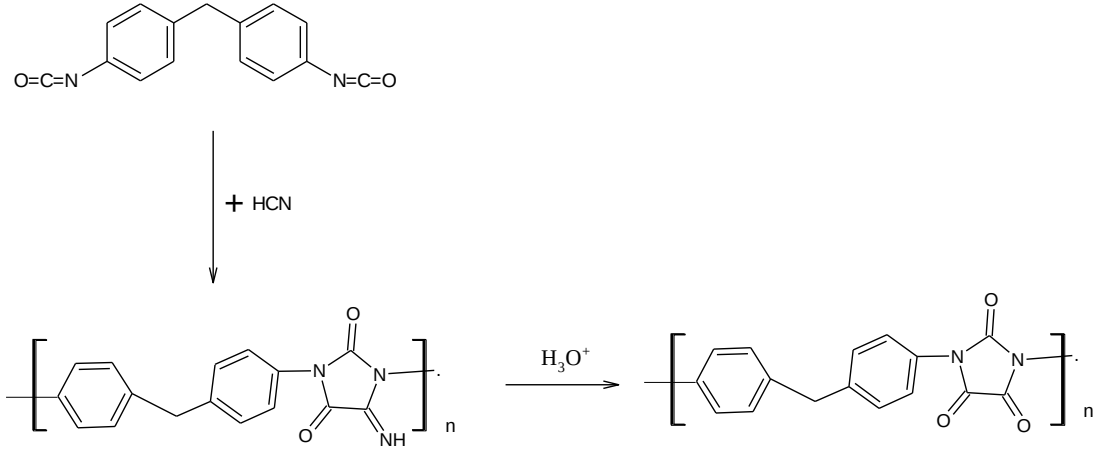


Şekil2.1 Polibenzimidazollerin sentezi

Polibenzoksazol ve polibenzitiazoller polifosforik asit metotundakullanılan yöntemle benzer bir yöntem ile sentezlenebilir [23]. Polibenzasoller bis(o-aminofenol) ve aromatik dikarboksilik asitlerden sentezlenebilirler. Benzer olarak, polibenzitiazoller de bis(o-aminobenzentiol) ve aromatik dikarboksilik asitin kondenzasyon polimerizasyonundan sentezlenebilmektedir. Polioksidadiazoller aromatik hidrazitler ve aromatik dikarboksilik klorürlerinden iki basamaklı bir mekanizmayla sentezlenirler [24].

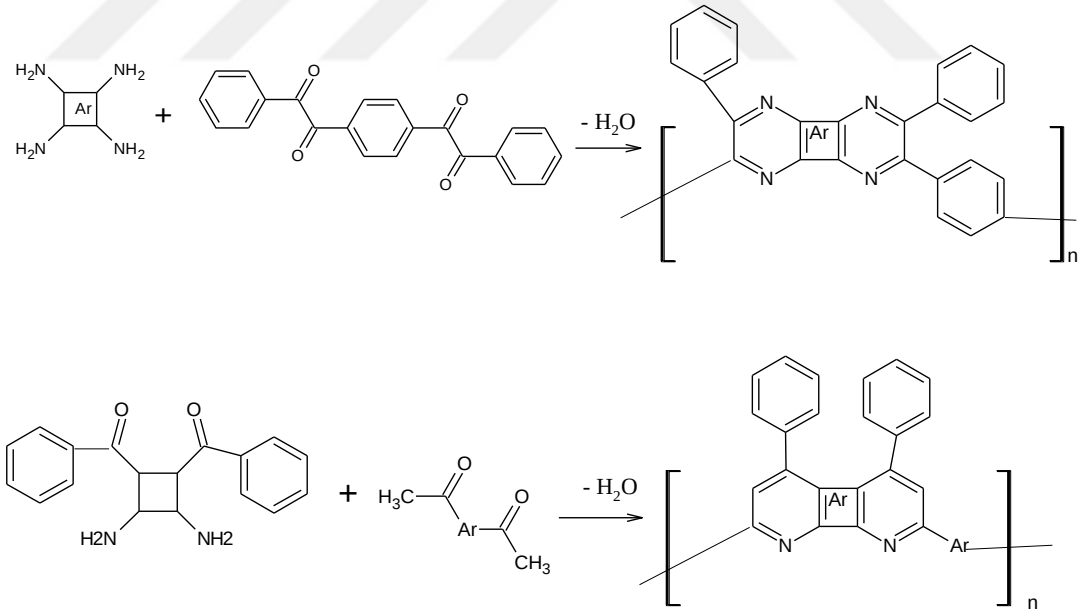
Polihidantoinler ve poli(parabanikasitler) genellikle verniklerin yapımında ve dolayısıyla kaplamalarda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Polihidantoinler aromatik bisamik asit esterlerin ve aromatik diizosiyanatların kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenmektedir [25].

Poliparabanik asitler aromatik diizosiyanatların ve hidrojenisiyanitin tepkimesinden sentezlenebilen diizosiyanitlar ve hidrojenisiyanit(HCN) oda sıcaklığında N-metilpirolidon (NMP) çözücüsünde sodyumsiyanit varlığında reaksiyon verirler. Böylece elde edilen poliiminohidantoin sülfürikasit katalizörü varlığında ısıtılarak poliparabanik asitlerin vermek üzere hidroloze edilir. Poliparabanik asit eldesine yönelik reaksiyon mekanizması (Şekil2.2) [26].



Şekil2.2 Poliparabanik asitlerin sentezi

Polikinaksialinler aromatik tetraaminler ve aromatik bis(1,2-diketonlar) ile düşük sıcaklıklarda m-kiesol/ksilen çözücü varlığındaki kondenzasyon tepkimesinden elde edilirler [27]. Polikinolinler, aromatik bis(o-aminoketon) ve aromatik diasetil bileşiğinin 135 °C'de m-kresol/fosforpentaoksit ortamındaki tepkimesinden sentezlenirler (Şekil2.3) [28].

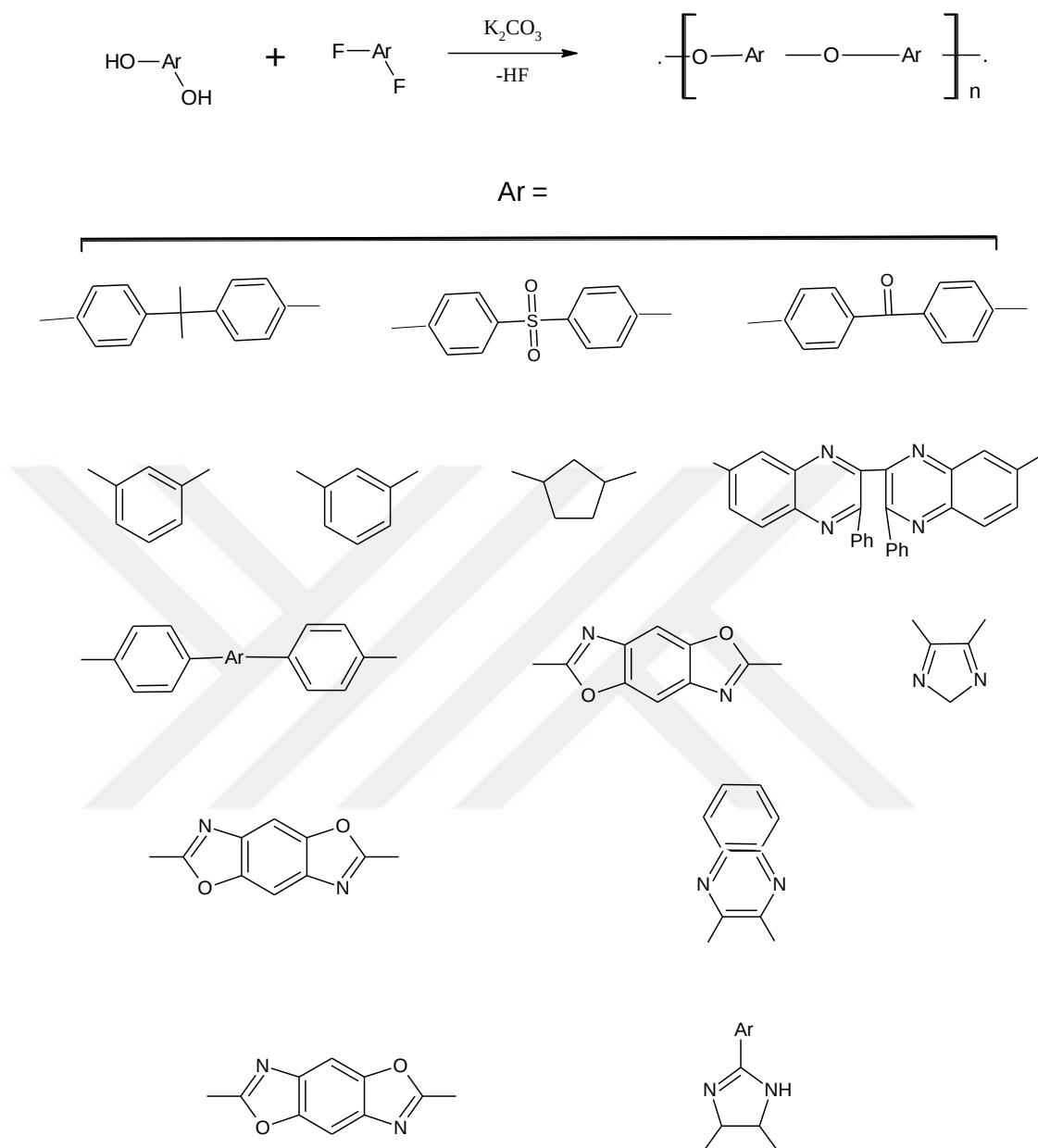


Şekil2.3 Polikinolinlerin sentezi

Heterosiklik polimerlerin temel sentez yöntemlerinden bir diğeri de heterosiklik monomerlerinin polimerizasyonundan direkt kullanımıdır [29]. Çok sayıdaki heterosiklik polimer önceden sentezlenmiş heterosiklik grupları ihtiva eden monomerlerin polimerizasyonundan sentezlenmektedir. Bu yöntem heterosiklik

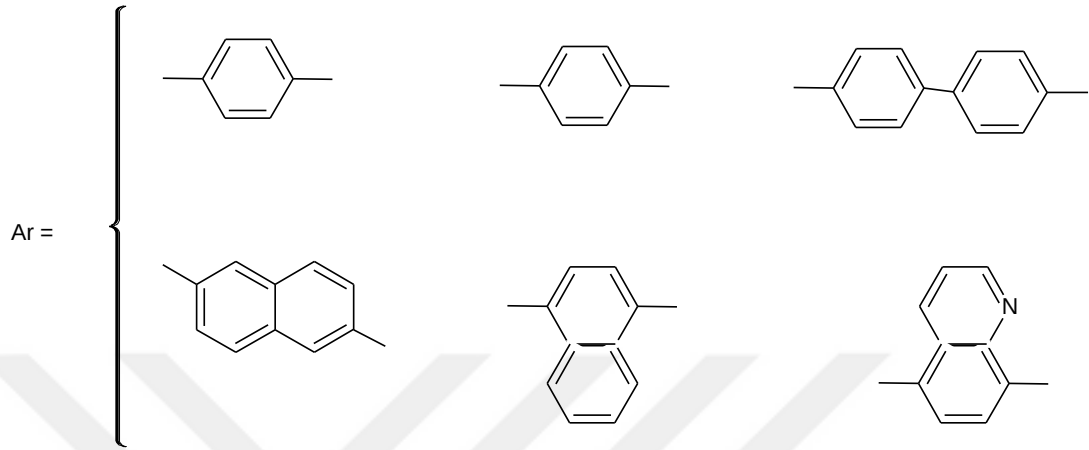
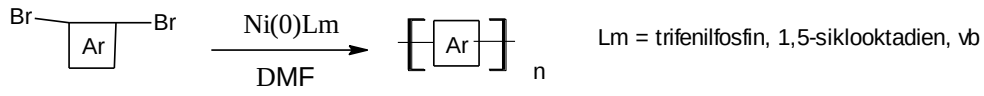
oluşum reaksiyonu için yüksek bir verim ile oluşum şartına dayanmaz. Bu nedenle kullanılacak monomer yapılarının daha geniş olmasını sağlar. Birçok yeni heterosiklik monomer nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlenirler (Şekil2.4).

Bu polimerizasyon reaksiyonunda heterosiklik bir grup bir bisfenol veya bir aromatik aktif dihalojenür içerisine dahil edilir. Çoğu durumda, heterosiklik grup bir aktive edici grup olarak çalışır. 1,3,4-oksadiazol, 1,3,4-tiadiazol, kinoksalin ve benzoksazol başarılı bir şekilde bu reaksiyon için kullanılmıştır [30,31]. Heteroaromatik halkaya direkt bağlı bulunan halojen atomları nükleofilik saldırı için güçlü derece de aktive edilmiştir. Bu yaklaşım çok sayıda altı üyeli heteroaromatik sistemler için kullanılmıştır. Bunlardan bazıları 2,6-difloropiridin, 2,6-difloropirazin ve halojenli triazin bileşikler örnek verilebilir [32]. Bu yaklaşım aynı zamanda beş üyeli heteroaromatik sistemler olan benzotiazol, tiyofen, oksazol gibi bileşikler için de söz konusudur [33].



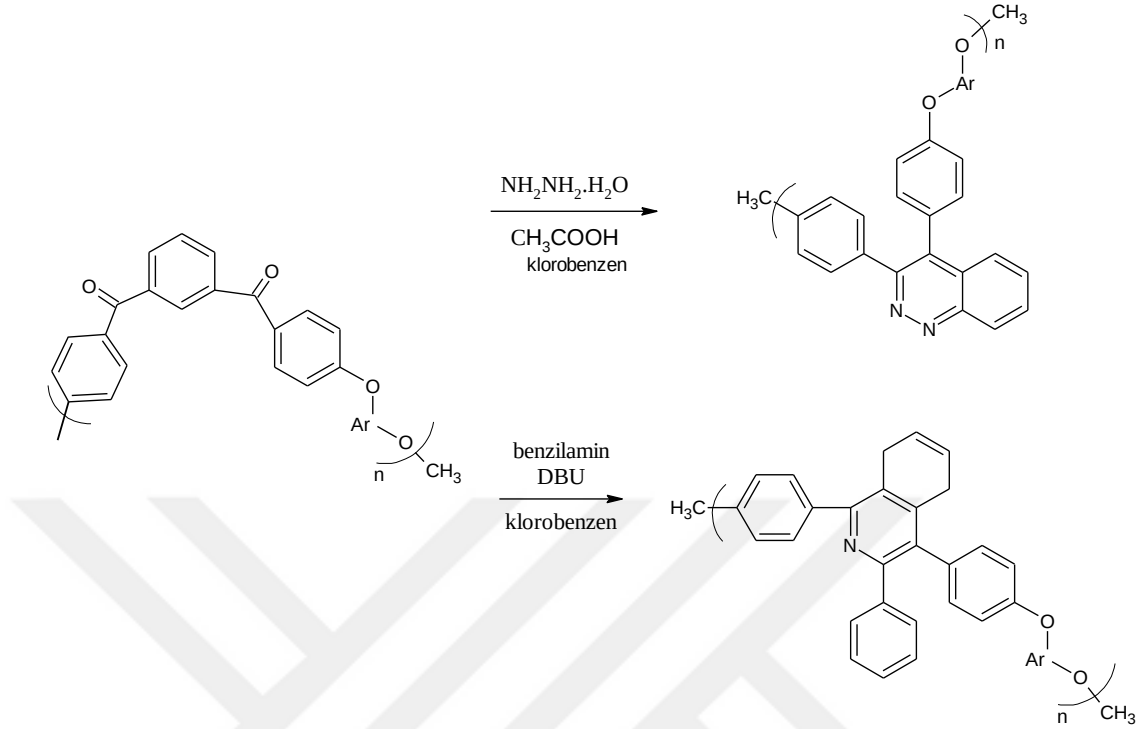
Şekil 2.4 Bazı heterosiklik monomerlerin nükleofilik aromatik sübsitüsyon reaksiyonu

Kataliz sistem olarak nikel kompleksinin kullanıldığı dehalojenasyon polikondenzasyon tepkimesi ile piridin, pirimidin, kinolin ve kinoksalin gibi azot içerikli heterosiklik polimerleri kapsayan bir seri π -konjuge polimer Yamamoto ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Şekil2.5) [34].



Şekil2.5 Dehalojenasyon polikondenzasyon tepkimesi ile heterosiklik polimer sentezi

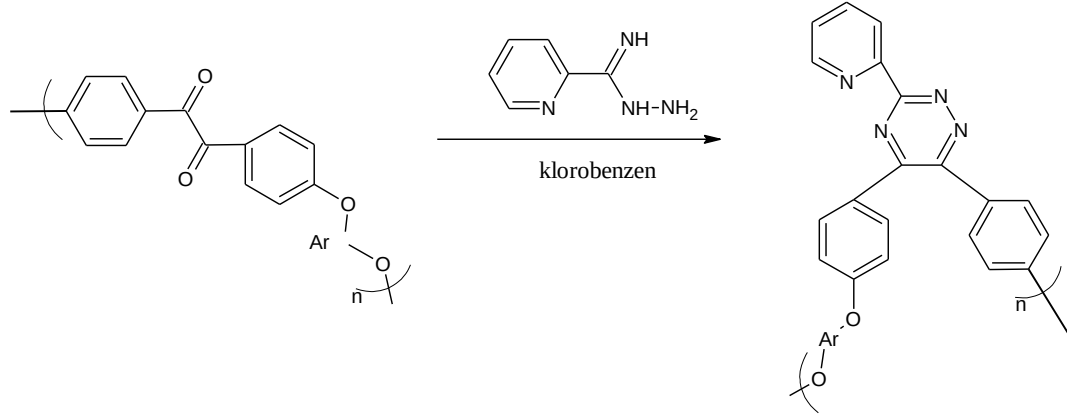
Heterosiklik polimerlerin sentez yöntemlerinden bir diğeri de bir polimer zinciri içerisine heterosiklik bir grubun yerleştirilmesi yöntemidir. Bu işlemde öncü bir polimer kullanılır. Bu tarz öncü bir polimer heterosiklik fonksiyonelli grupların sağlanabilmesi için özellikle faydalıdır. Zira bu heterosiklik gruplar polimerizasyon şartlarından etkilenmemektedir.



Şekil 2.6 Heterosiklik poli(arileter-izokinolin) ve poli(arileter-fitalazin)'lerin sentezi

Örneğin Singh ve Hay yaptıkları bir çalışmada, 1,2-dibenzoilbenzen grubu içerikli yüksek molekül ağırlıklı poli(aril eter)'den yola çıkılarak poli(aril eter-izokinolin) ve poli(aril eter-fitalazin)'leri sentezlemişlerdir. 1,2-dibenzoil benzen molekülü hidrazin ile etkileşime girerek fitalazinlere dönüştürülebilir. Benzer şekilde, 1,2-dibenzoil benzen molekülü benzilamin ile reaksiyona girme neticesinde izokinolin sentezlenebilir (Şekil 2.6) [35].

Strukelj ise, poli(arileterbenzil)'lerin (2-piridil) hidrazin ile reaksiyonundan poli(arileter-piridiltriazin)'lerin sentezlenmesini rapor etmiştir (Şekil 2.7) [36].



Şekil2.7Heterosiklik poli(arileter-piridiltriazin)’lerin sentezi

Yüksek termostabilite veya iyi düzeyde mekanik özelliklerinin yanı sıra spesifik fonksiyonel özellikli heterosiklik polimerler de ayrıca büyük dikkat çekmiştir. Bu fonksiyonel özellikler teknolojik anlamda farklı kullanılabilirlik özellikli olan iletkenlik, nonlinear, optik aktivite floresans özellikler vb. gibi özelliklerdir.

Polipirol, politiofen gibi bazı konjuge heterosiklik polimerler doplanma prosesi neticesinde iyi düzeyde elektriksel iletkenlik sergilerler [37]. Bu konjuge heterosiklik polimerler oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlenebilirler.

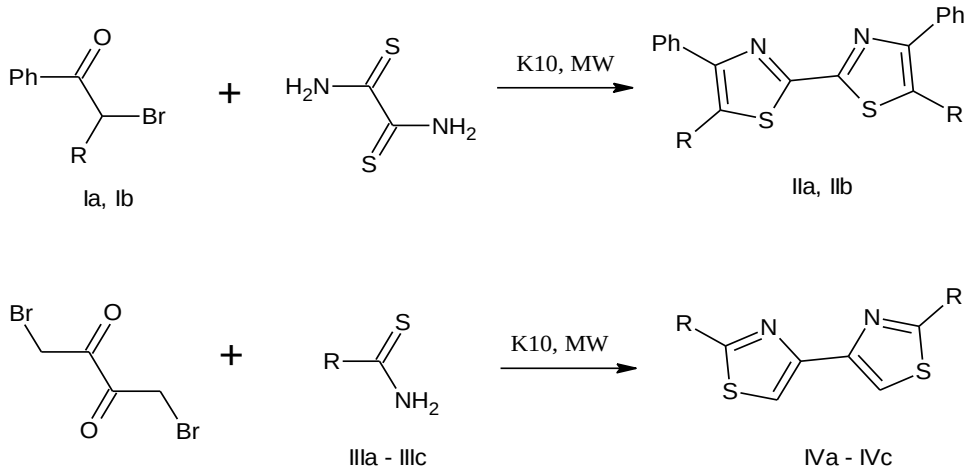
Son zamanlarda çok sayıda organometalik katalizli reaksiyonlarda konjuge heterosiklik polimerlerin sentezlenmesinde kullanılmıştır [38]. Oksazoller veya kinoksalinler veya bunların türevleri nonlinear optiksel davranış gösterirler. Örneğin nonlinear optik kromoforları içeren polikarbonatlar, poliiformallar ve polieterlerin sentezini Kulig ve arkadaşları rapor etmişlerdir [39]. Benzoksazol ve benztiazol grupların konjuge sistemleri floresans özellikleri üzerinde kromoforik etkiye sahiptir [40]. Elektro ve fotoaktif polibenzitazol kopolimerleri sentezlenmiş ve gelişmiş fonksiyonel katı hal fotofiziksel özellikleri için supramoleküler yapılar çalışılmıştır [41]. Oksadiazoller, oksazoller ve triazol içerikli elektroaktif polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerin filmleri ışık emisyon diotlarda elektron transport tabakaları için kullanılmıştır [42].

π -konjuge polimerler içinde, özellikle, yapı - özellik ilişkisi bakımından dikkat çeken polimer sınıfından biri de aromatik poli(schiff bazlarıdır). Bu polimerlerin kolay temin edilebilme ve monomer kaynaklarının çok sayıda olması gibi avantajlarının yanı sıra bu polimerler metal iyonlarıyla koordinasyona girerek elektronik, magnetik ve

optik özellikler açısından önemli materyallerin hazırlanmasına kaynaklık eder. Son yıllarda bitiyazol temelli polimerlerin hazırlanmasına yönelik ve ayrıca fonksiyonel polimerik materyallerin geliştirilmesi için bu polimerlerin metal komplekslerinin hazırlanmasına yönelik çalışmalar söz konusudur [43].

Bitiyazol türevleri magnetik özellikler yüksek performanslı elektro-lüminesans malzemelerinin yapımında ve tıp gibi birçok günümüz teknolojisi alt yapısını oluşturan polimerik malzemelerin hazırlanmasında önemli rol oynar [44]. Örnek olarak 2,4-bitiyazol - 4- karboksilik asit bileşiğinin aminoalkil türevleri antitümör aktivite sergilemiştir. Bitiyazol türevlerinin bir diğer önemli uygulama alanı makro bitişiklik kriptandların sentezinde kullanılmasıdır [45,46].

Bitiyazoller genellikle hidrobromik asit gibi güçlü bir mineral asiti varlığında tiyoamitler veya tiyoüre ile α - pozisyonunda bir başka kolaylıkla ayrılan gruba sahip α - haloketonlar veya ketonların sert koşullar altında ısıtılarak hazırlanırlar [47,48]. Bu reaksiyonlar genellikle zaman, alıcı ve hedeflenen düşük verimlerle elde edilirler. Bunun yerine mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak asit katalizörlüğü tiyoamitler veya tiyoürenin α - haloketonlar ile kondenzasyonuna dayalı bitiyazol türevlerinin sentezi yüksek verimlerde başarılmıştır (Şekil2.8)[44].



I, II, R= Ph(a), H(b); III, IV, R= Ph(a), Me(b); NH₂ (c)

Şekil2.8Tiyoamitler veya tiyoüreden yola çıkılarak bitiyazollerin sentezi

Bitiyazol türevli kaynaklı polimerik malzemeler ve bu polimerlerin farklı özelliklerinin araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalardan bazılarına aşağıda değinilmiştir.

Weng ve arkadaşları 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol (DABT) bileşiğinin salisilik asit içerikli yeni bir polimer sentezlemişlerdir. Bu polimerin demir ve Prusya mavisi ile olan komplekslerini hazırlayarak manyetik alan ve sıcaklığın fonksiyonu olarak bu polimerik komplekslerin manyetik özelliklerini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlardan bitiyazol halkası ve salisilik asit içerikli polimerin demir ile olan komplekslerin anti-ferromanyetik özellik sergilerken Prusya mavisi kompleksinin ise ferromanyetik özellik gösterdiği rapor edilmiştir [49].

Diğer bir çalışmada Sun ve arkadaşları polimer ana zincirinde bitiyazol ve tetratiapentalen her iki grubunu içeren yeni bir heterosiklik polimerin sentez ve karakterizasyonunu başarmışlardır. Demirsülfat (FeSO_4) veya neodymium(NdCl_3) bileşikleriyle ile hazırlanan polimerin dimetilsülfoksit içerisindeki kompleksleşme tepkimesi neticesinde polimerik metal kompleksleri hazırlanmıştır. İnfrared(IR) spektrumları ve X- ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) dataaları kullanılarak hazırlanan bu polimerik metal komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır. Polimerik metal komplekslerinin ayrıca manyetik alan altında sıcaklığın ve manyetik alan kuvvetinin bir fonksiyonu olarak ölçümleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar detaylıca tartışılmıştır [50].

Ding ve arkadaşları bitiyazol halkalarını içeren yeni birçok dallı konjuge polimeri 2,2'-diamin-4,4'-bitiyazol bileşiğinin polikondenzasyon tepkimesi neticesinde sentezlemişlerdir. Sentezlenen çok dallı polimerin yapısında FTIR ve NMR teknikleriyle aydınlatılmışlardır. Polimer dimetilsülfoksit (DMSO) ve N-metil pirolidon (NMP) gibi organik polar çözücüler içerisinde çözünmüştür. Bitiyazol halkaları metal iyonlarını bağlamak üzere farklı metal tuzları ile kompleksleşme tepkimeleri gerçekleşmiştir. Kobalt (Co^{+2}) ve Samaryum (Sm^{+3}) iyonları ile polimerin metal kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerik komplekslerinin manyetik davranışı sıcaklığın ve manyetik alan kuvvetinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan polimer metal komplekslerinin hafif ferromanyetik materyal davranışı sergilediğini tespit etmişlerdir [51].

Bitiyazol grubu üzerine yapılan bir diğer çalışmada Morsali ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada 2,2'-diamino - 4,4'- bitiyazol bileşiği ligand olarak kullanılarak farklı geçiş metalleri olan Çinko(II) ve Kadmiyum(II) ile kompleksleşme tepkimeleri denenmiş ve farklı bileşimlerden kompleksler elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları elemental analiz ve IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Yaptıkları çalışmada bitiyazol bileşiği ile elde edilen Civa (Hg) kompleksinin kristal yapısı X- ışını kristalografi tekniği ile belirlenmiştir [52].

Politiyazol sentezi için basit etkili aynı zamanda potansiyel bileşiklerin sentezi için tasarlanan reaksiyonların yer aldığı bir çalışma Lee ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu çalışmada N-fenil-N'-(2-tiyazolil) hidrazinler ve N,N'-bis(2-tiyazolil) hidrazinlerin asit katalizli benzidin tipi düzenlenmesi ile 2-amino-5-(p-aminofenil) tiyazollerin ve aynı zamanda 5,5'-bis(2-aminotiyazol) türevlerinin sentezi rapor edilmiştir [53].

Deng ve arkadaşları 2,2'-diamino 4,4'-bitiyazol içerikli yeni Schiff bazı tipi poliester polimerini sentezlemişlerdir. Bu amaçla 4-hidroksibenzaldehit çıkış maddesi ile 2,2'- diamino 4,4'-bitiyazol bileşiğinin tepkimesi sonucunda bitiyazol içerikli difenol türevli yeni bir bileşik sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu difenol bileşiğinin ise 1,4-benzendikarbonil dikarbonil bileşiği ile polikondenzasyon tepkimesi sonucunda Schiff baz tipi poliester polimeri sentezlenmiştir. Bu sentez işleminde reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığı gibi düşük bir sıcaklık değerinde tutulmuş azot atmosferi altında yaklaşık bir saatlik süre sonunda parlak, yeşilimsi katı şeklindeki polimer %80 gibi iyi düzeyde bir verim ile elde edilmiştir. Elde edilen polimerin FTIR spektroskopisi, elementel analiz, X-ışını, kırınım ölçümleri termogravimetrik analiz(TGA) çalışmaları yapılmıştır. Polimer benzer organik poliamitlere göre son derece termal sbatalite gösterdiği yapılan çalışmada rapor edilmiştir [54].

Hashemi ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada çözücüsüz ortamda mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak tiyoamitlerin α - haloketonlarla reaksiyonundan bitiyazol türevlerini sentezlemişlerdir. Katalist sistem olarak asit ve K10 montmorillonit kilini kullanmışlardır [44].

Ding ve arkadaşları bifonksiyonel 2,2'-diamino- 4,4'-bitiyazol ve trifonksiyonel 1,3,5-benzentrikarbonil trikloril maddelerinin polikondenzasyon

tepkimesi neticesinde çok dallı yeni bir aromit poliamit polimerini sentezlemişlerdir. Polimerin yapısı FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ile doğrulanmıştır. Polimerin çözünürlüğünün iyi derecede ve termal stabilitesinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Polimerin Nikel ve Bakır geçiş metal kompleksleri hazırlanmış ve kompleksdeki metal oranları kompleksometrik titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca, polimer kompleks magnetik davranışların sıcaklığını ve magnetik alan kuvvetinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve sonuç olarak komplekslerin yumuşak ferromanyetik özellik sergilediği rapor edilmiştir [55].

Bitiyazol içerikli grupların polimerler üzerine yapılan diğer bir çalışma ise He ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada ilk olarak 2,2'-diamino 4,4'-bitiyazol maddesi 4-hidroksibenzaldehit maddesi ile etkileştirilerek 4,4'-(4,4'-bitiyazol-2,2'-diil-bis(imin-2,1-diil)difenol bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen bu difenol bileşiği, 1,4-benzendikarbonil dikloroil bileşiği ile düşük sıcaklık ortamında polikondenzasyon tepkimesi gerçekleşmiştir. Uygun saflaştırma işlemlerinden sonra 2,2'-diamino 4,4' bitiyazol içerikli yeni bir Schiff bazı tipi poliester sentezlenmiştir. Sentezlenen bu poliester FTIR spektroskopisi, elemental analiz ve X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) teknikleriyle karakterize edilmiştir. Bu polimerin termal özellikleri ve termal bozunma kinetiği termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile araştırılmıştır. Poliesterin bozunma basamağındaki aktivasyon enerjisi Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) ve iteratif eşitlik gibi metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. İlave olarak farklı kinetik parametreler ve bozunma mekanizması farklı kinetik metotlar ışığında belirlenmiştir [56].

2.1. Termal Bozunma Kinetiği

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

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

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

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

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

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

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

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

ve üstteki eşitlik ile birleştirildiğinde:

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

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

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

Burada $g(\alpha)$ dönüşümün integral fonksiyonudur. Polimerlerin olması durumunda,

bozunma prosesi ya bir sigmodal fonksiyon ya da azalan bir fonksiyon üzerinde ilerler. Bu fonksiyonlar bilinen kinetik metotlarda uygulanarak dinamik TGA eğrilerinden reaksiyon mekanizmalarının tahmininde kullanılır. Bu fonksiyonlar katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için ilerde tablo halinde verilecektir.

Bu tez çalışmasında bitiyazol grubu bulunduran ve yeni bir konjuge polimer olma özelliğine sahip polimerin termal bozunma kinetiğinin araştırılması amacıyla Flynn-Wall-Ozawa, Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz-Metzger kinetik metotları kullanıldı. Bu metotların tamamı üstteki integral denkleminin farklı yaklaşık çözümlerinden elde edilmiştir.

Flynn-Wall-Ozawa metodu reaksiyon mertebesini bilmeye gerek kalmadan aktivasyon enerjisini belirlemeye yarayan integral metotlarından biridir [57,58]. Verilen dönüşüm değerleri aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde kullanılır. Flynn-Wall-Ozawa metodunda aşağıda verilen eşitlik kullanılır:

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

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

Diğer kinetik metodu Kissinger metodudur. Bu metodun eşitliği aşağıdaki gibidir [59].

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

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

Mevcut çalışmada, konjuge polimerin termal bozunma mekanizmasını belirlemek için Coats-Redfern metodu kullanıldı. Bu metot, aşağıdaki eşitliği kullanmaktadır.

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

Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları (Çizelge 2.1) herbir $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden kolaylıkla hesaplanabilir. Herbir grafik doğrusal bir eğri verir [60].

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

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

$\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$ e karşı $1000/T$ grafiğinden elde edilen grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir [61].

Bir diğer yöntem olan Madhusudanan metodunda ise aktivasyon enerjisinin ve katı hal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir [62]:

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

$\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$ grafiğinden elde edilen eğim, $-1.000955716E/R$ değerine eşittir ve bu değer ile herbir $g(\alpha)$ fonksiyonu için aktivasyon enerjisi bulunur.

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

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

T_r referans sıcaklıktır. Bu sıcaklık, termogravimetrik bozunmadan hesaplanan

maksimum bozunma hızına karşılık gelen $T_{\max}$ sıcaklığı olarak alındı. Her $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, $\log g(\alpha)$ 'ya karşı $\log T$ grafiğinin eğiminden belirlenir [63].

Bu metoda benzer olarak Horowitz-Metzger metodu da yaklaşık integral denklem çözümü kullanmaktadır. Burada karakteristik bir sıcaklık olan θ sıcaklığı kullanılmaktadır. $\theta = T - T_r$ değerine eşittir. En son olarak Horowitz-Metzger metodunda aşağıdaki eşitlik elde edilir [64].

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

$\ln g(\alpha) - T$ grafiğinden elde edilen eğim, E/RT_r^2 değerine eşittir. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonlarına göre her bir $g(\alpha)$ fonksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanır [65]. Çizelge 2.1. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları şeklinde olup bu tez hazırlanırken bu fonksiyonlardan faydalanılmıştır.

Çizelge2.1 Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları

Sembol	$g(\alpha)$	Katı hal mekanizması
Sigmoidal eğriler		
A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 1)
A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 2)
A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 3)
Yavaşlama Eğrileri		
R_1	α	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Tek boyutlu hareket)
R_2	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Alan daralması)
R_3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Hacim daralması)
D_1	α^2	Tek boyutlu yayılma
D_2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Çift boyutlu yayılma
D_3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Üç boyutlu yayılma (Jander eşitliği)
D_4	$(1-\frac{2}{3}\alpha)(1-\alpha)^{2/3}$	Üç boyutlu yayılma (Ginstling-Brounshtein eşitliği)
F_1	$-\ln(1-\alpha)$	Partikül üzerinde tek çekirdekli rasgele çekirdekleşme
F_2	$1/(1-\alpha)$	Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdekleşme
F_3	$1/(1-\alpha)^2$	Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdekleşme

3. MATERİYAL ve YÖNTEM**3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

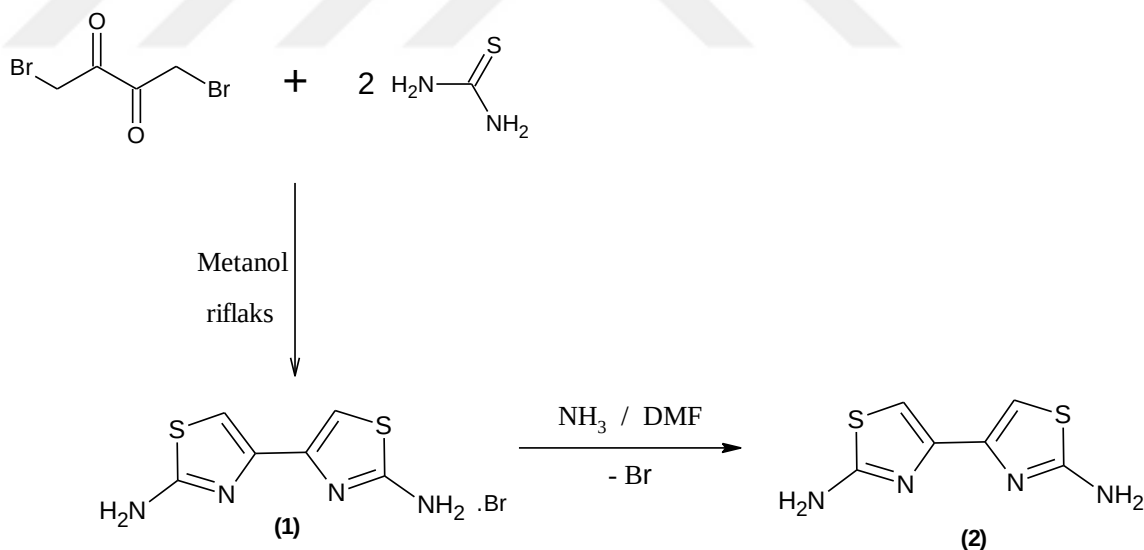
- ✓ 1,4-Dibromo-2,3-bütandion (Sigma-Aldrich)
- ✓ Tiyoüre (Sigma-Aldrich)
- ✓ Glasiyal asetik asit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Tereftaldikarboksaldehit(Sigma-Aldrich)
- ✓ Amonyak (Sigma-Aldrich)
- ✓ Trietil amin (Sigma-Aldrich)
- ✓ Metanol, aseton, N,N-dimetil formamit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Etanol (Teknik)
- ✓ Argon gazı

3.2. Kullanılan Cihazlar

- ✓ FT-IR Cihazı/ Perkin Elmer Spectrum 100
- ✓ SEIKO SII TG/DTA 7300 Simultane TG/DTA Sistemi
- ✓ NMR Cihazı/Bruker 300 MHZ NMR spectrometer
- ✓ Hassas Terazı/Precisa –B220A
- ✓ Evapratör/BUCHI-Rotavapor R-210
- ✓ Vakumlu Etüv/ Nüve EV018
- ✓ Isıtıcılı manyetik karıştırıcı/VELP-ARE
- ✓ Cam malzemeler; reaksiyon balonu, termometre, huni, beher, baget, damlalık, pipet, süzgeç kâğıdı, numune şişeleri.

3.3. 2,2'- Diamino-4,4'-Bitiyazol Bileşiğinin Sentezi

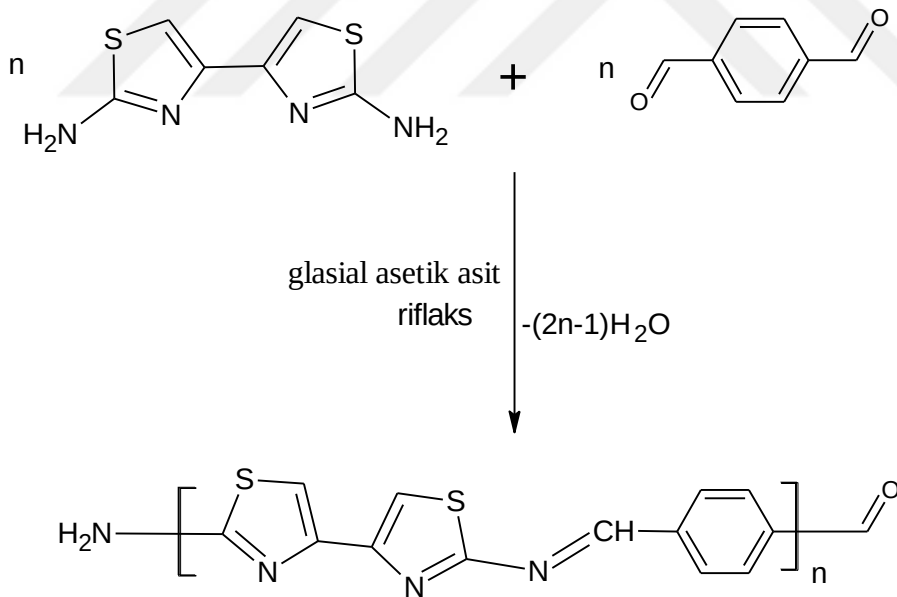
2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin sentezi için aşağıdaki genel proses takip edilmiştir: Üç boyunlu bir reaksiyon balonunun içine 1,4-dibromo-2,3-bütandion (1.500 g, 6.151 mmol) eklendi ve üzerine 50 mL metanol eklenerek reaktifin çözünmesi sağlandı. Oluşan çözelti üzerine molce reaktifin iki katı miktarında tiyoüre (0.9364 g, 12.302 mmol) ilave edildi. Reaksiyon çözeltisi bir manyetik karıştırıcı üzerinde 12 saat boyunca reflaks edildi. Sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün (1) 50 mL DMF içinde ısıtılarak çözüldü ve sonrasında %15'lik NH₃ çözeltisi ile titre edilerek katı formda %70 verimle nihai ürün olan 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiği (2) elde edildi. Sonra, bileşik süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin sentez şeması Şekil 3.1'de gösterildi.



Şekil3.12,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin sentezi

3.4. Bitiyazol Grubu İçerikli Konjuge Yapılı Polimer Sentezi

Bitiyazol grubu içerikli konjuge yapı polimer sentezi kondensasyon polimerizasyon yöntemi ile başarıldı. Bu amaçla çıkış reaktifleri olan 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiği (1.00 g, 5.044 mmol) ve tereftaldikarboksaldehit (0.6765 g, 5.044 mmol) bileşiği analitik terazide hassas olarak tartılıp sırasıyla üç boyunlu bir reaksiyon balonunun içine aktarıldı. Üzerine glasial asetik asit (100 mL) çözücüsü eklenerek reaktiflerin çözünmesi sağlandı ve sıcaklık riflaks derecesine ayarlandı. Karışım bir ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde 24 saat riflaks edildi. Süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve su içinde çöktürüldü. Elde edilen konjuge polimer sırasıyla alkol ve aseton ile yıkandıktan sonra süzülüp oda sıcaklığında kurutuldu.

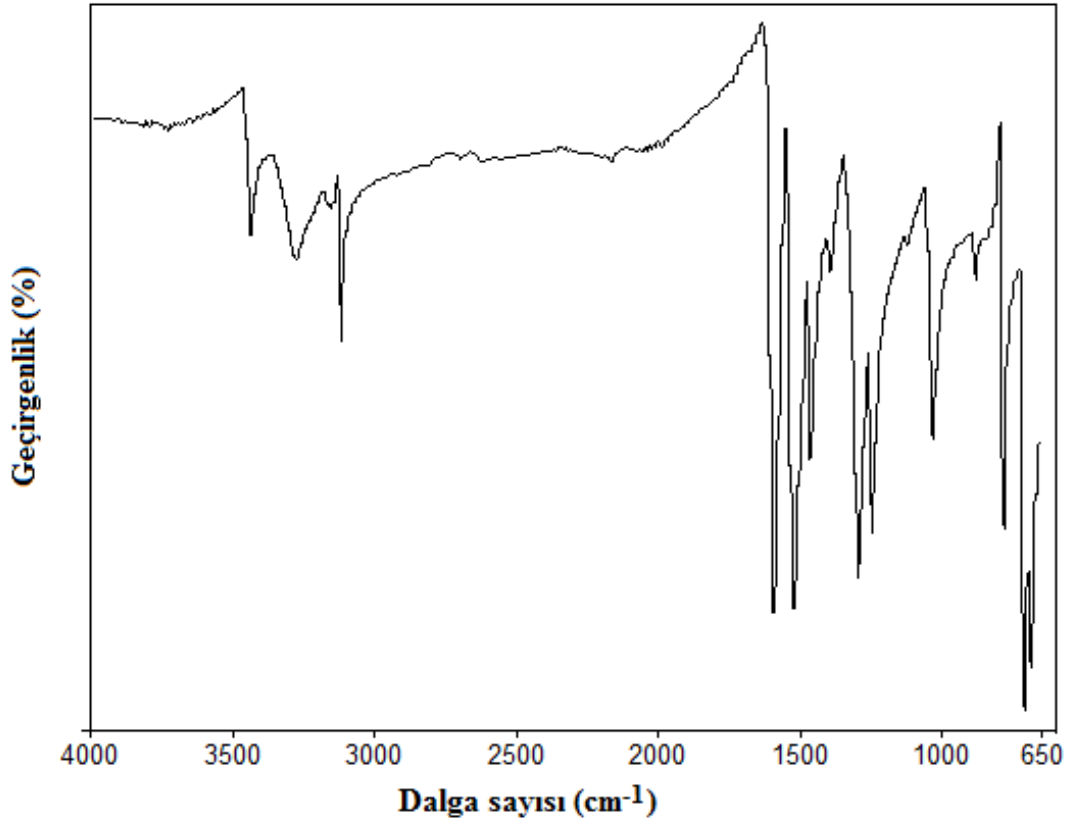


Şekil 3.2 Polikondensasyon yöntemi ile bitiyazol içerikli konjuge polimer sentezi

4. BULGULARI

4.1. 2,2'-Diamino-4,4'-Bitiyazol Bileşiğinin Karakterizasyonu

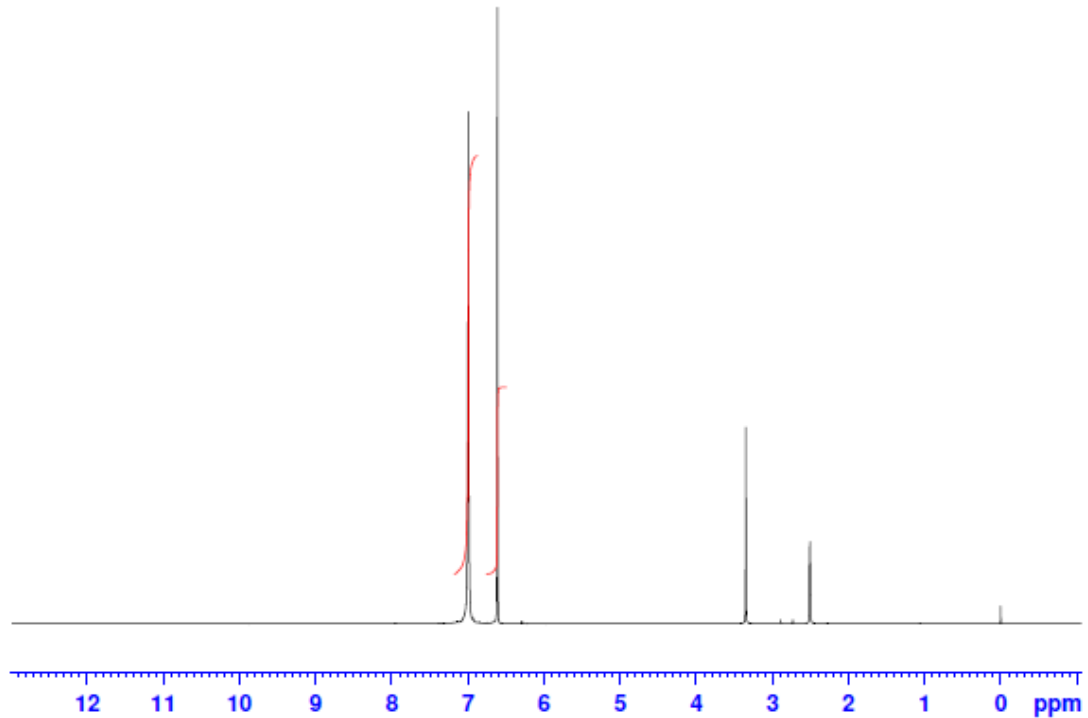
Kondensasyon polimerizasyonu için çıkış maddesi olarak kullanılabilecek ve uygun difonksiyonel grup ihtiva eden 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin karakterizasyonu FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanılarak başarılmıştır. İlgili spektrumlar sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir. Spektrum değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.



Şekil 4.12,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin FTIR spektrumu

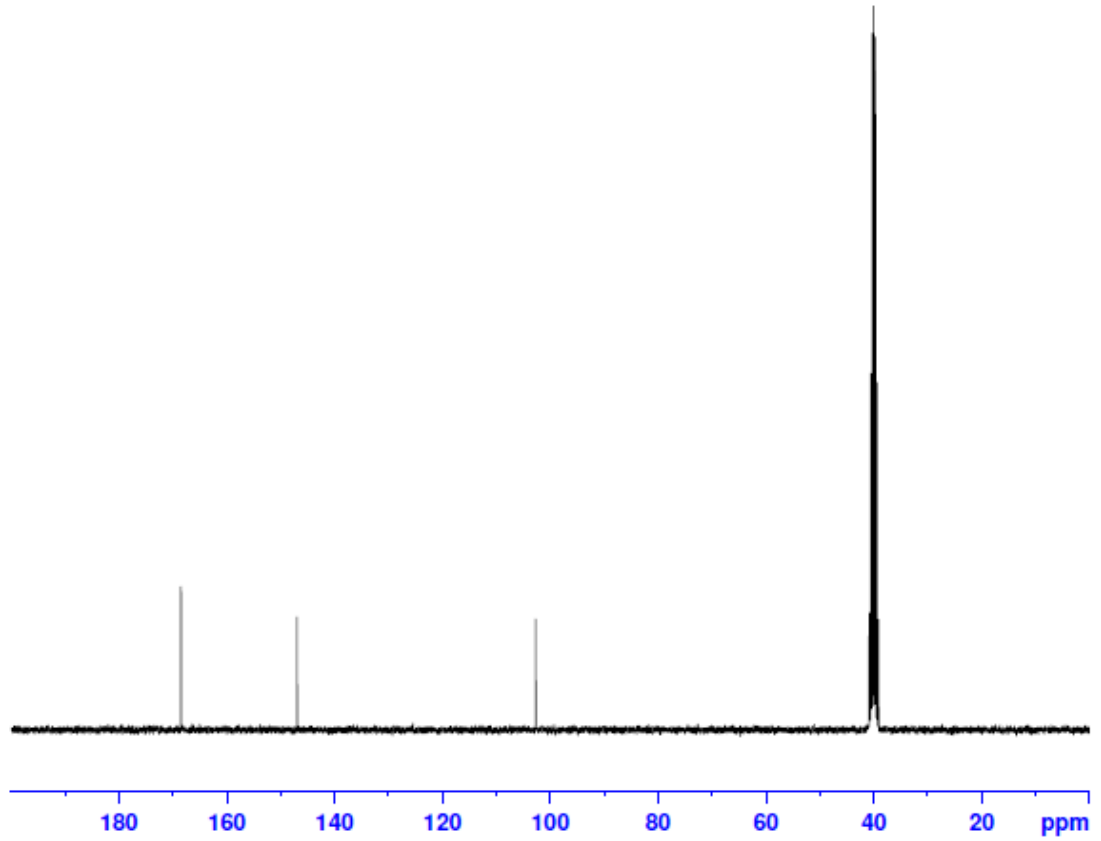
Çizelge 4.1 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin FTIR spektrumu değerlendirmesi

Dalga sayısı(cm^{-1})	Titreşim Türü
3443	Bitiyazol halkasındaki $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimleri
3281	Bitiyazol halkasındaki $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimleri
3164	Bitiyazol halkasındaki $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimleri
3127	Bitiyazol halkasındaki $-\text{C-H}$ gerilme titreşimi
1590	Bitiyazol halkasındaki $-\text{C=N}$ gerilme titreşimi
1518	Bitiyazol halkası iskelet gerilme titreşimi
1459, 1389, 1292, 1238	Bitiyazol halkası ve iskelet gerilme titreşimleri

Şekil 4.22,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 4.22, 2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğini ¹H-NMR pektrümü değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
6.99 (4H)	Bitiyazol halkasındaki –NH ₂ protonları
6.61 (2H)	Bitiyazol halkasındaki =CH- protonları
3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları

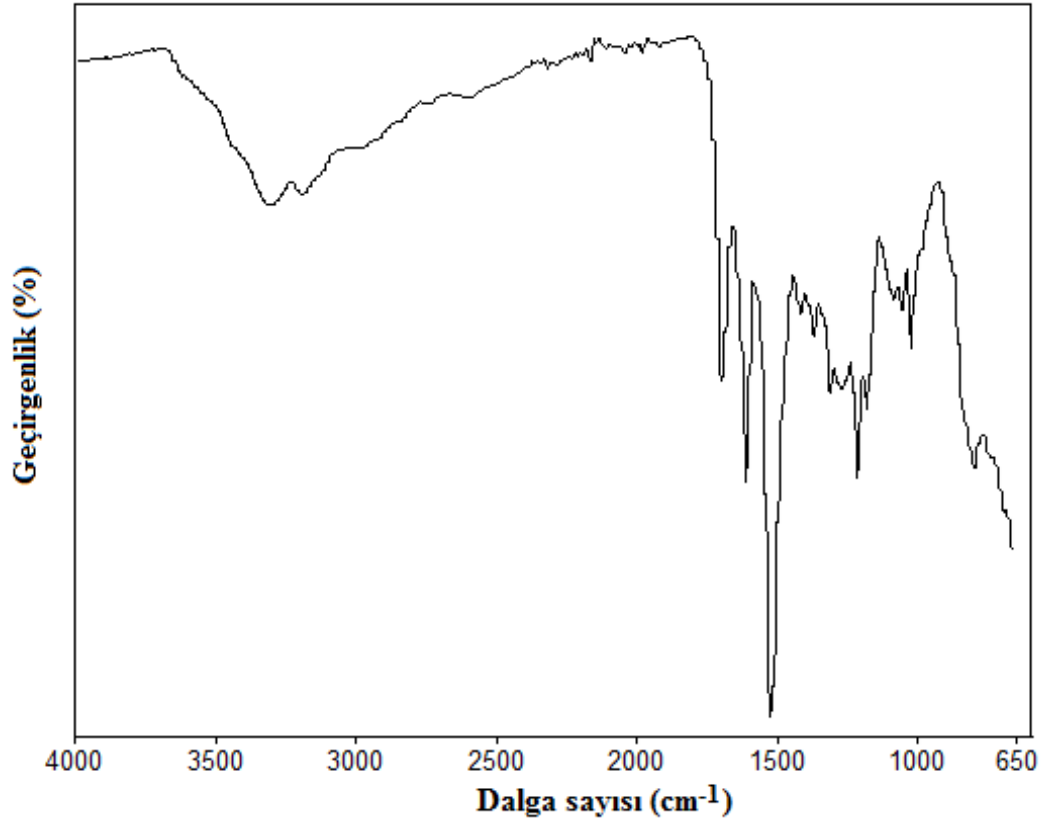
Şekil 4.32, 2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge 4.32, 2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Karbon Türü
168.50	Bitiyazol halkasındaki $\text{H}_2\text{N-C}$ karbonları
146.99	Bitiyazol halkasındaki azota komşu ipso karbonları
102.73	Bitiyazol halkasındaki kükürde komşu $=\text{CH-}$ karbonları
39.97	DMSO çözücü piki

4.2. Bitiyazol İçerikli Konjuge Polimerin Karakterizasyonu

Kondensasyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen bitiyazol grubu ihtiva eden konjuge yapılı polimerin spektral karakterizasyonu FTIR tekniği ile başarıldı. Konjuge yapılı diğer birçok polimerde olduğu gibi sentezlediğimiz bitiyazol içerikli konjuge polimer de tüm denenen çözücülerde çözünmediğinden (NMR çözücüleri dâhil) NMR tekniği ile karakterizasyon yapılamamış; ancak FTIR tekniği ile karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerin FTIR spektrumu Şekil 4.4'de, spektrum değerlendirmesi ise Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.



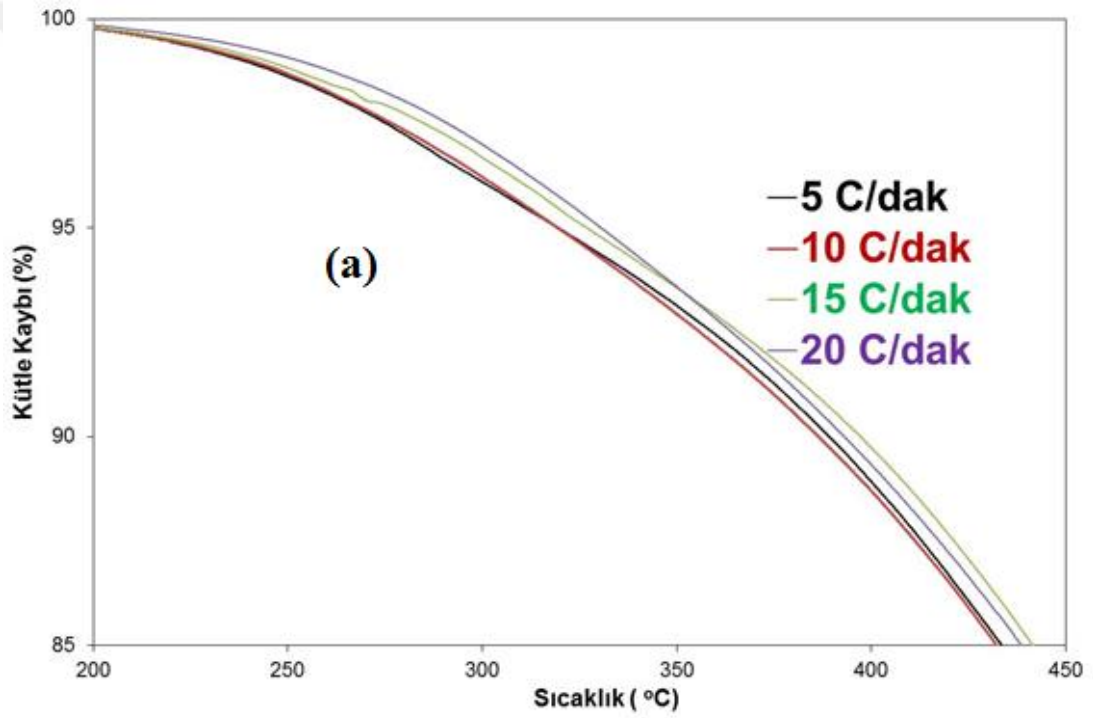
Şekil 4.4 Bitiyazol içerikli konjuge polimerin FTIR spektrumu

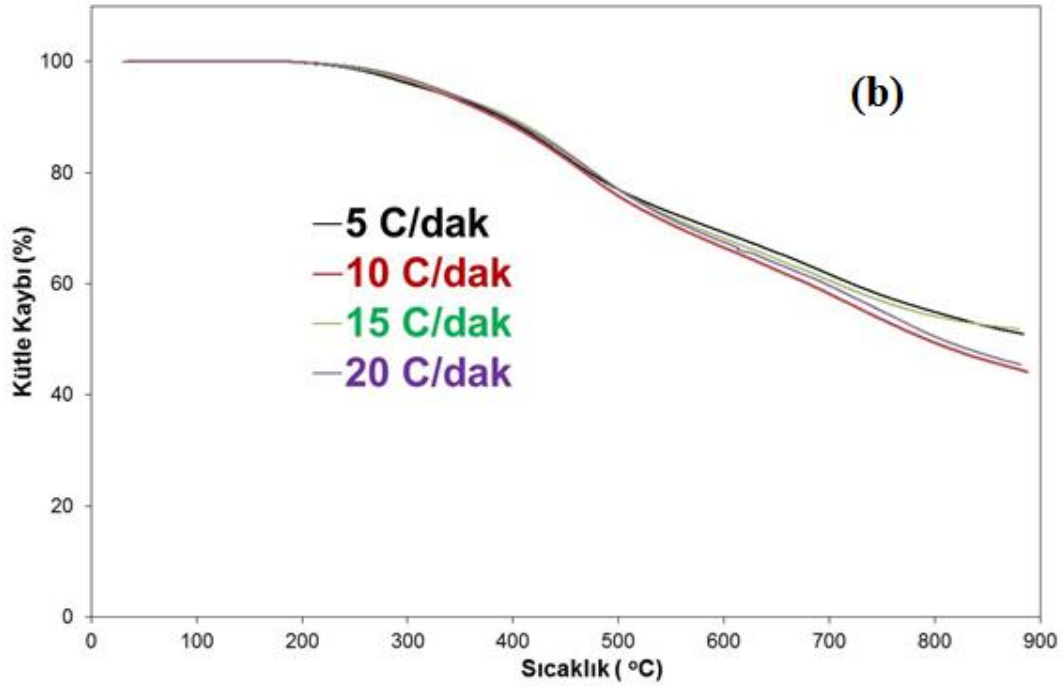
Çizelge 4.4 Bitiyazol içerikli konjuge polimerin FTIR spektrum değerlendirmesi

	Dalga sayısı (cm⁻¹)	Titreşim Türü
Konjuge polimer	3454 - 3135	Konjuge polimerin zincir ucundaki -NH ₂ gerilme titreşimleri
	2981	Halkadaki -C-H gerilme titreşimleri
	1692	Konjuge polimerin zincir ucundaki -C=O gerilme titreşimleri
	1626	Konjuge polimer ana zincirindeki schiff bazı -CH=N- gerilme titreşimi
	1604	Bitiyazol halkasındaki -C=C gerilme titreşimi

4.3. Bitiyazol İçerikli Konjuge Polimerin Termal Bozunma Kinetiği

Termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanılarak bitiyazol içerikli konjuge polimerin termal bozunma kinetiği araştırıldı. Bu amaçla, konjuge polimer örnekleri 5 °C/dak, 10 °C/dak, 15 °C/dak ve 20 °C/dak gibi farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar azot gazı atmosferinde ısıtıldı. Farklı ısıtma hızları için kaydedilen TGA termogramları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5 (a,b)'de gösterildi. Elde edilen termal veriler ise Çizelge 4.5'de verildi.





Şekil 4.5 Bitiyazol içerikli konjuge polimerin farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları a) 200°C-450 °C sıcaklık aralığı, b) 0°C-900°C sıcaklık aralığı

Çizelge 4.5 Bitiyazol içerikli konjuge polimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları

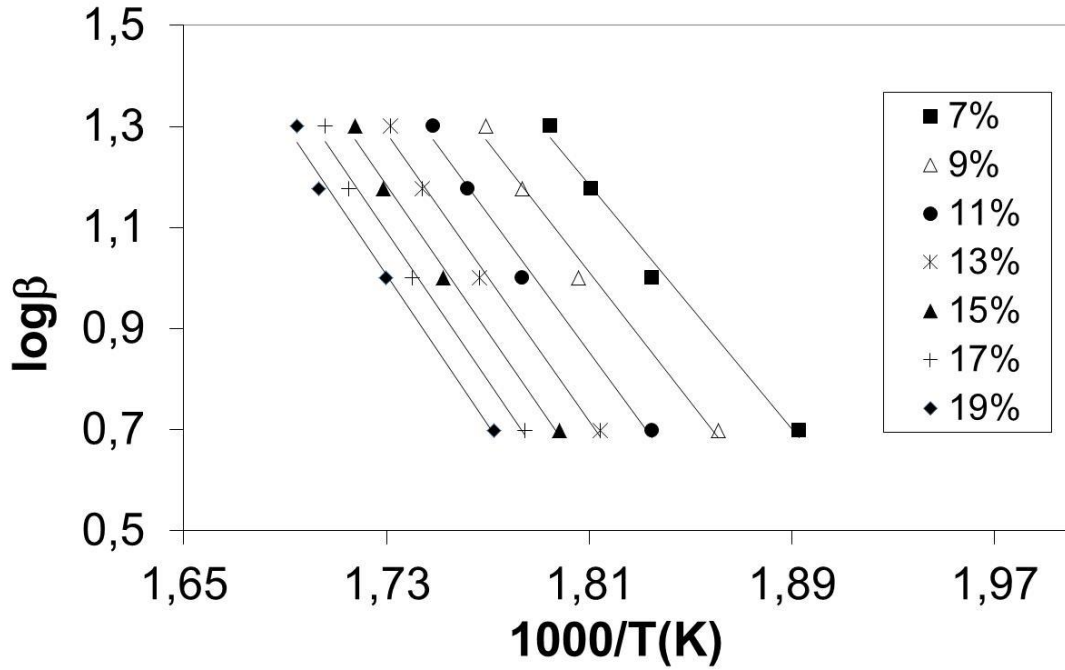
Isıtma Hızları °C/dakika	T _{başlangıç} (°C)	300°C'de %Kütle Kaybı	500°C'de %Kütle Kaybı	700°C'de %Kütle Kaybı	900°C'de %Kütle Kaybı
5	238,45	3,91	23,02	38,28	48,87
10	240,54	3,79	24,20	41,80	55,84
15	244,27	3,33	22,94	39,42	48,18
20	252,78	3,01	23,06	40,34	54,48

4.3.1. Flynn-Wall-Ozawa Kinetik Metodu

Termogravimetrik analiz metoduyla 5 °C/dak, 10 °C/dak, 15 °C/dak ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 900 °C'ye ısıtılan bitiyazol içerikli konjuge polimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek amacıyla Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu kullanıldı [57,58]. Bu metoda göre konjuge polimerin farklı dönüşüm yüzdelerinde hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 4.6'da, aynı polimer için çizilen $\log\beta - 1000/T$ doğruları ise Şekil 4.6'da verildi.

Çizelge 4.6 Bitiyazol içerikli konjuge polimer için Flynn-Wall-Ozawa metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjileri

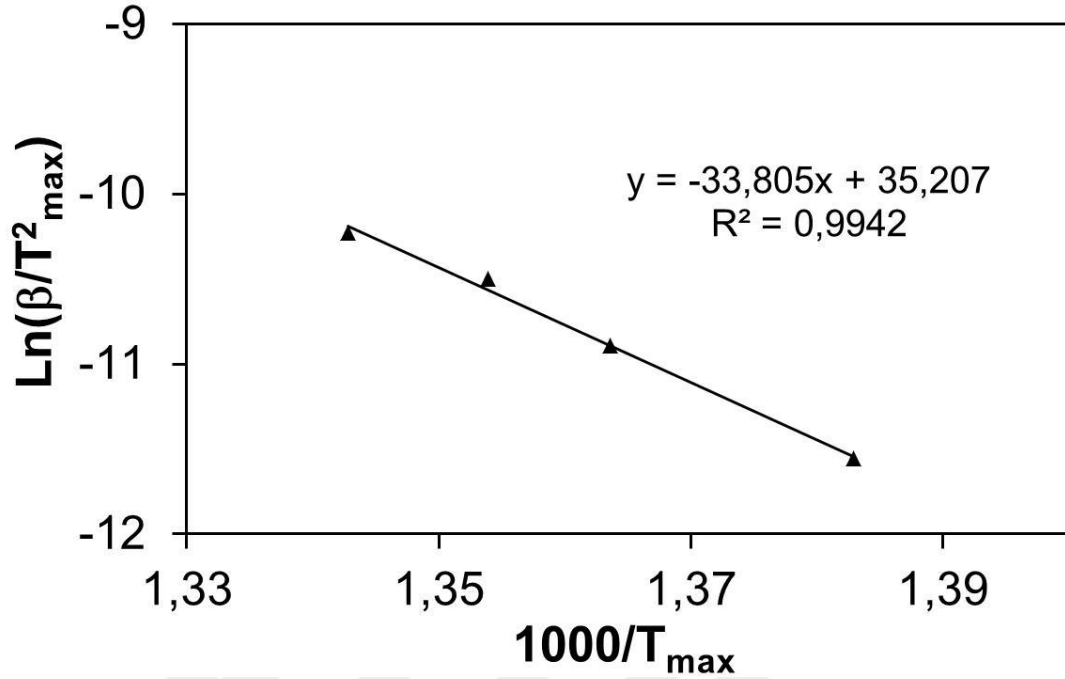
α (%) hızları	Bozunma	E (kJ/mol)	R
3		193,02	0,8705
5		269,23	0,7664
7		278,18	0,4696
9		253,73	0,3368
11		288,55	0,3772
13		344,62	0,4443
15		391,59	0,5092
Ortalama		288,42	



Şekil 4.6 Bitiyazol içerikli konjuge polimer için Flynn-Wall-Ozawa doğruları

4.3.2. Kissinger Kinetik Metodu

Bitiyazol konjuge polimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirilmesinde Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjilerini desteklemek ve teyit etmek amacıyla diğer bir kinetik metot olan Kissinger metodu kullanıldı [59]. Bu metoda göre farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20 °C/dak) oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar ısıtılan konjuge polimerin ($\ln(\beta/T_{max}^2) - 1000/T_{max}$ grafiğinin eğiminden termal bozunma aktivasyon enerji değeri hesaplandı. Kissinger metoduna göre çizilen grafik Şekil 4.7'de gösterildi.



Şekil 4.7 Bitiyazol içerikli konjuge polimeri için çizilen Kissinger grafiği

4.3.3. Coats-Redfern Metodu

Bitiyazol grubu bulunduran ve yeni bir konjuge polimer olma özelliğine sahip polimerin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla Coats-Redfern metodu kullanıldı [60]. Konjuge polimer için bu metotta kullanılan ve Çizelge 2.1’de verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ ’e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Konjuge polimerin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de özetlendi.

Çizelge 4.7 Coats-Redfern Metoduna göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakikaısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı			
	5 °C/dakika		10 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	7,60	0,990	8,01	0,981
A ₃	1,59	0,884	1,86	0,832
A ₄	1,58	0,886	1,20	0,743
R ₁	24,22	0,996	25,03	0,992
R ₂	24,91	0,997	25,74	0,993
R ₃	25,15	0,997	25,98	0,994
D ₁	58,87	0,998	60,51	0,995
D ₂	59,78	0,998	61,44	0,996
D ₃	60,72	0,998	62,40	0,996
D ₄	60,10	0,998	61,76	0,996
F ₁	28,70	0,997	26,46	0,994
F ₂	7,60	0,998	7,52	0,998
F ₃	4,78	0,958	4,62	0,965

Çizelge 4.8 Coats-Redfern Metoduna göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı			
	15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	8,14	0,979	9,46	0,975
A ₃	1,90	0,823	2,76	0,864
A ₄	1,21	0,735	0,56	0,284
R ₁	25,41	0,991	27,96	0,989
R ₂	26,14	0,992	28,74	0,990
R ₃	26,38	0,993	29,00	0,991
D ₁	61,42	0,995	66,55	0,993
D ₂	62,37	0,995	65,57	0,993
D ₃	63,34	0,995	68,62	0,994
D ₄	62,70	0,995	67,92	0,993
F ₁	26,87	0,993	29,53	0,991
F ₂	7,63	0,998	7,43	0,998
F ₃	4,70	0,960	4,25	0,960

4.3.4. Tang Metodu

Tang metodu kullanılarak bitiyazol içerikli konjuge polimerinin termal bozunma mekanizması ayrıca belirlendi [61]. Bu metotta konjuge polimer için Çizelge 2.1’de verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri $[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$ ’e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Konjuge polimerinin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10’da verildi.

Çizelge 4.9Tang metoduna göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakikaısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı			
	5 °C/dakika		10 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	8,14	0,992	8,55	0,984
A ₃	2,13	0,935	2,41	0,896
A ₄	0,85	0,755	0,648	0,473
R ₁	24,74	0,996	25,55	0,993
R ₂	25,43	0,997	26,26	0,994
R ₃	25,66	0,997	26,50	0,994
D ₁	59,34	0,998	61,00	0,995
D ₂	60,25	0,998	61,90	0,996
D ₃	61,18	0,998	62,90	0,996
D ₄	60,56	0,998	62,22	0,996
F ₁	26,12	0,997	27,01	0,995
F ₂	7,04	0,997	6,97	0,998
F ₃	4,22	0,945	4,06	0,953

Çizelge 4.10Tang metoduna göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakikaısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı			
	15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	8,70	0,982	10,00	0,978
A ₃	2,46	0,889	3,33	0,904
A ₄	0,58	0,458	8,30	0,000
R ₁	26,36	0,992	28,50	0,989
R ₂	26,65	0,993	29,26	0,991
R ₃	26,90	0,993	29,52	0,991
D ₁	61,90	0,995	67,02	0,993
D ₂	62,84	0,995	68,04	0,993
D ₃	63,80	0,995	69,09	0,994
D ₄	63,17	0,995	68,40	0,994
F ₁	27,39	0,994	30,05	0,992
F ₂	7,06	0,997	6,86	0,998
F ₃	4,13	0,947	3,70	0,945

4.3.5. Madhusudanan Metodu

Bitiyazol içerikli konjuge polimerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla Madhusudanan metodu kullanıldı [62]. Bu metotta bitiyazol konjuge polimeri için Çizelge 2.1’de özetlenen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjileri, $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Bitiyazol konjuge polimerinin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değeri Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de özetlendi.

Çizelge 4.11 Madhusudan methoduna göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı			
	5 °C/dakika		10 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	8,00	0,991	8,41	0,983
A ₃	2,00	0,925	2,27	0,883
A ₄	1,00	0,804	0,79	0,566
R ₁	24,62	0,996	25,42	0,993
R ₂	25,30	0,997	26,13	0,994
R ₃	25,53	0,997	26,37	0,994
D ₁	59,23	0,998	60,90	0,995
D ₂	60,14	0,998	61,80	0,996
D ₃	61,06	0,998	62,75	0,996
D ₄	60,45	0,998	61,87	0,996
F ₁	26,00	0,997	26,85	0,995
F ₂	7,18	0,997	7,11	0,998
F ₃	4,37	0,949	4,21	0,956

Çizelge 4.12 Madhusudanan metoduna göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı			
	15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	8,55	0,981	9,86	0,978
A ₃	2,31	0,876	3,19	0,896
A ₄	0,80	0,553	0,15	0,028
R ₁	25,81	0,992	28,36	0,989
R ₂	26,53	0,993	29,14	0,991
R ₃	26,77	0,993	29,40	0,991
D ₁	61,78	0,995	66,90	0,993
D ₂	62,73	0,995	67,93	0,993
D ₃	63,70	0,995	69,00	0,994
D ₄	63,06	0,995	68,28	0,994
F ₁	27,26	0,993	30,00	0,992
F ₂	7,21	0,997	7,01	0,998
F ₃	4,27	0,951	3,84	0,950

4.3.6. Van Krevelen Metodu

Önceki kinetik metotlardan elde edilen sonuçların doğrulanması amacıyla bitiyazol konjuge polimerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde Van Krevelen metodu da ilave bir kinetik metot olarak kullanıldı [63]. Bu metotta konjuge polimer için katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan her bir $g(\alpha)$ fonksiyonunun (Çizelge 2.1) aktivasyon enerji değeri, $\log g(\alpha) - \log T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Bitiyazol konjuge polimerinin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değeri Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14’de verildi.

Çizelge 4.13 Van Krevelen Metoduna göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı			
	5 °C/dakika		10 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	14,75	0,997	15,42	0,994
A ₃	13,84	0,997	8,25	0,994
A ₄	4,37	0,997	4,65	0,994
R ₁	33,90	0,996	35,26	0,993
R ₂	34,10	0,996	36,,10	0,994
R ₃	34,98	0,997	36,37	0,994
D ₁	73,83	0,996	76,58	0,995
D ₂	74,85	0,996	77,67	0,993
D ₃	75,93	0,997	78,83	0,994
D ₄	75,21	0,996	78,10	0,994
F ₁	35,52	0,997	424,29	0,994
F ₂	-2,68	0,960	-2,69	0,969
F ₃	5,29	0,960	7,20	0,969

Çizelge 4.14 Van Krevelen Metoduna göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı			
	15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	15,550	0,994	17,181	0,992
A ₃	138,50	0,994	9,386	0,992
A ₄	4,703	0,994	5,490	0,992
R ₁	35,560	0,993	38,720	0,990
R ₂	36,371	0,993	39,630	0,991
R ₃	36,685	0,993	39,935	0,991
D ₁	77,250	0,993	83,585	0,990
D ₂	78,355	0,993	84,822	0,991
D ₃	79,460	0,994	82,965	0,991
D ₄	78,725	0,993	85,200	0,991
F ₁	37,250	0,994	40,553	0,992
F ₂	-2,708	0,966	-2,470	0,976
F ₃	7,246	0,966	1,250	0,976

4.3.7. Horowitz Metzger Metodu

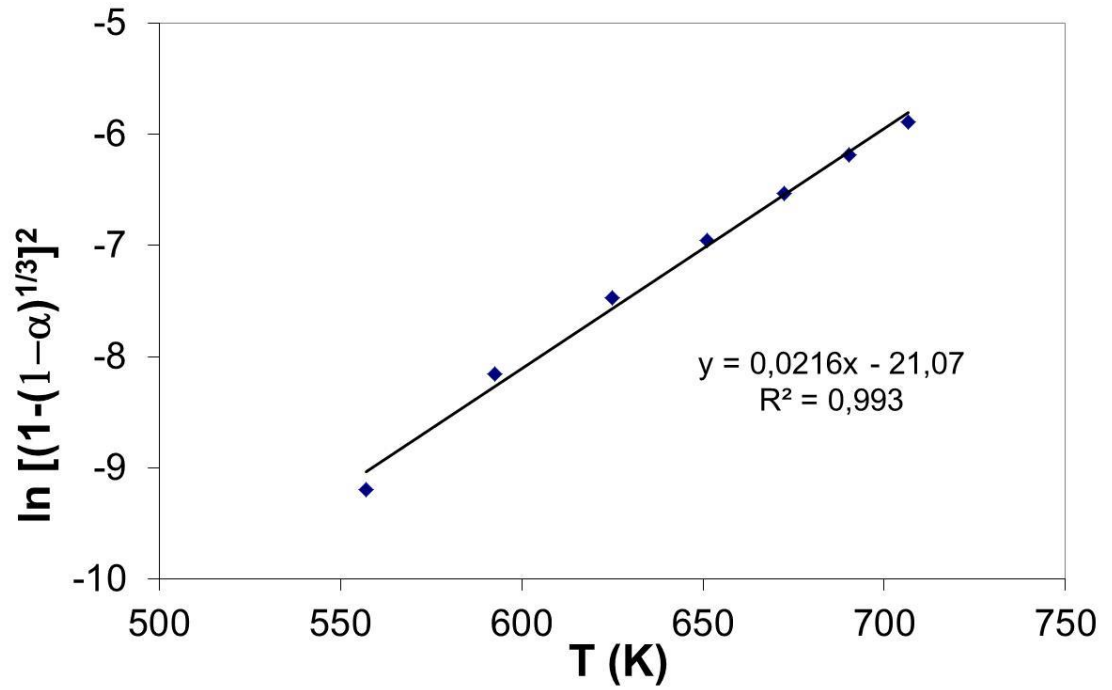
Bitiyazol konjuge polimerinin termal bozunma mekanizmasının aydınlatılması amacıyla kullanılan diğer bir metot Horowitz Metzger metodudur [64]. Bu amaçla, konjuge polimerin Çizelge 2.1’de verilen $g(\alpha)$ katı hal bozunma mekanizmalarına karşılık gelen aktivasyon enerji değerleri $\ln g(\alpha) - T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Polimerin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değeri Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16’de verildi. Ayrıca, konjuge polimerin termal bozunma mekanizması için öngörülen muhtemel yavaşlama mekanizmalardan D₃ üç boyutlu yayılma (Jager eşitliği) mekanizması için farklı ısıtma hızlarında elde edilen doğrular sırasıyla Şekil 4.(8-11)’de gösterildi.

Çizelge 4.15 Horowitz-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 5 ve 10°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

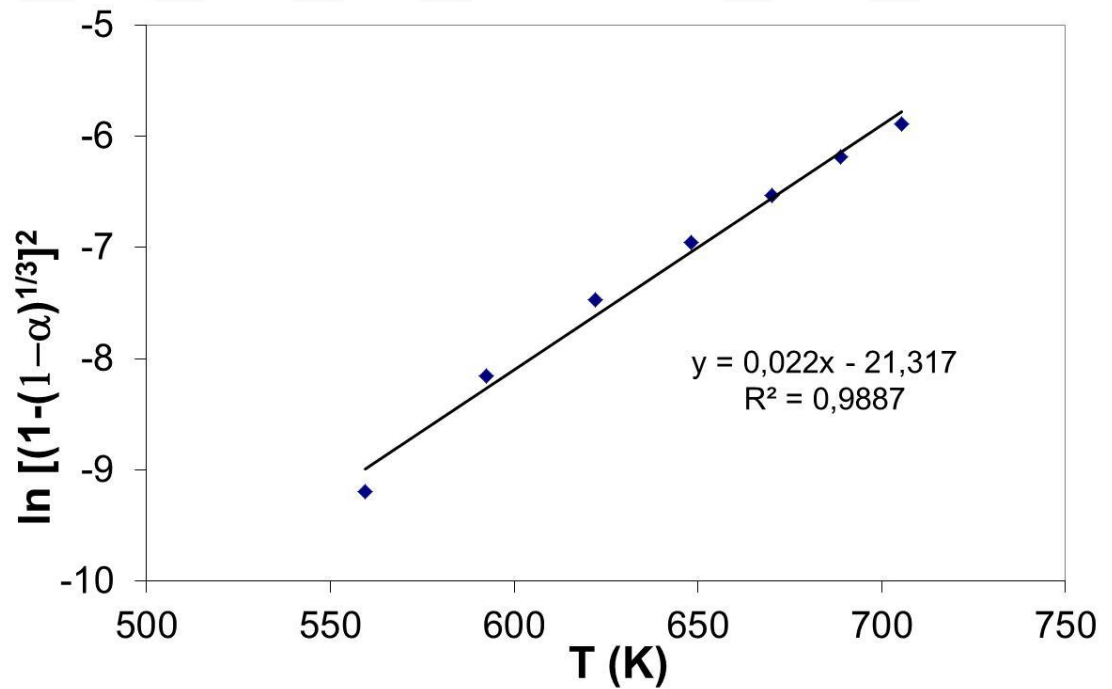
Mekanizma	Isıtma hızı			
	5 °C/dakika		10 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	28,593	0,993	29,381	0,989
A ₃	19,064	0,993	19,590	0,989
A ₄	14,300	0,993	14,690	0,989
R ₁	55,821	0,992	57,336	0,987
R ₂	60,661	0,992	62,250	0,988
R ₃	63,306	0,993	64,932	0,988
D ₁	111,643	0,992	114,684	0,987
D ₂	116,700	0,992	119,805	0,988
D ₃	126,673	0,993	129,926	0,988
D ₄	126,012	0,992	129,317	0,988
F ₁	57,200	0,993	58,762	0,989
F ₂	2,777	0,972	2,902	0,979
F ₃	5,561	0,972	5,810	0,979

Çizelge 4.16 Horowitz-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 15 ve 20°C/dakika ısıtma hızlarındaki aktivasyon enerjileri

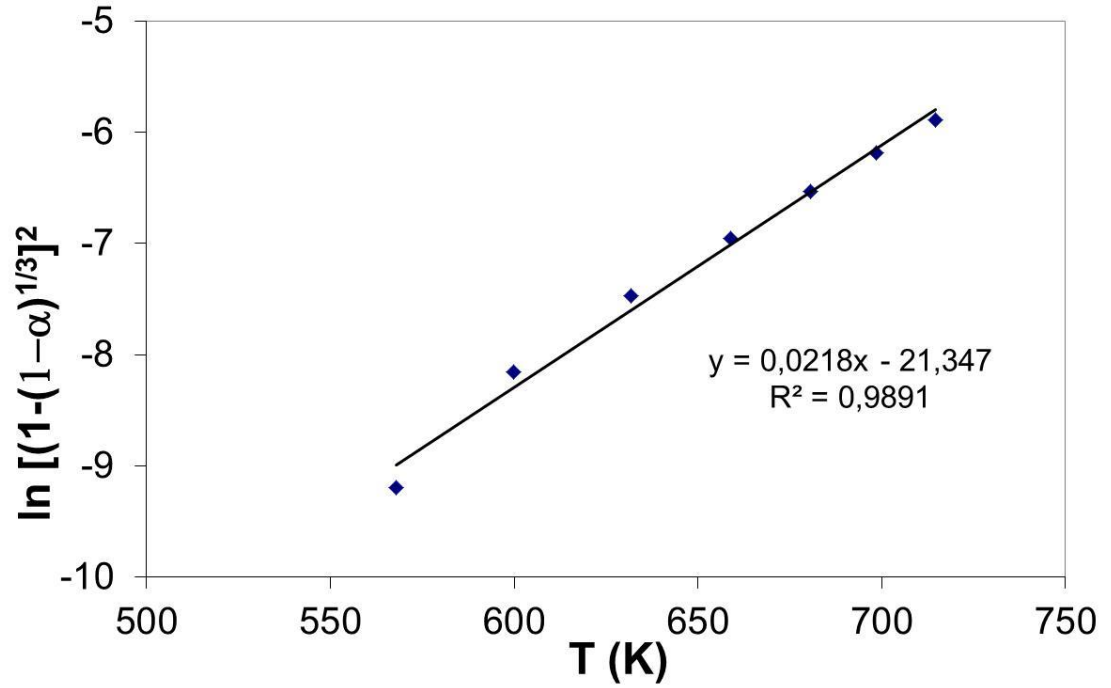
Mekanizma	Isıtma hızı			
	15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R
A ₂	29,635	0,989	31,303	0,986
A ₃	19,760	0,989	20,865	0,986
A ₄	14,817	0,989	15,602	0,986
R ₁	57,840	0,987	61,035	0,983
R ₂	62,758	0,988	66,062	0,985
R ₃	65,521	0,989	68,848	0,985
D ₁	115,630	0,987	122,033	0,983
D ₂	120,850	0,988	127,357	0,984
D ₃	131,042	0,989	137,760	0,985
D ₄	130,428	0,988	137,016	0,984
F ₁	59,276	0,989	62,595	0,986
F ₂	2,903	0,976	3,194	0,984
F ₃	5,806	0,976	6,395	0,984



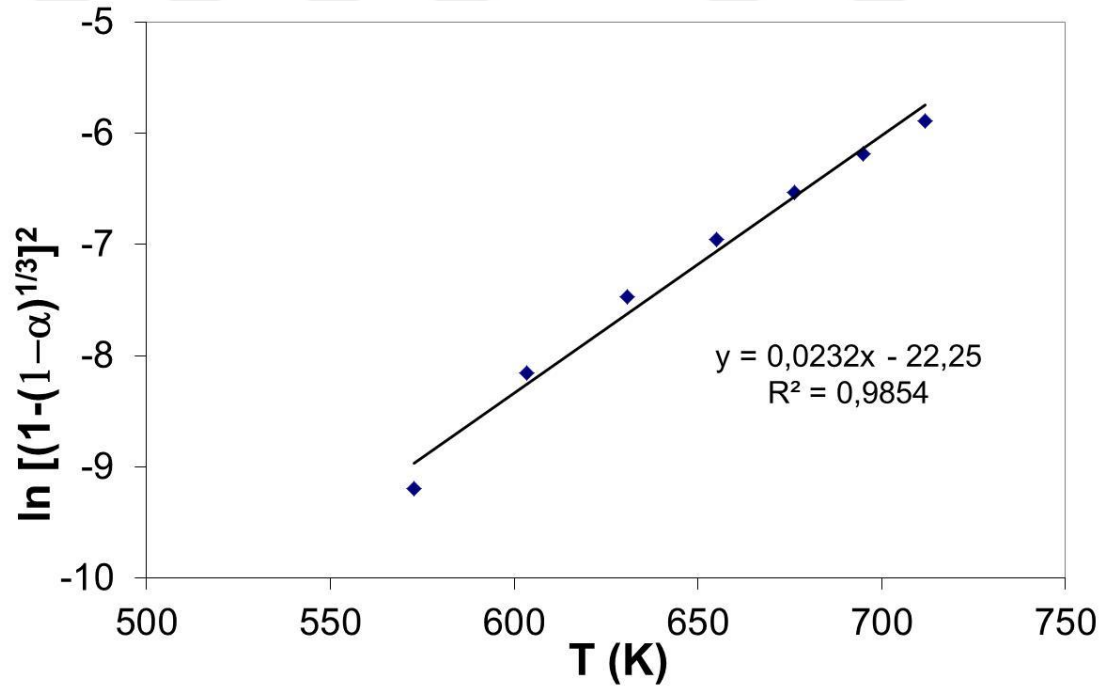
Şekil 4.8 Horowitz-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 5 °C/dakika ısıtma hızında D₃ mekanizması için çizilen grafik



Şekil 4.9 Horowitz-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 10 °C/dakika ısıtma hızında D₃ mekanizması için çizilen grafik



Şekil 4.10 Horowitz-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 15 °C/dakika ısıtma hızında D₃ mekanizması için çizilen grafik



Şekil 4.11 Horowitz-Metzger metoduna göre konjuge polimerin 20 °C/dakika ısıtma hızında D₃ mekanizması için çizilen grafik

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Polimerler diğer birçok malzeme ya da bileşik sınıfına göre sahip oldukları özellikleri sayesinde benzersiz bir bileşik sınıfında yer almaktadır. Amaca uygun farklı fonksiyonel gruplu ya da kimyasal yapıları polimerler sentezlenerek bireysel ya da farklı tür dolgu yada takviye elemanları ile makro, mikro ve nano ölçeklerde katkılanarak bilim ve teknolojide kullanılmıştır. Polimerlerin, termal, elektriksel, optik, reolojik, yalıtkanlık, bariyer, gerilim, gerinim, elastikiyet, mekanik, biyolojik vb. çok sayıda özelliği geçmişten günümüze yaygın çalışılmıştır. Bu polimerler arasında günümüz elektro-optik teknolojisi için oldukça önem arz eden bir polimer sınıfı da konjuge polimerlerdir [13]. Konjuge polimerlerin optiksel ve elektronik özelliklerini optimize ederek kontrol altına alınması genellikle malzemenin kimyasal yapısının modifiye edilmesiyle kolaylaşır. Elektronik ve optiksel özelliklerin tek bir malzemede toplanması, elektro-optik materyallerin, sıvı kristal malzemelerin, yarı iletken çipler, sensörler, hafif pil bileşenleri, bataryalar, anti statik kaplama malzemeler, transistörler, diotlar, güneş pilleri, termal direnci yüksek malzemelerin hazırlanması mümkündür. Konjuge polimerlerin temel üyelerinden biri de aromatik heterosiklik polimerlerdir. Literatürde bu konu üzerinde bazı yayınlar mevcuttur. Literatürde her ne kadar farklı fonksiyonel gruplu bazı konjuge polimerlerin sentezine yönelik çalışmalara rastlansa da, özellikle bitiyazol halkası içerikli polimerler yeterince çalışılmamıştır. Bu açıdan mevcut çalışmada, bitiyazol grubu gibi heterosiklik grubu içeren muhtemel konjuge yapıları yeni bir polimerin sentezi, karakterizasyonu ve termal özelliklerinin araştırılması hedeflenmiştir.

Bu hedef doğrultusunda, mevcut çalışmada ilk olarak kondenzasyon polimerizasyonu için çıkış maddesi olarak kullanılabilecek ve uygun difonksiyonel grup ihtiva eden 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin karakterizasyonu FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak başarılmıştır. İlgili spektrumlar sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir. Spektrum değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.

2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin FTIR spektrumunda (Şekil 4.1) gözlenen en karakteristik bandlar 3443 cm^{-1} , 3281 cm^{-1} , 3164 cm^{-1} bandları bitiyazol halkasındaki -NH_2 gerilme titreşimlerine, 3127 cm^{-1} bandı bitiyazol halkasındaki -CH gerilme titreşimine, 1590 cm^{-1} bandı bitiyazol halkasındaki -C=N gerilme titreşimine, 1518 cm^{-1} bandı bitiyazol halkası iskelet gerilme titreşimine ve 1459 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} , 1292 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} bandları ise bitiyazol halkası ve iskelet gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.2) görülen 6.99 ppm'deki dört protonluk singlet sinyali bitiyazol halkasındaki -NH_2 protonlarına atfedilmiştir. İki protonluk diğer bir singlet sinyali olan ve 6.61 ppm'de gözlemlenen sinyal ise bitiyazol halkasındaki =CH- protonlarından kaynaklanmaktadır. 3.35 ppm ve 2.50 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü protonları için karakteristiktir. Bitiyazol bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise (Şekil 4.3) üç farklı sinyal grubu görülmüştür. Bu sinyallerden 168.50 ppm'deki kimyasal kayma bitiyazol halkasındaki $\text{H}_2\text{N-C}$ karbonlarına atfedilmiştir. Öte yandan, bitiyazol halkasındaki azota komşu ipso karbonları 146.99 ppm'de soğurulmuştur. Bitiyazol halkasındaki kükürde komşu =CH- karbonları ise 102.73 ppm kimyasal kaymada gözlemlenmiştir. 39.97 ppm sinyali ise DMSO çözücü pikinden kaynaklanmaktadır.

2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin tereftaldikarboksaldehitile polikondensasyon tepkimesi sonucu elde edilen ve yeni bir konjuge polimer olma özelliğine sahip bitiyazol içerikli konjuge polimerin karakterizasyonda sadece FTIR tekniği kullanılabilmektedir. Zira, beklenildiği gibi ve diğer birçok konjuge polimerin sergilediği özelliklere benzer olarak sentezlediğimiz konjuge polimer de maalesef çözücü sistemlerinde çözünmemiştir [56]. Bu amaçla, NMR tekniğinde kullanılan çözücüler (kloroform, dimetilsülfoksit, dimetilformamit, asetik asit, su, vb.) başta olmak üzere birçok polar ve apolar çözücüler denenmiş, ancak hiçbirinde çözünme olayı gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle, konjuge polimerin NMR tekniği ile spektral karakterizasyonu ve ayrıca GPC tekniği ile de molekül ağırlığı ve polidispersite gibi parametreler belirlenememiştir.

Sentezlenen bitiyazol içerikli konjuge polimerin FTIR spektrumu Şekil 4.3'de, spektrum değerlendirmesi ise Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Bu spektrumdan

görüldüğü gibi konjuge polimer için kaydedilen en karakteristik soğurum bandları 3454 - 3135 cm^{-1} konjuge polimerin zincir ucundaki $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimleri, 2981 cm^{-1} halkadaki $-\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimleri, 1692 cm^{-1} konjuge polimerin zincir ucundaki $-\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimleri, 1626 cm^{-1} konjuge polimer ana zincirindeki schiff bazı $-\text{CH}=\text{N}-$ gerilme titreşimi, 1604 cm^{-1} bitiyazol halkasındaki $-\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine atfedilmiştir. Bu spektrumda görülebileceği gibi polimer ana zincir uçlarında mevcut $-\text{NH}_2$ ve $-\text{HC}=\text{O}$ gruplarından kaynaklanan absorpsiyon bandlarının her ikisinin de aynı spektrumda yer alması kondensasyon polimerizasyonunun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. İlave olarak, 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol bileşiğinin FTIR spektrumda 1590 cm^{-1} frekansında kaydedilen ve bitiyazol halkasındaki $-\text{CH}=\text{N}$ gerilme titreşimine atfedilen bandın haricinde, polimerizasyonla beraber 1626 cm^{-1} frekansında polimer ana zincirinde yer alan ve $-\text{CH}=\text{N}-$ grubundan kaynaklanan yeni bir sinyal görülmüştür. Bu yeni sinyal, özellikle, polimerizasyonun başarıldığının en belirgin kanıtı niteliğindedir. Benzer bir yaklaşım Ding ve arkadaşları tarafından kaydedilmiş ve 1,3,5-benzentrikarboksialdehit ve 2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol'un kondensasyon tepkimesi neticesinde benzen ve tiyazol gruplarına ait olan absorpsiyonların üst üste çakıştığı ancak, 1624 cm^{-1} bandında polimerdeki $-\text{C}=\text{N}-$ grubundan kaynaklanan güçlü bir sinyalin ortaya çıkması polimerizasyonun gerçekleştiğinin kanıtı olduğunu bildirmişlerdir [51].

Termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanılarak bitiyazol içerikli konjuge polimerin termal bozunma kinetiği araştırıldı. Bu amaçla, konjuge polimer örnekleri 5 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$, 15 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ve 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ gibi farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 900 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar azot gazı atmosferinde ısıtıldı. Farklı ısıtma hızları için kaydedilen TGA termogramları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4 (a,b)'de gösterildi. Elde edilen termal veriler ise Çizelge 4.5'de verildi. TGA verilerinden görülebileceği gibi konjuge polimer oda sıcaklığından 900 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan ısıtma bölgesinde genel olarak iki kademelik bir bozunma eğilimi sergilemiştir. Şekil 4.4'den görülebileceği gibi ilk bozunma bölgesi yaklaşık %25'lik kütle kaybına karşılık gelen 250 $^{\circ}\text{C}$ - 500 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında meydana gelmiştir.

İkinci bozunma bölgesi olan yaklaşık 500 °C - 900 °C sıcaklık bölgesindeki bozunmanın ise %55 kütle kaybı dolaylarında olduğu farklı ısıtma hızlarındaki termogramlardan görülmektedir. Bitiyazol grubu ihtiva eden konjuge polimerin 5 °C/dak, 10 °C/dak, 15 °C/dak ve 20 °C/dak ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 238.45 °C, 240.54 °C, 244.27 °C ve 252.78 °C olarak ölçülmüştür. Isıtma hızının artmasıyla TGA termogramlarında ve eğri sıcaklıklarında pozitif yönde bir değişim görülmektedir. Bu durum pek çok polimerin termal bozunmasında gözlenen bir davranıştır [66-69].

Bitiyazol içerikli konjuge polimerin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek amacıyla termogravimetrik analiz metodu kullanıldı. Bu amaçla, konjuge polimer örnekleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar ısıtıldı. Bozunma termogramlarından elde edilen verilerden yararlanılarak konjuge polimerin termal bozunma aktivasyon enerjileri Flynn-Wall-Ozawa [57,58] ve Kissinger [59] metodlarına göre ayrı ayrı belirlendi. Bu iki metodun kullanılmasının temel amacı, her iki metodun reaksiyon mertebesini ve bozunma mekanizmasının bilinmesine gerek duyulmaksızın aktivasyon enerjilerini belirlemeye yarayan integral metodlar olmasıdır [70].

Flynn-Wall-Ozawa metodu için %3, %5, %7, %9, %11, %13 ve %15 farklı bozunma yüzdelerinde ölçümler alındı. Konjuge polimerin farklı dönüşüm yüzdelerinde aktivasyon enerjilerinin hesaplanabilmesi için elde edilen verilerden $\log \beta - 1000/T$ doğruları Şekil 4.5'de gösterildiği gibi grafiğe alındı. Elde edilen bir seri doğrunun eğiminden, her bir dönüşüm yüzdesine karşılık gelen aktivasyon enerji değeri ayrı ayrı hesaplandı ve Çizelge 4.6'da verildi. Bozunma yüzdelerindeki artışa bağlı olarak aktivasyon enerji değerlerinde de bir artış gözlemlendi [71]. Bu değerler arasında konjuge polimer için ortalama aktivasyon enerji değeri 288.42 kJ/mol olarak hesaplandı. Hesaplanan ortalama aktivasyon enerji değerine en yakın değer %11'lik bozunma yüzdesinde karşılık gelen 288,55 kJ/mol aktivasyon enerji değeri ile elde edilmiştir.

Bitiyazol konjuge polimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirilmesinde Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjilerini desteklemek ve teyit etmek amacıyla reaksiyon mertebesinden

bağımsız diğer bir kinetik metot olan Kissinger metodu kullanıldı [59]. Bu metoda göre farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20 °C/dak) oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar ısıtılan konjuge polimerin ($\ln(\beta/T_{max}^2) - 1000/T_{max}$ grafiğinin eğiminden termal bozunma aktivasyon enerji değeri hesaplandı. Kissinger metoduna göre çizilen grafik Şekil 4.6'da gösterildi.

Bu metota göre aktivasyon enerji değerinin hesaplanabilmesi için gerek duyulan maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklıklar (T_{max}) 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarında sırasıyla 449.97 °C, 460.19 °C, 465.45 °C ve 471.55 °C olarak ölçüldü. Şekil 4.6'da görülen Kissinger doğrusunun eğiminden aktivasyon enerjisi 281.06 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu doğru için lineer doğrusallık değeri $R=0.9942$ olarak belirlendi. Kissinger metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değeri ile Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre hesaplanan ortalama termal bozunma aktivasyon enerji değerleri birbirlerine çok yakın değerdedirler sadece 7.49 kJ/mol kadarlık bir enerji farkı bulunmaktadır. Bu sonuç her iki metottan elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirleri ile oldukça uyum halinde olduğunu ve dolayısıyla sonuçların güvenilirliğini arttırmaktadır [71].

Bitiyazol içerikli konjuge polimerin termal bozunma mekanizmasını tespit etmek amacıyla Coats-Redfern [60], Tang [61], Madhusudanan [62], Van Krevelen [63] ve Horowitz Metzger [64] kinetik metotlarından hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarından elde edilen aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldı. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan her bir $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, Coats-Redfern metoduna göre, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 'e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden, Tang metoduna göre, $\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$ 'e karşı $1000/T$ grafiğinden elde edilen grafiğin eğiminden, Madhusudanan metoduna göre $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$ grafiğinden elde edilen eğimden; Van Krevelen metoduna göre $\log g(\alpha)$ 'ya karşı $\log T$ grafiğinin eğiminden ve Horowitz Metzger metoduna göre $\ln g(\alpha) - T$ grafiğinden elde edilen eğimden hesaplandı. Bütün bu metotlara göre 5 °C/dak, 10 °C/dak, 15 °C/dak ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında, her bir $g(\alpha)$ fonksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon (R) değerleri belirlendi. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Coats-Redfern metodu için Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de, Tang metodu için Çizelge 4.9 ve

Çizelge 4.10'da, Madhusudanan metodu için Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de, Van Krevelen metodu için Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'de, Horowitz-Metzger metodu için Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'de verildi.

Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan her bir $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjisi analiz edildiğinde, bütün metotlar için D_n yayılma tipi yavaşlama mekanizmaları için hesaplanan aktivasyon enerjileri, reaksiyon mekanizmasından bağımsız olan Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjilerine en yakın değerdedir. D_n difüzyon tip yavaşlama mekanizmaları arasında D_3 üç boyutlu yayılma (Jager eşitliği) tipi yavaşlama mekanizması dikkat çekicidir.

Bu mekanizma (D_3) için belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri Coats-Redfern metoduna göre 5 °C/dak ısıtma hızında $E = 60.72$ kJ/mol ($R = 0.998$), 10 °C/dak ısıtma hızında $E = 62.40$ kJ/mol ($R = 0.996$), 15 °C/dak ısıtma hızında $E = 63.34$ kJ/mol ($R = 0.995$) ve 20 °C/dak ısıtma hızında $E = 68.62$ kJ/mol ($R = 0.994$) şeklinde ölçülmüştür.

Tang metoduna göre bu mekanizma (D_3) için belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri 5 °C/dak ısıtma hızında $E = 61.18$ kJ/mol ($R = 0.998$), 10 °C/dak ısıtma hızında $E = 62.90$ kJ/mol ($R = 0.996$), 15 °C/dak ısıtma hızında $E = 63.80$ kJ/mol ($R = 0.995$) ve 20 °C/dak ısıtma hızında $E = 69.09$ kJ/mol ($R = 0.994$) şeklindedir.

Madhusudanan metoduna göre bu mekanizma (D_3) için belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri 5 °C/dak ısıtma hızında $E = 61.06$ kJ/mol ($R = 0.998$), 10 °C/dak ısıtma hızında $E = 62.75$ kJ/mol ($R = 0.996$), 15 °C/dak ısıtma hızında $E = 63.70$ kJ/mol ($R = 0.995$) ve 20 °C/dak ısıtma hızında $E = 69.00$ kJ/mol ($R = 0.994$) olarak hesaplanmıştır.

Van Krevelen metodu metoduna göre bu mekanizma (D_3) için belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri 5 °C/dak ısıtma hızında $E = 75.93$ kJ/mol ($R = 0.997$), 10 °C/dak ısıtma hızında $E = 78.83$ kJ/mol ($R = 0.994$), 15 °C/dak ısıtma hızında $E = 79.46$ kJ/mol ($R = 0.994$) ve 20 °C/dak ısıtma hızında $E = 82.96$ kJ/mol ($R = 0.991$) şeklinde ölçülmüştür.

Horowitz Metzger metodu metoduna göre bu mekanizma (D_3) için belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri 5 °C/dak ısıtma hızında $E = 126.67\text{kJ/mol}$ ($R = 0.993$), 10 °C/dak ısıtma hızında $E = 129.93\text{kJ/mol}$ ($R = 0.988$), 15 °C/dak ısıtma hızında $E = 131.04\text{kJ/mol}$ ($R = 0.989$) ve 20 °C/dak ısıtma hızında $E = 137.76\text{kJ/mol}$ ($R = 0.985$) şeklinde ölçülmüştür.

Tüm bu kinetik metotları arasında kaydedilen ve farklı ısıtma hızlarında elde edilen aktivasyon enerji değerleri göz önünde tutulduğunda, Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına daha yakın olan metot Horowitz Metzger metodudur. Bu metoda göre, konjuge polimerin termal bozunma mekanizması için öngörülen muhtemel yavaşlama mekanizmalardan D_3 üç boyutlu yayılma (Jangereşitliği) mekanizması için farklı ısıtma hızlarında elde edilen doğrular sırasıyla Şekil 4.(8-11)'de gösterildi. Dn yavaşlama mekanizmaları içinde 20 °C/dak ısıtma hızında $E = 137.76\text{kJ/mol}$ ($R = 0.985$) aktivasyon enerji değeri ile D_3 üç boyutlu yayılma (Janger eşitliği) tipi yavaşlama mekanizması için en yakın değer elde edilmiştir. Bu sonuçlardan, π -konjuge polimer sınıfında yeni bir polimer olma özelliğine sahip bitiyazol grubu içerikli konjuge polimerin muhtemel termal bozunma mekanizması D_3 üç boyutlu yayılma (Jangereşitliği) mekanizması üzerinden 20 °C/dakikaoptimum ısıtma hızında ilerlemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] M. Saçak, *Polimer Kimyası*, 6. Baskı, Ankara, Gazi Kitabevi, 2012.
- [2] O.K.Topsoy, "Kumarin Halkalı Polimer-Montmorillonit Esaslı Nanokompozitlerin Hazırlanması", Yüksek lisans tezi, Adıyaman Üniversitesi, 2017.
- [3] M. Kaya, "Kumarin İçerikli Yüzey Aktif Monomer Sentezi Ve Nanokompozit Hazırlanmasındaki Rolü", Yüksek lisans tezi, Adıyaman Üniversitesi, 2016.
- [4] A. Fujimori, N. Ninomiya, T. Masuko, "Structure and mechanical properties in drawn poly(lactide)/clay hybrid films" *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 1735-1744, 2008.
- [5] F. Caruso, M. Spasova, A. Susa, H. Giersig, R.A. Caruso, "Magnetic nanocomposites particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach", *Chemistry of Materials*, 13, 109-116, 2001.
- [6] B.N. Jang, M. Costache, C.A. Wilkie, "The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites" *Polymer*, 46, 10678-10687, 2005.
- [7] M. Koca, A. Kurt, C. Kirilmis, Y. Aydogdu, "Synthesis, characterization, and thermal degradation of novel poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate)", *Polymer Engineering and Science*, 52, 323-330, 2012.
- [8] A. Kurt, "Thermal decomposition kinetics of poly(nButMA-b-St) diblock copolymer synthesized by ATRP", *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 624-629, 2009.
- [9] M.H. Lee, C.H. Dan, J.H. Kim, J. Cha, S. Kim, Y. Hwang, C.H. Lee, "Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing" *Polymer*, 47, 4359-4369, 2006.
- [10] S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B.G. Olson, S. Qutubuddin, 2007. Gas barrier of polystyrene montmorillonite clay nanocomposites: Effect of mineral layer aggregation. *Journal of Polymer Science Part B*, *Polymer Physics*, 45, 1733-1753, 2007.
- [11] D. Shia, C.Y. Hui, S.D. Burnside, E.P. Giannelis, "An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites", *Polymer Composites*, 19, 608-617, 1998.
- [12] A. Kurt, M. Koca, "Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of poly(3-acetyl coumarin-7-yl-methacrylate) and its organoclay nanocomposites", *Journal of Engineering Research*, 4 (4), 46-65, 2016.
- [13] B.B. Çarbaş, "Conjugated Polymers And Their Energy Applications", *The Journal of Global Engineering Studies*, 3, 46-60, 2016.
- [14] B. Sillion, "High Perform", *Polym.* 11, 417-436, 1999.
- [15] P.W. Morgan, *Condensation Polymers: by Interfacial and Solution Methods* (New York: Interscience), 1965.
- [16] J. Economy, R.S. Storm, V.I. Matkovich, S.G. Cottis, B.E. Novak "J. Polym. Sci. Polym.", *Chem. Ed.* 14, 2207, 1976.
- [17] H. Vogel and C.S. Marvel, "J. Polym. Sci." 50, 511, 1961.

- [18] R.J. Cotter and M. Matzner, "Ring Forming Polymerization", *Part B2 Heterocyclic Rings*, (New York: Academic), 1972.
- [19] P.E. Cassidy, "Thermally Stable Polymers", *Synthesis and Properties* (New York: Dekker), 1980.
- [20] S. Yoshida, "Design, Synthesis and Characterization of Novel Heterocyclic Polymers", *PhD. Thesis, McGill University, Montreal, Quebec, Canada*, 6-12, 1997.
- [21] M. Vogel, C.S. Marvel, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 511, 1961.
- [22] Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 5, 1453, 1964.
- [23] N. Yoda, M. Kurihara, *J. Macromol. Sci., Macromol. Rev.* 5, 109, 1971.
- [24] Y. Iwakawa, K. Uno, S. Hara, *J. Polym. Sci. Part A*, 3, 45, 1965.
- [25] R. Merten, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 10, 294, 1971.
- [26] T.L. Paton, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 20 (1), 183, 1979.
- [27] P.M. Hergenrother, J.M.S. "Rev. Macromol", *Chem. C6*(1), 1, 1971.
- [28] J.K. Stille, "Macromolecules", 14, 870, 1971.
- [29] P.M. Hergenrother, J.W. Connell, J.W. Labadie, J.L. Hedrick, *Adv. Polym. Sci.*, 117, 68, 1991.
- [30] J.L. Hedrick, R. Twieg, *Macromolecules*, 25, 2021, 1991.
- [31] Y. Saegusa, T. Iwasaki, S. Nakamura, *J. Synthesis and characterization of 1,3,4-thiadiazole-containing polyethers from 2,5-bis (4-fluorophenyl)-1,3,4-thiadiazole and various aromatic diols*, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 32, 249-256, 1994.
- [32] H.R. Kricheldorf, G. Schwarz, J. Erxleben, "Macromol", *Chem.*, 189, 2255, 1989.
- [33] J.M. Desimone, V.V. Sheares, *Macromolecules*, 25, 4235, 1992.
- [34] T. Yamamoto, K. Sugiyama, T. Kushida, T. Inoue, T. Kanbara, "J. Am. Chem. Soc. Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies" *Soc.* 118, 3930-3937, 1996.
- [35] R. Singh, A.S. Hay, "Synthesis and physical properties of soluble, amorphous poly(ether ketone)s containing the o-dibenzoylbenzene moiety" *Macromolecules*, 25, 3, 1017-1024, 1992.
- [36] M. Strukelj, J.C. Hedrick, "Synthesis and Characterization of Novel Poly(aryl ether pyridyltriazine)s" *Macromolecules*, 27, 26, 7511-7521, 1994.
- [37] T. Yamamoto, "Electrically conducting and thermally stable π -conjugated poly(arylene)s prepared by organometallic processes" *Prog. Polym. Sci. Vol.* 17, Issue 3, 1153-1205, 1992.
- [38] Z. Bao, W.K. Chan, L. Yu, "Exploration of the Stille Coupling Reaction for the Synthesis of Functional Polymers" *J. Am. Chem. Soc.* 117, 50, 12426-12435, 1995.
- [39] J.J. Kulig, W.J. Brittain, S. Gilmour, J.W. Perry, "Synthesis of Nonlinear Optical Polycarbonates via the Ring-Opening Polymerization of Macrocylic Prepolymers" *Macromolecules*, 27, 17, 4838-4839, 1994.
- [40] J.A. Osaheni, S.A. Jenekhe, "Efficient blue luminescence of a conjugated polymer exciplex" *Macromolecules*, 27, 3, 739-742, 1994.

- [41] Y.H. So, J.M. Zaleski, C. Murlick, A. Ellaboudy, "Synthesis and Photophysical Properties of Some Benzoxazole and Benzothiazole Compounds" *Macromolecules*, 29, 8, 2783-2795, 1996.
- [42] M. Strukelj, T.M. Miller, F. Papadimitrakopoulos, S. Son, "Effects of Polymeric Electron Transporters and the Structure of Poly(p-phenylenevinylene) on the Performance of Light-Emitting Diodes" *J. Am. Chem. Soc.* 117, 48, 11976-11983, 1995.
- [43] S. Weilin, J. Liming, W. Jian, H. Bingjing, C. Dequan, S. Zhiquan, "A novel bithiazole-tetrathiapentalene polymer and its metal complexes", *Reactive & Functional Polymers* 55, 249-254, 2003.
- [44] M.M. Hashemi, H. Asadollahi, and R. Mostaghim, "Microwave-Assisted Synthesis of Bithiazole Derivatives under Solvent-Free Conditions", *Russian Journal of Organic Chemistry*, Vol. 41, No. 4, pp. 623-624, 2005.
- [45] R. Houssin, J. Bernier, J. Henichart, "Aminoalkyl derivatives of 2,4'-bithiazole-4-carboxylic acid, the intercalating part of bleomycin" *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 21, p. 681-683, 1984.
- [46] J.M. Lehn, J.B. Regnouf de Vains, "Synthesis of Macrobicyclic Cryptates incorporating Bithiazole, Bisimidazole and Bipyrimidine Binding Subunits" *Tetrahedron Letters*, vol. 30, Issue 17 p. 2209-2212, 1989.
- [47] S.P. Singh, R. Naithaoi, R. Aggarwal, O. Pakash, "A Convenient Synthesis Of 4-Substituted-4'-(2-Thienyl)-2,2'-Bithiazoles As Potential Phototoxic Agents" *Synthetic. Communications*, vol. 31, p. 3747-3751, 2001.
- [48] H. Erlenmeyer, K. Menz, "Stereochemische Untersuchungen bei Dithiazolylen" *Helv. Chim. Acta*, vol. 31, p. 2065-2075, 1948.
- [49] J. Weng, L.M. Jiang, W.L. Sun, Z.Q. Shen, S.Q. Liang, Syntheses and magnetic properties of novel complexes of polymer containing bithiazole ring and salicylic acid, *Polymer* 42 5491-5494, 2001.
- [50] W. Sun, L. Jiang, J. Weng, B. He, D. Cen, Z. Shen. A novel bithiazole-tetrathiapentalene polymer and its metal complexes, *Reactive & Functional Polymers* 55 (2003) 249-254,
- [51] N. Ding, W. Sun, Y. Lin, Z. Shen. Synthesis and magnetic properties of complexes of a conjugated hyperbranched polymer containing bithiazole rings, *Chinese Journal of Polymer Science* Vol. 30, No. 5, (2012), 759-769.
- [52] A. Morsali, M. Payheghader, M. Reza, "Poorheravi and Fahimeh Jamali. Zinc(II), Cadmium(II), and Mercury(II) Complexes with the 2,2-Diamino-4,4-bithiazole (DABTZ) Ligand Syntheses and X-Ray Crystal Structure of [Hg(DABTZ)(SCN)₂], *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, 629, 1627-1631
- [53] B.W. Lee, S.D. Lee, [5,5]-Sigmatropic shift of N-phenyl-N0-(2-thiazolyl)hydrazines and N,N0-bis(2-thiazolyl)hydrazines into 2-amino-5-(paminophenyl) thiazoles and 5,50-bis(2-aminothiazole) derivatives, *Tetrahedron Letters* 41 (2000) 3883-3886.
- [54] F. Deng, W. He, A.S. Luyt, Y.Y. Jiang, "Synthesis and properties of a novel polyester containing bithiazole", *Chinese Chemical Letters* 22, 109-113, 2011.
- [55] N.W. Ding, W.H. Lin, W.L. Sun, Z. Shen, "A novel hyperbranched aromatic polyamide containing bithiazole: Synthesis, metal complexation and magnetic properties", *Science China Chemistry*, 54, 2: 320-325, 2011.

- [56] W. He, Y.Y. Jiang, A.S. Luyt, R.O. Ocaya, T.J. Ge. "Synthesis and degradation kinetics of a novel polyester containing bithiazole rings", *Thermochimica Acta* 5259– 15, 2011.
- [57] J.H. Flynn, L.A. Wall, "Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 5, 191-196, 2003.
- [58] T. Ozawa, "Applicability of Friedman plot", *Journal of Thermal Analysis*, 31, 547-551, 1986.
- [59] H.E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis", *Anal Chem*, 29, 1702-1706, 1957.
- [60] A.W. Coats, J.P. Redfern, "Kinetic parameters from thermogravimetric data", *Nature*, 201, 68-69, 1964.
- [61] W. Tang, Y. Liu, H. Zhang, C. Wang, "New approximate formula for Arrhenius temperature integral" *Thermochim Acta*, 408, 39-43, 2003.
- [62] P.M. Madhusudanan, K. Krishnan, K.N. Ninan, "New equations for kinetic analysis of non-isothermal reactions" *Thermochim Acta*, 221,13-21, 1993
- [63] D.W. VanKrevelen, C. VanHerrden, F.J.Hutjens, "Kinetics study by thermogravimetry", *Fuel*, 30, 253-258, 1951.
- [64] H.H. Horowitz, G.Metzger, "A new analysis of thermogravimetric traces". *Anal Chem*, 35, 1464-1468, 1963.
- [65] H. Ayaz, "Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat'ın hazırlanması ve termal davranışının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi, 2011.
- [66] L.Q. Li, C.X. Guan, A.Q. Zhang, D.H. Chen, Z.B. Qing, "Thermal stabilities and the thermaldegradation kinetics of polyimides". *Polymer Degradation and Stability*, 84, 369-373, 2004.
- [67] A. Kurt, "Thermal decomposition kinetics of poly(nButMA-b-St) diblock copolymer synthesized by ATRP". *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 624-629, 2009.
- [68] X.L. Meng, Y.D. Huang, H. Yu, Z.S. Lv, "Thermal degradation kinetics of polyimide containing 2,6-benzobisoxazole units", *Polymer Degradation and Stability*, 92:962-967, 2007.
- [69] A. Kurt, M. Koca, "Blending of poly(ethyl methacrylate) with poly(2-hydroxy-3-phenoxypropylmethacrylate): Thermal and optical properties". *Arabian Journal for Science and Engineering*, 39, 5413-5420, 2014.
- [70] S. Ma, J.O. Hill, S. Heng, "A kinetic-analysis of the pyrolysis of some Australian coals by nonisothermal thermogravimetry". *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1161-1177, 1991.
- [71] F. Fraga, E.R. Nunez, "Activation Energies for the Epoxy System BADGE n=0/m-XDA Obtained Using Data from Thermogravimetric Analysis". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, 776–782, 2001.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hacer ANDAN

Doğum Yeri : Hazro

Doğum Tarihi : 01.03.1986

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Derece	Alan	Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Fen Bilgisi Öğretmenliği	Adıyaman	2016
Lise	Fen/Fen Bilimleri	Diyarbakır Nafiye Ömer Şevki Cizrelioğlu Lisesi	2009