

**BENZİLMETAKRİLAT İLE 2-OKSO-2H-KROMEN-7İL
METAKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kimyager Nursel AYAZ

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

ŞUBAT-2012

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

**BENZİLMETAKRİLAT İLE 2-OKSO-2H-KROMEN-7İL METAKRİLAT
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Kimyager Nursel AYAZ

(04217204)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Ocak 2012
Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Şubat 2012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (F.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet COŞKUN (F.Ü.)
Prof. Dr. Ökkeş YILMAZ (F.Ü.)
Yrd. Doç. Dr. Ashşah AÇIKSES (F.Ü.)
Yrd. Doç. Dr. Esin KAYA (M.A.Ü.)

ŞUBAT-2012

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince değerli bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, destek ve yardımları ile her zaman yanımda olan, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum hocam, sayın Prof. Dr.Kadir DEMİRELLİ'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Mehmet Fatih COŞKUN'a, aynı laboratuvarında çalıştığım değerli arkadaşlarıma, Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, tez çalışmam süresince bana emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarına FÜBAP-1629 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında yanımda olan, öğrenim hayatım boyunca beni sürekli teşvik ederek hiçbir zaman yalnız bırakmayan anneme, kardeşlerim Berna ve Vildan' a minnettarlığımı sunmaktan mutluluk ve onur duyarım. Maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan, bana güç veren, sıkıntılarımı paylaşan sevgili eşim Özkan'a, yanında olmaktan mutlu olduğum oğlum Mustafa Kerem'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Nursel AYZ
ELAZIĞ-2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu	2
1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	4
1.1.1.1. ATRP’de Kullanılan Monomerler	5
1.1.1.2. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar	6
1.1.1.3. ATRP’de Kullanılan Katalizörler	8
1.1.1.4. ATRP’de Kullanılan Ligandlar	8
1.1.1.5. ATRP’de Kullanılan Çözücüler	9
1.1.1.6. Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın ATRP’ye Etkisi	9
1.1.1.7. Molekül Ağırlığı ve Dağılımı	10
1.1.1.8. ATRP Mekanizması	10
1.2. Kopolimerlerde Reaktiflik Oranlarının Bulunması	11
1.2.1. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi İle Reaktivite Oranlarının Bulunması	12
1.2.2. Fineman ve Ross Yöntemi İle Reaktivite Oranının Bulunması	12
1.3. Polimer-Polimer Karışımları (Blendler)	12
1.4. Polimerler ve Dielektrik Özellikler	13
1.5. Polimerlerde Doping İşlemi	15
1.5.1. Polimerlerde Doping ile İlgili Çalışmalar	17
1.6. Polimer Akışkanlığı	22
1.7. Kumarinler	22
1.7.1. Kumarinlerin Fotodimerleşmesi	26
1.7.2. Kumarinler ile İlgili Çalışmalar	28
1.8. Benzil Metakrilat ve İlgili Çalışmalar	31
2. MATERYAL VE METOT	33
2.1. Kullanılan Cihazlar	33
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
2.3. 2-Okso – 2H- Kromen – 7-il-Metakrilat (KMA) Monomerinin Sentezi	34
2.4. Benzil Metakrilat (BMA) Monomerinin Sentezi	34
2.5. Monomerlerin Serbest Radikal Polimerizasyonu	35
2.6. Poli(Kumarin Metakrilat-ko-Benzil Metakrilat %24, 40, 58, 65, 76, 85), P(KMA-ko-BMA%24, 40, 58, 65, 76, 85) Kopolimerlerinin Sentezi	35
2.7. 2-Okso-2H- Kromen -7- Asetato Klorür (KAK)’ın Sentezi	36
2.8. 2-Okso-2H-kromen–7-Asetato Klorür (KAK) ile Benzil Metakrilat (BMA)’ın Homopolimerinin P(BMA) Sentezi	37
2.9. Poli(Metil metakrilat–ko-klormetilstiren%9),P(MMA-ko-KMS%9)’ in Sentezi	38

2.10.	Poli[(Metil metakrilat –ko–Klormetil Stiren%9)-g- Benzil Metakrilat] P [(MMA-ko-KMS %9)-g-BMA]'ın Sentezi.....	39
2.11.	P(KMA) ile P(BMA)'ın Blendlerinin Hazırlanması	40
3.	BULGULAR	41
3.1.	2-Oxo -2H-kromen–7-il Metakrilat (KMA)'ın Karakterizasyonu	41
3.2.	BMA'ın Karakterizasyonu	43
3.3.	P(KMA)'ın Karakterizasyonu	45
3.4.	P(BMA)'ın Karakterizasyonu	46
3.5.	P(KMA-ko-BMA %24, 40, 58, 65, 76, 85) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	49
3.6.	2-Okso-2H-kromen–7-il Asetato Klorür(KAK) Başlatıcısının Karakterizasyonu	52
3.7.	ATRP Metoduyla Sentezlenen P(BMA) Homopolimerinin Karakterizasyonu	54
3.8.	P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısı ve P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu	56
3.9.	KMA ile BMA'ın Monomer Reaktivlik Oranlarının Belirlenmesi	59
3.10.	P(KMA-ko-BMA%65)'ın Fotodimerleşmesi ve Kross-link Oluşumu	62
3.11.	Kumarin Uçlu P(BMA)'ın Fotodimerleşmesi.....	64
3.12.	Monomer ve Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri	69
3.12.1.	KMA'ın DTA Ölçümü.....	69
3.12.2.	P(KMA), P(KMA-ko-BMA%24), P(KMA-ko-BMA%40), P(KMA-ko- BMA%58), P(KMA-ko-BMA%65), P(KMA-ko-BMA%76), P(KMA-ko- BMA%85) ve P(BMA) Homo ve Kopolimerlerinin DTA ve TGA Ölçümleri	70
3.12.3.	P(KMA) ve P(BMA) Homopolimerleri İle Hazırlanan Blendlerin DTA Ölçümleri	72
3.12.4.	EuCl ₃ ve %10 EuCl ₃ İçeren P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin DTA Ölçümü.....	73
3.12.5.	P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Ölçümleri	74
3.12.6.	%10 EuCl ₃ içeren P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Ölçümleri	75
3.12.7.	Kumarin Uçluğu P(BMA)'ın DTA ve TGA Ölçümleri.....	77
3.12.8.	P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısı ve P[(MMA-ko-KMS)-g-BMA] Graft Kopolimerinin DSC ve TGA Ölçümleri.....	78
3.12.9.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft Kopolimerinin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Ölçümleri	80
3.13.	Polimerlerin GPC Ölçümleri.....	82
3.13.1.	P(KMA), P(BMA), P(KMA-ko-BMA % 24, 40, 58, 65, 76,85) Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri	82
3.13.2.	P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısı ve P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Gaft Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri.....	84
3.14.	Polimerlerin Viskozite Ölçümleri.....	85
3.14.1.	P(KMA),P(KMA-ko-BMA%65), P(KMA-ko-BMA%40) , P(KMA-ko- BMA%85) ve P(BMA) Homo ve Kopolimerlerinin Viskozite Ölçümleri.....	85
3.15.	Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri	86
3.15.1.	P(KMA-ko-BMA) Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri	87
3.15.2.	EuCl ₃ ile Doplanmış P(KMA-ko-BMA) Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri	88

3.15.3.	P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısının ve Benzilmetakrilat İle Graft Kopolimerinin P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Dielektrik Ölçümleri	95
3.15.4.	Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri.....	98
3.16.	Polimerlerin Degradasyonuyla Ürün Belirleme Analizleri.....	101
3.16.1.	Polimerlerin GC-MS ile Ürün Analizi.....	101
3.16.2.	P(BMA)' ın Degradasyonuyla Elde Edilen Fraksiyonların FT-IR ve NMR Analizleri.....	102
4.	SONUÇLAR VE TARTIşMA.....	104
5.	KAYNAKLAR.....	119

ÖZET

BENZİLMETAKRİLAT İLE 2-OKSO-2H-KROMEN-7-İL METAKRİLAT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada öncelikle, 7-hidroksi kumarin ve benzil alkolün metakriloilklorür ile açılme reaksiyonundan kumarin ve benzil yan guplu metakrilat monomerleri sentezlendi.

2-Okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (KMA)'ın homopolimerizasyonu ve onun benzilmetakrilat (BMA) ile kopolimerizasyonu Serbest Radikal Polimerizasyon (SRP) metodu ile AIBN başlatıcısı kullanılarak 60 °C'de yapıldı.

Homo ve kopolimerler FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Polimerlerin molekül ağırlıklarını belirlemek için Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanıldı. (ATRP) Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ve SRP metodları ile hazırlanan polimerler termal analiz teknikleriyle (TGA, DSC ve DTA) karakterize edildi.

KMA ve BMA kopolimerlerinde, kopolimerlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları BMA'nın mol fraksiyonunun artması ile azaldı.

KMA ve BMA'nın monomer reaktiflik oranları Kelen Tüdös (K-T) ve Fineman-Ross (F-R) metotları kullanılarak hesaplandı ve sırasıyla $r_1: 0.45$, $r_2:1.29$; $r_1:0.46$, $r_2:1.33$ olarak bulundu (r_1 , KMA'nın monomer reaktiflik oranıdır).

SRP ile elde edilen P(KMA) ve P(BMA) blendleri diklorometan çözücüsünde hazırlandı. Blendler DTA ile karakterize edildi.

P(KMA), P(BMA), KMA-BMA kopolimerleri, P(MMA-ko-KMS%9), P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] ve EuCl₃ ile karışımı hazırlanan tabletlerin; AC-elektrik iletkenliği (σ_{AC}), dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') araştırıldı. Tüm polimerler için bulunan iletkenlik ve dielektrik sabiti değerleri, polimerlerinkinden daha yüksek olduğu bulundu. İncelenen tüm örnekler için sabit sıcaklıkta frekans bağımlılığı (σ_{AC}), $\sigma_{AC} = A\omega^n$ ilişkisine uyduğu bulundu.

ATRP metoduyla başlatıcı olarak kumarin asetato klorür (KAK) kullanılarak CuBr varlığında 100 °C'de P(BMA) hazırlandı. ATRP metoduyla BMA'nın graft kopolimeri, başlatıcı olarak P(MMA-ko-KMS %9) ve CuBr varlığında 100 °C ve farklı süreler için'de hazırlandı.

Graft kopolimerlerin termal degradasyon kinetiği farklı ısıtma hızlarındaki termogravimetrik analizi ile çalışıldı. Aktivasyon enerjisi değerleri Kissenger, Flynn-Wall-Ozawa ve Tang metotları ile belirlendi.

Kumarinin fotodimerleşme özelliğinden yararlanarak kumarin uçlu P(BMA) ve kumarin içerikli P(KMA-ko-BMA %65) fotodimerleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Monomer reaktiflik oranları, dielektrik davranışı, blend; ATRP; SRP, termal analiz, Kumarin, Europyum Klorid, AC- elektrik iletkenliği, Fotodimerizasyon

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMERS OF BENZYL METHACRYLATE WITH 2-OXO-2H-KROMEN-7-IL METHACRYLATE

In our study, firstly, the methacrylate monomers bearing coumarin and benzyl side group synthesized from acylation reaction of methacryloyl chloride with 7-hydroxy coumarin and benzyl alcohol.

Homo and copolymerization of 2-Oxo-2H-kromen-7-il-metakrilat (KMA) and its copolymers with benzyl methacrylate (BMA), were performed by the free radical polymerization method (FTR) using AIBN as an initiator at 60 °C.

The homo- and copolymers were characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques. Gel permeation chromatography (GPC) was used to find out the molecular weights of polymers. Thermal analysis measurements of polymers prepared by ATRP and FRP methods were measured by (TGA, DSC and DTA).

In copolymer system of MAOC and BMA, the initial decomposition temperatures of the resultant copolymers decreased with increasing mole fraction of BMA.

The monomer reactivity ratios of MAOC and BMA were computed using Kelen-Tüdös (K-T) and Fineman-Ross (F-R) methods and were found to be $r_1: 0.45$, $r_2: 1.29$; $r_1: 0.46$, $r_2: 1.33$ respectively (r_1 is monomer reactivity ratio of MAOC).

Blends of P(MAOC) and P(BMA) obtained via FRP method were prepared by casting films from dichloromethane solution. The blends were characterized by DTA.

AC electrical conductivity (σ_{AC}), dielectric permittivity (ϵ') and dielectric loss factor (ϵ'') for P(BMA), P(MAOC), copolymers of MAOC and BMA, P(MMA-co-CMS9%), P[(MMA-co-CMS9%)-g-BMA], and mixed with EuCl₃ have been investigated. The conductivity and dielectric permittivity values, which were found, for all polymer samples are higher than that of the pure polymers. For all investigated samples, at the constant temperatures the frequency dependence of (σ_{AC}) was found to obey the relation $\sigma_{AC} = A\omega^n$.

The homopolymer of BMA by using CAC (coumarin acetate chloride) as initiator in the presence of cuprous (I) bromide (CuBr) was performed by ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) method at 100 °C.

The graft copolymer via ATRP of BMA, by using P(MMA-co-KMS9%) as initiator in the presence of (CuBr) was performed in different times at 100 °C.

The kinetics of the thermal degradation of the graft copolymer was investigated by thermogravimetric analysis at different heating rates. The activation energy values obtained were determined by the Kissinger, Flynn Wall-Ozawa, and Tang. The P(BMA) ended coumarin and the P(KMA-co-BMA65%) containing coumarin group were dimerized by using photodimerization property of coumarin.

Key Words: Monomer reactivity ratios, dielectric behavior, blend, ATRP, FRP, thermal analysis, Coumarin, Europium(III)chloride, AC-electrical conductivity, Photodimerization

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	CRP metotları	3
Şekil 1.2.	Kontrollü/yaşayan polimerizasyonu ile hazırlanabilecek fonksiyonel polimerler	3
Şekil 1.3.	ATRP genel reaksiyon mekanizması	4
Şekil 1.4.	ATRP’de kullanılan bazı monomerler	6
Şekil 1.5.	ATRP için kullanılan bazı başlatıcılar	7
Şekil 1.6.	ATRP reaksiyon mekanizması	11
Şekil 1.7.	Doping edilmiş bazı iletken polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri	17
Şekil 1.8.	a) Kumarin ve b) 7-hidroksikumarinin yapısı	23
Şekil 1.9.	Kumarin türevlerinin yapıları	24
Şekil 1.10.	(Devamı) Kumarin türevlerinin yapıları	25
Şekil 1.11.	Kumarin ve kromen’ in yapısı	26
Şekil 1.12.	Farklı şartlar kullanarak kumarinlerin (üstteki kumarin alttaki 7-hidroksikumarin) fotodimerleşmeden sonuçlanan dört izomer: (a) sin baş-baş dimeri, (b) ters baş-baş dimeri, (c) sin baş-kuyruk dimeri ve (d) ters baş-kuyruk dimeri	27
Şekil 1.13.	7-hidroksikumarinin fototersinir dimerleşmesi	28
Şekil 1.14.	(a) Tamamlanmamış kumarin guplarının zincir içi fotodimerleşme olduğunda zincir döngülerinin oluşumunun şematik resmi (b) Poli(N,N-dimetilaminoetil metakrilat) dayalı kumarin ile birlikte rasgele kopolimerin kimyasal yapısı	28
Şekil 1.15.	Benzil metakrilat yapısı	31
Şekil 2.1.	KMA’ın sentez reaksiyonu	34
Şekil 2.2.	BMA’ın sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 2.3.	P(KMA) ve P(BMA)’ın sentez reaksiyonları.....	35
Şekil 2. 4.	P(KMA-ko-BMA)’ın sentez reaksiyonu.....	36
Şekil 2.5.	2-Okso-2-H-Kromen -7- asetato klorür bileşiğinin sentezi.....	37
Şekil 2.6.	P((KAK)-g-BMA)’ın sentez reaksiyonu a) klor uçlu sonlanma b) lakton uçlu sonlanma.....	38
Şekil 2.7.	P(MMA-ko-KMS %9) Makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu.....	38
Şekil 2.8.	P[(MMA-ko-KMS %9)-g-BMA]’ın sentez reaksiyonu a)klor uçlu sonlanma b)lakton uçlu sonlanma	39
Şekil 3.1.	KMA’ın IR Spektrumu	41
Şekil 3.2.	KMA’ın ¹ H-NMR Spektrumu	42
Şekil 3.3.	BMA’ın IR Spektrumu	43
Şekil 3.4.	BMA’ın ¹ H-NMR spektrumu.....	44
Şekil 3.5.	P(KMA)’ın IR Spektrumu	45
Şekil 3. 6.	P(KMA)’ın ¹ H-NMR Spektrumu	46
Şekil 3.7.	P(BMA)’ın IR Spektrumu.....	47
Şekil 3.8.	P(BMA)’ın ¹ H-NMR Spektrumu	48
Şekil 3.9.	Kopolimerlerin IR Spektrumu a)P(KMA-ko-BMA%24) b)P(KMA-ko-BMA%40) c)P(KMA-ko-BMA%58) d)P(KMA-ko-BMA%65) e)P(KMA-ko-BMA%76) f) P(KMA-ko-BMA%85).....	49
Şekil 3.10.	P(KMA-ko-BMA %24, 40, 58, 65, 76, 85)’ın ¹ H-NMR Spektrumu	50
Şekil 3.11.	P(KMA-ko-BMA%58)’ın ¹³ C-NMR NMR Spektrumu	51

Şekil 3.12.	KAK'ın IR Spektrumu.....	52
Şekil 3.13.	KAK'ın ¹ H-NMR Spektrumu.....	53
Şekil 3.14.	P(BMA)'ın IR Spektrumu.....	54
Şekil 3.15.	Kum. uçlu P(BMA)'ın a) ¹ H-NMR b) ¹³ C-NMR Spektrumu	55
Şekil 3.16.	IR Spektrumu a) P(MMA-ko-KMS%9) b) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 48 saat sonra c) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 72 saat sonra d)P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 96 saat sonra.....	57
Şekil 3.17.	¹ H-NMR Spektrumu a) P(MMA-ko-KMS%9) b) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 48 saat sonra c) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 72 saat sonra d)P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 96 saat sonra e) ¹³ C-NMR Spektrumu P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 48 saat sonra	58
Şekil 3.18.	KMA-BMA kopolimer sistemi için Kelen -Tüdös grafiği.....	61
Şekil 3.19.	KMA-BMA kopolimer sistemi için Fineman-Ross grafiği	61
Şekil 3.20.	P(KMA-ko-BMA%65)'in fotodimerleşmesi	62
Şekil 3.21.	a) P(KMA-ko-BMA%65), b) 24 saat ışınlanan polimer, c) 48 saat ışınlanan polimer, d) 72 saat ışınlanan polimer, e) 96 saat ışınlanan polimer, f) 120 saat ışınlanan polimer'in IR Spektrumu	63
Şekil 3.22.	a) P(KMA-ko-BMA%65), b) 24 saat ışınlanan polimer, c) 48 saat ışınlanan polimer, d) 72 saat ışınlanan polimer, e) 96 saat ışınlanan polimer, f) 120 saat ışınlanan polimer'in karbonil ve aromatik bölgesinin IR Spektrumu	63
Şekil 3.23.	P(KMA-ko-BMA%65)'in krooss-link miktarı- zaman grafiği	64
Şekil 3.24.	Kumarin uçlu P(BMA)'ın fotodimerleşmesi	65
Şekil 3.25.	a) Kumarin uçlu P(BMA) , b) 24 saat ışınlanan polimer, c) 48 saat ışınlanan polimer, d) 72 saat ışınlanan polimer'in IR Spektrumu.....	65
Şekil 3.26.	a) Kumarin uçlu P(BMA), b) 24 saat ışınlanan polimer, c) 48 saat ışınlanan polimer, d) 72 saat ışınlanan polimer'in karbonil ve aromatik bölgesinin IR Spektrumu	66
Şekil 3.27.	a) Kumarin uçlu P(BMA), b) 24 saat ışınlanan P(BMA), c) 48 saat ışınlanan P(BMA), d) 72 saat ışınlanan P(BMA) ¹ H-NMR Spektrumu.....	67
Şekil 3.28.	a) Kumarin uçlu P(BMA) b) 24 saat ışınlanan dimerinin GPC ölçümleri c)48 saat ışınlanan Dimerinin GPC ölçümleri.....	68
Şekil 3.29.	KMA'ın DTA eğrisi	69
Şekil 3.30.	Homo ve Kopolimerlerin DTA eğrileri a) P(KMA), b)P(KMA-ko – BMA%24), c) P(KMA-ko –BMA%40), d) P(KMA-ko –BMA%65), e) P(KMA-ko –BMA%85), f)P(BMA).....	71
Şekil 3.31.	Homo ve Kopolimerlerin TGA eğrileri (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	71
Şekil 3.32.	P(KMA) ile P(BMA) blendlerinin DTA eğrileri: a)P(KMA), b)P(KMA-ko-BMA%24), c) P(KMA-ko-BMA%40), d) P(KMA-ko-BMA%85), e)P(BMA).....	72
Şekil 3.33.	Blend ve kopolimerlerdeki KMA'ın mol kesrine karşı Tg grafiği.....	73
Şekil 3.34.	a) (%10 EuCl ₃ +P(KMA-ko-BMA%65)), b) EuCl ₃ DTA eğrileri.....	73
Şekil 3.35.	P(KMA-ko-BMA%65)'in farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri a) 5 °C/dk, b) 10 °C/dk c) 20 °C/dk, d) 30 °C/dk, e) 40 °C/dk	75
Şekil 3.36.	P(KMA-ko-BMA%65)'in %3–18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri	75
Şekil 3.37.	P(KMA-ko-BMA%65) + %10EuCl ₃ kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri a)5 °C/dk, b) 10 °C/dk, c) 20 °C/dk, d) 30 °C/dk, e) 40 °C/dk .	76

Şekil 3.38.	P(KMA-ko-BMA%65) + %10EuCl ₃ kopolimerinin %3–18 bozunma aralığındaki Flynn Wall-Ozawa eğrileri	77
Şekil 3.39.	Kumarin uçlu P(BMA)’ın DTA eğrisi.....	78
Şekil 3.40.	Kumarin uçlu P(BMA)’nın TGA eğrisi (10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)	78
Şekil 3.41.	Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin DSC eğrileri a) Makrobaşılatıcı, b) 48 saatte graftlaştırılan kopolimer, c) 72 saatte graftlaştırılan kopolimer, d) 96 saatte graftlaştırılan kopolimer	79
Şekil 3.42.	Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin TGA eğrileri a) Makrobaşılatıcı, b) 48 saatte graftlaştırılan.....	80
Şekil 3.43.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri a) 5°C/dk, b) 15 °C/dk, c) 25 °C/dk, d) 35°C/dk .	81
Şekil 3.44.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin %3–18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri	81
Şekil 3.45.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin %3–18 bozunma aralığındaki Tang eğrileri.....	82
Şekil 3.46.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin Kissenger eğrisi	82
Şekil 3.47.	Homo ve kopolimerlerin GPC ölçümleri a) P(KMA), b) P(BMA), c) P(KMA-ko-BMA %24), d)P(KMA-ko-BMA %40), e) P(KMA-ko-BMA %58), f) P(KMA-ko-BMA%65), g) P(KMA-ko-BMA %76), h) P(KMA-ko-BMA %85).....	83
Şekil 3.48.	Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin GPC eğrileri: a) P(MMA-ko-KMS%9), b) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA](48 saat), c) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA](72 saat), d) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA](96 saat) .	84
Şekil 3.49.	Homo ve Kopolimerlerin η_{sp}/c -c grafiği	85
Şekil 3.50.	KMA birimlerinin mol yüzdesinin $[\eta]$ ile değişim grafiği.....	86
Şekil 3.51.	Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği	87
Şekil 3.52.	Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	87
Şekil 3.53.	Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği	87
Şekil 3.54.	Polimerlerin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği.....	88
Şekil 3.55.	P(KMA) Homopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği.....	88
Şekil 3.56.	P(KMA) Homopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği.....	88
Şekil 3.57.	P(KMA) Homopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	89
Şekil 3.58.	P(KMA) Homopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği.....	89
Şekil 3.59.	P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği.....	89
Şekil 3.60.	P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği.....	90
Şekil 3.61.	P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	90
Şekil 3.62.	P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği.....	90
Şekil 3.63.	P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği.....	91

Şekil 3.64.	P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği.....	91
Şekil 3.65.	P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	91
Şekil 3.66.	P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği.....	92
Şekil 3.67.	P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği.....	92
Şekil 3.68.	P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği.....	92
Şekil 3.69.	P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	93
Şekil 3.70.	P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği.....	93
Şekil 3.71.	P(BMA) Homopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği.....	93
Şekil 3.72.	P(BMA) Homopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği.....	94
Şekil 3.73.	P(BMA) Homopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	94
Şekil 3.74.	P(BMA) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği...	94
Şekil 3.75.	P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısının dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği.....	95
Şekil 3.76.	P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısının dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği.....	95
Şekil 3.77.	P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısının dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim Grafiği	96
Şekil 3.78.	P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısının dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği	96
Şekil 3.79.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği	96
Şekil 3.80.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	97
Şekil 3.81.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	97
Şekil 3.82.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği	97
Şekil 3.83.	P(KMA-ko-BMA) Kopolimerlerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği	98
Şekil 3.84.	P(KMA) Homopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği.....	98
Şekil 3.85.	P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği	99
Şekil 3. 86.	P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği	99
Şekil 3.87.	P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği	99
Şekil 3.88.	P(BMA) Homopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği.....	100
Şekil 3.89.	P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısının $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği	100
Şekil 3.90.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği.....	100
Şekil 3.91.	P(BMA)'ın oda sıcaklığından 650 °C'ye kadar oluşan fraksiyonun GC kromotogramı.....	101

Şekil 3.92.	P(BMA)'ın oda sıcaklığından 650 °C'ye kadar oluşan fraksiyonun (CRF) kütle spektrumu	102
Şekil 3.93.	P(BMA)'ın oda sıcaklığından 650°C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in IR Spektrumu	102
Şekil 3.94.	P(BMA)'ın oda sıcaklığından 650°C arasında toplanan degradasyon ürünler (CRF)'in ¹ H-NMR Spektrumu	103
Şekil 4.1.	Blend ve kopolimerlerdeki KMA'nın mol kesrine karşı Tg diyagramı.....	107
Şekil 4.2.	Kroslink yapısı.....	110

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Poli (KMA-ko-BMA)'ların başlangıç monomer, başlatıcı ve çözücü bileşimleri.....	36
Tablo 2.2. P(KMA) ve P(BMA) blendlerinin bileşenlerinin % mol fraksiyonları	40
Tablo 3.1. KMA'ın IR Spektrumu değerlendirmesi	41
Tablo 3.2. KMA'ın ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi	42
Tablo 3.3. BMA'ın IR Spektrumu değerlendirmesi.....	43
Tablo 3.4. BMA'ın ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi	44
Tablo 3.5. P(KMA)'ın IR Spektrumu değerlendirmesi.....	45
Tablo 3.6. P(KMA)'ın ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi	46
Tablo 3.7. P(BMA)'ın IR Spektrumu değerlendirmesi	47
Tablo 3.8. P(BMA)'ın ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi.....	48
Tablo 3.9. Kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi	49
Tablo 3.10. Kopolimerlerin ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi.....	51
Tablo 3.11. Kopolimerlerin ¹³ C-NMR Spektrumu değerlendirmesi	51
Tablo 3.12. KAK'ın IR Spektrumu değerlendirmesi	52
Tablo 3.13. KAK'ın ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi.....	53
Tablo 3.14. Kum. uçlu P(BMA)'ın IR Spektrumu değerlendirmesi.....	54
Tablo 3.15. P(BMA)'ın ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu değerlendirmesi	56
Tablo 3.16. Makrobaşlatıcı ve Gaft kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi	57
Tablo 3.17. Makrobaşlatıcı ve Gaft kopolimerlerin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu değerlendirmesi	59
Tablo 3.18. BMA ve KMA'ın çeşitli monomer bileşimindeki başlangıç ^a ve deneysel bileşimleri.....	60
Tablo 3.19. KMA ve BMA'ın K-T ve F-R Parametreleri	60
Tablo 3.20. KMA-BMA sistemi için monomer reaktivlik oranları.....	62
Tablo 3.21. P(KMA-ko-BMA%65)Kopolimerinin ve Dimerinin IR Spektrumu değerlendirmesi	64
Tablo 3.22. Kumarin uçlu P(BMA) ve Dimerinin IR Spektrumu değerlendirmesi.....	66
Tablo 3.23. Kumarin uçlu P(BMA) ve dimerinin ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirmesi	68
Tablo 3.24. Kumarin uçlu P(BMA) ve dimerlerinin GPC verileri.	69
Tablo 3.25. Homo ve Kopolimerlerin DTA ve TGA verileri.....	70
Tablo 3.26. P(KMA) ile P(BMA)'ın blendleri ve P(KMA-ko-BMA)'ın T _g değerleri.....	72
Tablo 3.27. P(KMA-ko-BM%65) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri	74
Tablo 3.28. P(KMA-ko-BM%65)+%10EuCl ₃ kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri	76
Tablo 3.29. Kumarin Uçlu P(BMA)'nın TGA verileri	77
Tablo 3.30. Makrobaşlatıcı ve Gaft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.....	79
Tablo 3.31. Gaft kopolimer için farklı ısıtma hızlarındaki termogavimetric veriler	80
Tablo 3.32. Homo ve kopolimerlerin GPC verileri.....	83
Tablo 3.33. Makrobaşlatıcı ve gaft kopolimerlerin GPC verileri	84
Tablo 3.34. Kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsik viskozite değerleri.....	85
Tablo 4.1. BMA ve KMA'ın çeşitli monomer bileşimindeki başlangıç ^a ve deneysel bileşimleri.....	105
Tablo 4.2. KMA-BMA sistemi için monomer reaktivlik oranları.....	106
Tablo 4.3. Polimerlerin 1 KHz Frekansta Ölçülen ε ve ε'' Değerleri.....	113

Tablo 4.4.	Polimer iletkenliklerinin frekansa bağımlı n parametreleri	116
Tablo 4.5.	P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA]'ın farklı metotlar kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri.....	117
Tablo 4.6.	Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri .	118

SİMGELER VE KISALTMALAR

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece sıcaklığı
R	: Alkil Grubu
Mn	: Sayıca ortalama mol kütlesi
Mw	: Kütlece ortalama mol kütlesi
$[\eta]$	: Limit viskozite sayısı
ϵ'	: Dielektrik sabiti
ϵ''	: Dielektrik kayıp faktörü
σ	: İletkenlik
F	: Frekans
w	: Açısal frekans
E_a	: Aktivasyon enerjisi
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
ppm	: Milyonda bir kısım
mL	: Mililitre
g	: Gram
dk	: Dakika
$^{\circ}\text{K}$	: Kelvin sıcaklığı
AIBN	: Azo-bis-isobutironitril
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi,
IR	: Infrared Spektrumu
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumu
C	: Konsantrasyon
THF	: Tetra hidro furan
TEA	: Tri etilamin
BMA	: Benzil metakrilat
KMA	: 2-okso-2-H-kromen-7-il-metakrilat

1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerler kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları gibi bazı üstün özelliklerinden dolayı farklı araştırma alanlarında önemli bir yer bulmaktadır [1]. Mikro elektronik ve optik frekans yönlendirici sistemlerde polimerlerin yalıtkanlık ve izolasyon özelliklerine bakıldığında polimerlerin dielektrik özellik çalışmaları oldukça ilgi çekmektedir. Dielektrik madde parçacıklarına dayalı polimer, yüksek teknoloji uygulamalarında (mikro elektronik, kaplama malzemesi, aktif ambalajlama) aktif role sahiptirler. Yüksek teknoloji fonksiyonlu polimerlerin, bataryalar ve elektronik kablo için iletken polimerleri, mikro elektronik litografi için ışığa duyarlı polimerleri, fotoğrafçılık için foto iletici polimerleri gibi birçok polimeri içeren geniş bir çalışma alanı bulunmaktadır [2].

İletkenlik özelliğine sahip iletken polimerler de, termoelektrik elemanları olarak kullanmak için çekiciliğe sahiptirler. Fakat polimerlerin genel olarak zayıf iletken verimliliğine sahip olmaları termoelektrik özellikleri açısından bir dezavantajlık teşkil etmektedir. Uygun bir doping ajanının yeterli bir miktarı ile polimerin dopinglenmesi yoluyla polimerlerin elektriksel iletkenliğinin gelişiminin sağlanması yönünde bir çok çalışma yapılmaktadır [3]. İletkenlik türlerinden biri olan AC iletkenliği ile iletim mekanizması ve aktivasyon enerjisi elde edilir. AC iletkenliği katkılı polimer malzemelerin elektronik yapısı hakkında bilgi verdiği için son yıllarda önemli bir ilgi duyulmaktadır [4].

Yüksek teknoloji fonksiyonlu polimerlerin bir sınıfını teşkil eden foto polimerler hakkında da, makro moleküler ve ışık duyarlı grup özelliklerinden dolayı oldukça önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar arasında, sinnamoil, kalkon, timin veya kumarin gibi fotokroslanabilir fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotolitografik, optik alanlarında teknolojik uygulamalarından dolayı polimer biliminde aktif bir araştırma alanını temsil etmektedirler [5]. Kumarinler, verimli ışık emisyon özelliklerinden, makul kararlılıklarından, nisbeten kolay sentezlenmeleri gibi özelliklerinden dolayı büyük çalışma alanına sahiptir. Ayrıca kumarinlerin çok güçlü floresans özelliklere sahip olmaları ışık veren cihaz ve boya olarak kullanımlarında da önem kazanmaktadır [6, 7, 8].

1.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Son yıllarda kontrollü/Yaşayan radikal polimerizasyonu üzerine çalışmalarda yeni ilerlemeler yapılmaktadır. Kontrollü/Yaşayan radikal polimerizasyonu kontrollü moleküler ağırlıklar ve düşük polidispersiteli (M_n/M_w) polimerlerin hazırlanması için en iyi metotları sunduğu düşünülmektedir [9].

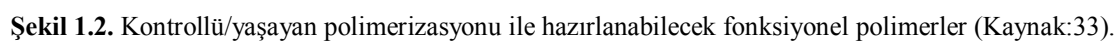
Zincir kırma reaksiyon dağılımının ayarlanmasıyla ve polimerizasyonun eş zamanlı ve eş oranlı olarak başlamasıyla serbest radikal polimerizasyonunun kontrol edilebilmesi için birçok yaklaşım bulunmaktadır [10]. Bütün bu yaklaşımlar büyüyen aktif türler (yani ucunda aktif bir radikal bulunan büyüyen polimer zinciri) ile geçici türler arasındaki denge üzerine kuruludur [11].

Son yıllarda birçok monomere başarıyla uygulanabilen etkili üç CRP yönteminden söz edilmektedir; Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Radical Polymerization, NMP) [12–14]. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) [15–17] ve Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT) [18–20] yöntemi Şekil 1.1’de verilen reaksiyon mekanizmalarına göre, genel reaksiyon mekanizmasında geçici P-X molekülü monomerin varlığında $P^{\bullet}$ radikali şeklinde aktive olur ve tekrar pasif P-X şeklinde deaktive olana kadar monomer moleküllerini ekleyerek çoğalır.

En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 1.1.’de verilmektedir [21].



$DP_n = \Delta[M]/[I]_0$; $200 < M_n < 10^6$ (or more?); $1.01 < M_w/M_n < 1.5$ & designed MWD; tacticity

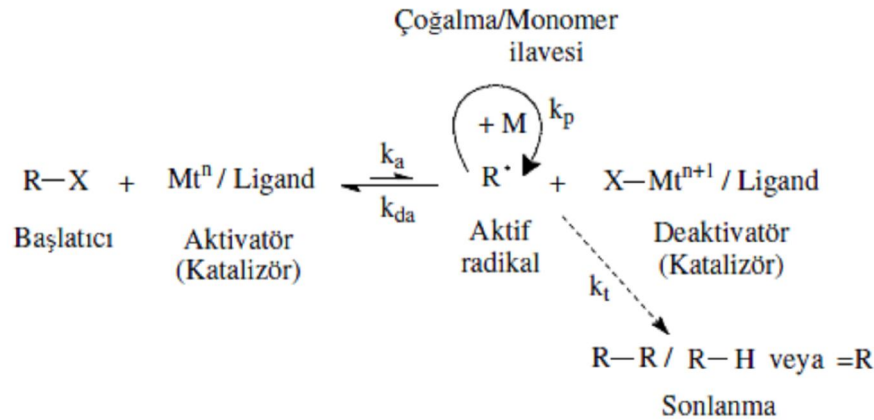


1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon metotlarından biri olan atom transfer radikal polimerizasyonu, büyüyen serbest radikaller ile durağan parçacıkların geniş bir çoğunluğu arasında hızlı bir dinamik denge kurmasına bağlıdır. ATRP uygun bir ligandlı kombinasyonda bir geçiş metali kullanılarak bu ihtiyaçları yerine getiren bir radikal süreçtir [9].

Geçiş metal merkezli ATRP'nin katalitik çevrimi bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir [22, 23]. Atom transfer adımlarının kinetiği incelenerek son ürünün yapısı, yani molekül ağırlığı, heterojenliği ve uç grup fonksiyonelliği kontrol edilebilir [24].

Koordinasyon bileşiği denge sabitlerini etkiler ve bu nedenle reaksiyonun kontrollü katalitik aktif türleri oluşturan metal ve ligandlara fazlaca bağlıdır. ATRP reaksiyonlarında kullanılan başlıca metaller Cu [25], Ru [26], Fe [27], Ni [28], Pd [29] ve Rh [30]'dur. Bu metaller değişik ligandlarla birleşerek ATRP reaksiyonlarının katalizörlerini oluştururlar. Diğerlerine göre daha ucuz ve ATRP'de etkin olmasından dolayı en sık kullanılan metal ise Cu'dur [31]. Bununla beraber, katalizörün polimerizasyon için uygun bir katalizör olup olmadığı metal ve ligand arasındaki doğru kombinasyona bağlıdır.



Şekil 1.3. ATRP genel reaksiyon mekanizması (Kaynak: 37).

Şekil 1.3.'de gösterilen ATRP mekanizmasına göre, reaksiyon k_a aktivasyon hız sabiti ve k_{da} deaktivasyon hız sabiti ile meydana gelir. Polimer zincirleri serbest radikallerin normal bir radikal polimerizasyonuna benzer bir şekilde, k_p çoğalma hız sabiti ile monomerlere ilavesiyle büyür. Sonlanma reaksiyonları (k_t) ATRP'de de meydana gelir.

Genellikle bu sonlanma, radikallerin birleşmesi ve orantılı ayrışma reaksiyonlarıdır. Böylece, aynı monomer için büyüyen zincirleri daha hızlı deaktive eden bir katalizör ile daha düşük heterojenliğe sahip (daha küçük k_p/k_{da}) polimerler elde edilebilecektir. Aynı zamanda deaktivatör derişiminin artmasıyla da heterojenlik azalacaktır. Örneğin, küçük bir miktar CuII halojenin bakır-merkezli ATRP reaksiyonuna ilave edilmesi, polimerizasyon hızının azalmasına, böylece de daha iyi kontrollü polimerizasyona neden olur [32].

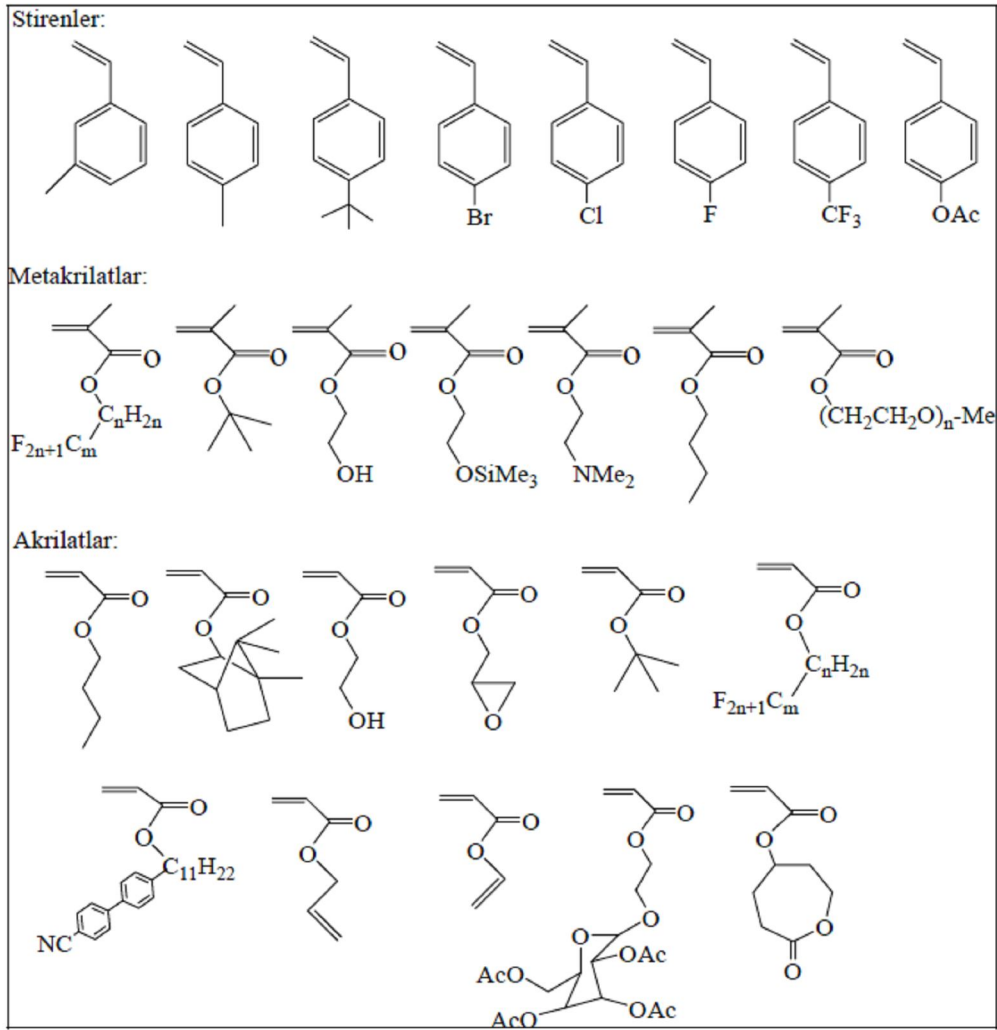
ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler, katalizörün çözelti içindeki yapısı, çözücünün özelliğı, reaksiyon sıcaklığı, ligandın kompleks oluşturabilme özelliğı, katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiğı diğer yan reaksiyonlar ve diğer aktif ara ürünlerin (yani radikallerin) yapısıdır [33].

1.1.1.1. ATRP’de Kullanılan Monomerler

Çok geniş bir monomer kitlesi ATRP’de başarılı olarak polimerleştirilebilmektedir [34]. ATRP’de kullanılan monomer türleri aşağıdaki gibidir:

1. Sübstitüe Stirenler
2. AB* Monomerler
3. Fonksiyonlu Gruplar İçeren Metakrilatlar; (glisidil akrilatlar, 2-hidroksi etil metakrilat, vinil ve allil akrilat, şeker ve nükleosit içeren akrilatlar)
4. Diğer fonksiyonel monomerler; (Akrilonitril, 4-vinilpiridin, Metakrilamid) [24].

Halka açılması polimerizasyonu da ATRP’de başarılı olarak kullanılmaktadır [35]. ATRP’de kullanılan bu monomerlerin bazılarının kimyasal yapıları Şekil 1.4.’de gösterilmiştir.



Şekil 1.4. ATRP’de kullanılan bazı monomerler

ATRP monomerlerinde; akrilonitril, etilen karbonat seven çözücüye ihtiyaç duyarken, (met)akrilamidler, deaktif katalizörle ilgilenir, akrilamidler bu yöntem için uygun monomerler değildir. Ayrıca metakrilik asitler, katalizörü tutmalarından dolayı ancak asidik uçların kapatılması ile kullanılabilirler [24].

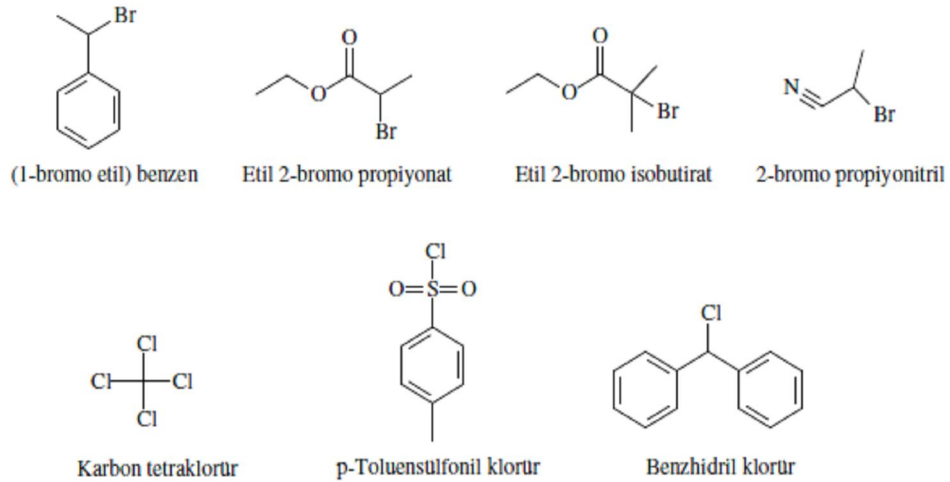
1.1.1.2. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar

Başlatıcı büyüyen polimer zincirlerini oluşturur, yani başlatıcı derişimi sonuçta sentezlenen polimerin molekül ağırlığını belirler. Polimerizasyon derecesi teorik olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir [33].

$$PD = \frac{[M]_0}{[I]_0}$$

Burada PD polimerizasyon derecesi, $[M]_0$ monomerin başlangıç derişimi ve $[I]_0$ başlatıcının başlangıç derişimidir.

Bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için başlama adımının hızı çoğalma adımının hızından fazla olmalıdır [31]. Genel olarak, α -karbonunda arıl karbonil veya alkil grupları gibi aktif sübstütüentleri içeren herhangi bir alkil halojenür, ATRP’de potansiyel bir başlatıcı olarak kullanılabilir. CCl_4 ve $CHCl_3$ gibi polihalojenli bileşikler ve N-X, S-X ve O-X gibi zayıf R-X bağılı bileşikler de ATRP’de başlatıcı olarak kullanılabilirler. Şayet başlama makro moleküller tarafından sağlanıyorsa, bu makro moleküller tarafından yeni makro başlatıcılar oluşturulur ve böylece, yeni özellikteki blok ve graft kopolimerler sentezlenebilir [36]. Aynı zamanda tersiyer alkil halojenürler sekonder olanlardan, sekonder olanlar da primer olanlardan daha iyi başlatıcılardır. Diğer değişkenler başlatıcının polar, sterik ve redoks özellikleridir [31]. Basit olan kural, alkil halojenürdeki -R grubunun monomerinkine benzer yapıda olmasıdır. Örneğin, (1-bromo etil)benzen genellikle stirenin polimerizasyonunda kullanılır [25]. Etil 2-bromo isobutirat ve etil 2-bromo propiyonat metakrilatlar [31] için ve 2-bromo propiyonitril de akrilonitril [37] için kullanılır. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar Şekil 1.5.’de verilmektedir. Alkil gruplarına bağılı halojenler ise genellikle brom ya da klordur.



Şekil 1.5. ATRP için kullanılan bazı başlatıcılar (Kaynak: 37).

1.1.1.3. ATRP’de Kullanılan Katalizörler

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

1. Metal merkez, bir elektron tarafından kolayca ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
2. Metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır.
3. Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar yeterince geniş olmalıdır.
4. Ligand, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır.

Bakır esaslı ATRP’de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr’ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1,1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilir. Günümüzde bakır esaslı ATRP halen en önemli katalist sistem olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır [38].

1.1.1.4. ATRP’de Kullanılan Ligandlar

Ligandların kullanımı ATRP için önemlidir. Bunun üç sebebi vardır: Birincisi; organik reaksiyon ortamındaki ligand, kullanılan metalin çözünmesini sağlar. İkincisi; sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol eder. Son olarak da, elektronik etkisi ile oluşan son metal kompleksinin redoks kimyasını etkiler. ATRP reaksiyonlarında en sık kullanılan bakır genellikle azot içeren ligandlarla beraber kullanılır. Azot içeren ligandlar iki, üç veya dört azotlu olabilirler [33, 38].

1.1.1.5. ATRP’de Kullanılan Çözücüler

ATRP reaksiyonları kütle, çözücü ve emülsiyon, dispersiyon gibi heterojen ortamlarda gerçekleştirilebilir. Özellikle oluşan polimerlerin kendi monomerlerinin içinde çözünmediği durumlarda çözücü kullanılır. Birçok monomer için benzen, toluen, ksilen, difenil eter, etil asetat, DMF, etilen karbonat, alkol ve su gibi değişik çözücüler ATRP’de kullanılmaktadır [40].

Atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan çözücüler zincir transferinde hareketsiz kalmalı, katalizörle bağlanmamalı ve ligand katalizör sistemini çözmemelidir. ATRP bulk, çözücü ve heterojen (emülsiyon ve süspansiyon) sistemlerine uygulanabilmektedir. Polimerizasyonda çözelti; polimer oluşumunun sonuç özellikleri ve reaksiyon oranı üzerine büyük etkiye sahiptir. Çözücülerin reaksiyon oranı üzerindeki etkisi bakır kompleksinin çözünürlüğünün değişimi veya bakır kompleksinin değişimiyle olmaktadır. Polar çözücülerin reaksiyon sırasında Cu(I) ve Cu(II)’nin çözünürlüğünü arttırdığı Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda belirlenmiştir. DMF gibi yapısında azot bulunduran çözücü sistemleri koordinasyon küresinin yapısına girerek ligantın yerini aldığı gözlenmiştir [41].

1.1.1.6. Reaksiyon Süresi ve Sıcaklığın ATRP’ye Etkisi

Genel olarak reaksiyon ortamının sıcaklığını artırmak reaksiyonun radikalik çoğalma hız sabitini ve atom transfer denge sabitini artırdığı için ATRP hızlanır. Ayrıca, katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artacaktır. Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda katalizörün bozunması gibi yan reaksiyonlar ve zincir transferi daha fazla olacaktır [42]. Böylece, belli bir ATRP sistemi için monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına göre optimum reaksiyon sıcaklığı önceden belirlenmelidir. Kullanılan en uygun sıcaklık aralığı 20 °C ile 150 °C arasındadır.

Yüksek monomer dönüşümlerinde çoğalma hızı önemli oranda düşer. Buna karşılık, yan reaksiyonların hızı değişmez, çünkü yan reaksiyonların birçoğu monomer derişimine bağlı değildir. Daha yüksek monomer dönüşümü ile sonuçlanan reaksiyon süresinin uzatılması son ürünün heterojenliğini artırmayabilir, fakat sonraki aşamalarda blok kopolimerlerin sentezi için önemli olan uç grupların kaybına [43] neden olur. Uç grupların kaybına engel olmak için genellikle dönüşümün % 95’den fazla olmaması önerilmektedir [33].

1.1.1.7. Molekül Ağırlığı ve Dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı veya polidispersite (M_w/M_n) polimerin zincir uzunluğu dağılımına bağlıdır. İyi kontrol edilmiş bir polimerizasyonda M_w/M_n oranı genellikle 1.10'dan daha düşüktür. Aynı monomer için büyüyen polimer zincirini daha hızlı deaktive eden bir katalizör kullanılırsa düşük polidispersiteye sahip polimerler elde edilebilir. Ya da deaktivatörün konsantrasyonu arttırılarak yavaş polimerizasyon hızında da polidispersite düşmektedir. Örneğin bakır merkezli ATRP de az miktarda bakır (II) halojenür ilavesiyle polimerizasyon hızı düşeceğinden polimerizasyon daha iyi kontrol edilebilir [44].

1.1.1.8. ATRP Mekanizması

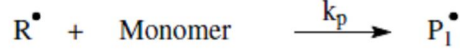
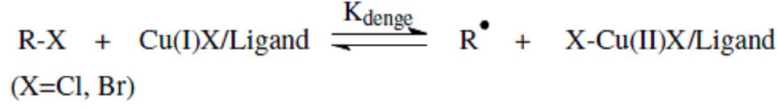
ATRP genel olarak iki adımdan meydana gelir. Şekil 1.6.'da katalizör olarak bakır ile yürüyen ATRP mekanizması görülmektedir. Aynı zamanda sonlanma adımı da gerçekleşir, fakat ATRP'de büyüyen zincirlerin sadece çok az bir miktarı sonlanma adımı uğrar. Şekil 1.6.'daki reaksiyon denklemlerine göre Matyjaszewski aşağıdaki ATRP kinetik denklemlerini tanımlamıştır [45].

$$K_{\text{denge}} = \frac{k_{\text{akt}}}{k_{\text{deak}}} = \frac{[P\cdot][Cu(II)X_2]}{[Cu(I)X][RX]}$$

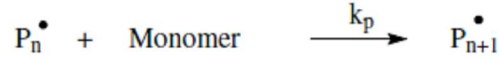
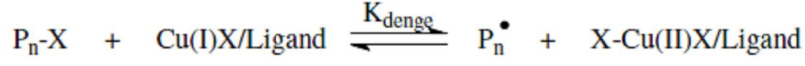
$$R_p = k_p [P\cdot][M] = k_p K_{\text{denge}} [RX] \frac{[Cu(I)X]}{[Cu(II)X_2]} [M]$$

Burada, $[M]$ monomer derişimi, $[RX]$ başlatıcı derişimi, $[Cu(I)X]$ aktivatör derişimi, $[P]$ alkil radikalinin derişimi ve $[Cu(II)X_2]$ deaktivatör derişimidir. Eşitlik, sonlanma adımı ihmal edilerek yazılmıştır ve çoğalma hız sabitinin (k_p) reaksiyon boyunca sabit kaldığı düşünülmüştür. Çoğalma hızı (R_p) birinci dereceden denkleme göre yazılmaktadır.

Başlama Adımı:



Çoğalma Adımı:



Sonlanma Adımı:



Şekil 1.6. ATRP reaksiyon mekanizması (Kaynak: 45).

1.2. Kopolimerlerde Reaktiflik Oranlarının Bulunması

İki monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özelliklerde kopolimer hazırlanabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına bağlıdır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu, yapısında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır [46].

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (% 5'den az) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilir. Eğer M1 monomeri daha aktif ise, kopolimere daha fazla eklenecek dolayısıyla çözelti M1 bakımından fakirleşecektir. M1 ve M2 değerine bağlı olarak, düşük dönüşümlerde oluşan kopolimer bileşimi incelenerek r1 ve r2 değerleri deneysel olarak bulunur. r1 ve r2 reaktivite oranlarını tayin etmek için çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlar arasında,

- 1) Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi,
- 2) Fineman-Ross (F-R) yöntemi
- 3) Tidwell-Mortimer (T-M) yöntemi
- 4) Mayo-Lewis (M-L) yöntemi,
- 5) Fineman-Ross(F-R) yöntemi ve
- 6) Spektroskopik (1H-NMR) yöntemi

1.2.1. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi İle Reaktivite Oranlarının Bulunması

Farklı monomer bileşimlerinde, düşük verimde (% 5'den az) polimerler hazırlanır. Kopolimerlerin element analizi, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile yapıbilir ve bu şekilde kopolimerin bileşiminde ki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalananarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ε grafiğe geçirilir. Grafikten $\eta = 0$ için ε değeri ve $\varepsilon = 0$ için de η değeri bulunur. Bu değerler;

$$G = \frac{F(f-1)}{f}, \quad H = \frac{F^2}{f}, \quad \varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)}$$
$$h = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}, \quad \eta = \frac{G}{(\alpha + H)}, \quad \alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}}$$

formülünde yerine konularak reaktivite oranları r_1 ve r_2 hesaplanır.

1.2.2. Fineman ve Ross Yöntemi İle Reaktivite Oranının Bulunması

K-T parametreleri için de hesaplanmış G ve H değerleri grafiğe alınır. Grafik bir doğru denklemi verir.

$$G = r_1 H - r_2$$

F - R formülünde r_1 doğrunun eğimine, r_2 ise kaymasına eşit olur [47].

1.3. Polimer-Polimer Karışımları (Blendler)

Son zamanlarda nanakompozit yapılarda, membranlarda, katı hal sensörlerinde ve elektro-optiksel aletlerde potansiyel kullanımlardan dolayı polimer blendlere yönelik önemli bir ilgi oluşmuştur [48, 49]. Polimer karışımları iki değişik polimerin doğrudan bir vücut içinde karıştırılmasıyla oluşur. Böyle karışımların oluşturulması her bir polimerin özelliklerinin geliştirilmesine imkan sağlar. Farklı istenilen özellikte ve kimyasal yapıya sahip polimerler elde etmek için genellikle polimerler birbirleriyle karıştırılır. Karışımda iki polimerin homojen veya heterojen fazda oluşturulmasına bağlı olarak iki tip karışım vardır. Elde edilen heterojen karışımların mekanik özellikleri her bir polimerinkinden daha kötüdür. Polimerlerde ‘uyumsuzluk’ terimi böyle durumların açıklanmasında kullanılır. Tersine ‘uyumluluk’ terimi polimerlerden iyi bir çözelti oluşumu ve bileşenlerin ortak çözünürlüğe sahip bir polimerplastikleştirici sistem için de kullanılır.

İki ya da daha fazla polimer, mekanik olarak birbiriyle karıştırıldığı zaman oluşan ürün polimer blendi olarak tanımlanır. Polimer blendlerinin çoğu blendi oluşturan polimerlerinkinden farklı özellik gösterirler. Blendler genel olarak iki şekilde hazırlanır:

1. Blendleri oluşturan polimerlerin çözünürlüğe bağlı olarak her bir polimer uygun çözücünde ve istenen oranda çözülür. Elde edilen çözeltiler bir petri kabına aktararak karıştırılır. Daha sonra çözücülerini uzaklaştırılır veya çöktürülür.

2. Blendi oluşturacak polimerlerin her biri istenilen oranda, belli sıcaklıkta, belli bir süre karıştırılır. Karıştırma sonucunda elde edilen blend desikatörde iyice kurutulur.

Blendler üç durumda bulunabilirler:

1. Karışabilir Blendler: Bu tür blendler termodinamik olarak kararlıdır. Örnek olarak, poli(1,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) ile polistiren karıştırılırsa karışım tek fazlı oluşur.

2. Karışmaz Blendler: Bu tür blendlere örnek olarak polistiren ile polimetilmetakrilatı verebiliriz.

3. Kısmen Karışan Blendler: Bu tür blendlere örnek olarak polistiren ile polivinilmetileter karışımını verebiliriz [48–50].

1.4. Polimerler ve Dielektrik Özellikler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir. Bazı polimerlerin yararlılığı bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür polimerler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılırlar [1]. Dielektrik madde parçacıklarına dayalı polimer, yüksek teknoloji uygulamalarında(mikro elektronik, kaplamala malzemesi, aktif ambalajlama) aktif role sahiptirler. Yüksek teknoloji foksiyonlu polimerlerin diğer sınıfları, bataryalar ve elektronik kablo için iletken polimerleri, mikro elektronik litografi, süreçleri için ışığa duyarlı polimerleri, lazer yazıcılar, renk fotoğrafçılık için foto iletici polimerleri, optik veri depolama için Hole-burning polimerleri, büyük alan görüntüleri (ekran) için elektroışma polimerleri içerir [2]. Polimerik maddeler ısı yalıtkanı olarak da kullanılırlar. Bu durumda termal özellikler önem kazanır. Bazı polimerlerin üstün optik özellikleri vardır. Bu polimerlerden uçak camları, güvenlik camlarının iç katmanları

yapılır. Polimerler ile ilgili dielektrik çalışmalar 1958 yılında başlamıştır. Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile ilgili dielektrik özelliklerin incelenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır.

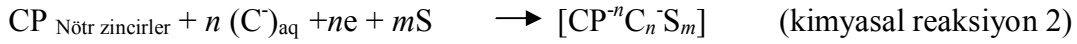
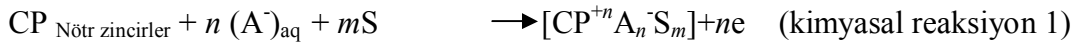
Materyale, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır. Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [1].

Dielektrik sabiti (ϵ') ve yayılma faktörü (ϵ'') sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında çok önemli bilgiler vermektedir [44]. Dielektrik kayıplar, polarizasyon türlerine bağlıdır. Yüzey yük polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^4 Hz civarında, dipol polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^8 Hz civarında, atomik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{12} Hz civarında ve elektronik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{16} Hz civarında meydana gelir. Dielektrik kayıplar, sıcaklık yükselmesi ile artar. Alternatif bir voltaj uygulandığında, önemli miktarda ısınma olur. Açığa çıkan ısı, frekans ile artar. Bunun nedeni, uygulanan elektrik alanın değişen yönüne göre yönelecek olan dipollerin ve moleküllerin birbirine sürtünmeleridir. Bu sürtünme nedeni ile ısı açığa çıkar. Komşu moleküllerde olan sürtünmeler nedeni ile molekülün, elektrik alanının değişimini izlemesi gecikmeli olur. Atomik ve elektronik görüldüğü malzemelerde sıcaklığın dielektrik sabitine etkisi, düşük sıcaklıklarda küçüktür. Yüksek sıcaklıklarda ise iyon hareketinin fazla olmasından dolayı yüksektir. Atomik kutuplanmanın görüldüğü malzemelerde sıcaklık ve frekansın etkisi çok önemlidir. Dielektrik sabiti, belli bir sıcaklıkta keskin olarak artar ve düşük frekanslarda artan sıcaklıkla daha hızlı artar. Böylelikle, Dielektrik kayıpların ($\tan \delta$) piklerinin pozisyonu yüksek sıcaklıklara doğru kayacaktır ki, bu durumda dielektrik sabiti (ϵ') de artan frekansla azalacaktır [2].

1.5. Polimerlerde Doping İşlemi

İletken polimerler termoelektrik elemanları olarak kullanmak için hafif, elastik ve ucuz olmalarında dolayı çekiciliğe sahiptirler. Fakat zayıf iletken verimliliğine sahip olmaları termoelektrik özellikleri açısından dezavantajlık ile ilişkilendirilmektedir. Bu nedenle polimerlerin elektriksel iletkenliğinin gelişimi, uygun bir doping ajanını yeterli bir miktarı ile polimer dopinglenmesi ile başarılabılır [51, 52].

2000 yılında, poliasetilen malzemesi üzerinde yüksek iletkenliğin keşfi çalışması Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa'ya kimya dalında Nobel ödülü kazandı. Bu süreç inorganik yarı iletkenlerin doping'i ile benzeşen "doping" olarak sıkça anılmaktadır, fakat bu terim doğru değildir çünkü bu örnekte net bir redoks reaksiyonu polimerik materyal içinde meydana gelir ve yalıtılan nötr polimer bir polimerik katyon (kimyasal reaksiyon 1) içeren bir iyonik komplekse veya iyon (kimyasal reaksiyon 2) ve bir tersyüğüne çevrilir. Katı hal fiziği terminolojisinde bir yükseltgen kullanımı p-tipi doping'e benzemektedir ve bu n-tipi doping'ide indirgendir. Doping reaksiyonları genellikle aşağıdaki gibi özetlenir.



Buradaki sembollerin anlamı: İletken polimer CP, sulu (aq), anyon (A-) katyon (C-), elektron (e), çözücü (S), ve "m" ve "n" stoichiometrik katsayılarıdır. 1979 yılında Diaz ve arkadaşları, polimerin özel oksidasyon halleri ve ince filmlerinin ihtiyaç halinde elektrokimyasal sentezinin kimyasal sentezden daha uygun olduğunu kanıtlayan bir elektrokimyasal metot kullanarak mükemmel bir elektrik ve mekanik özellikli serbest-hal PPy filmleri imal ettiler [52].

Doping yapma işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek ile gerçekleştirilir [53].

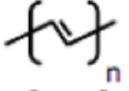
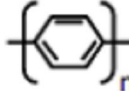
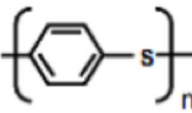
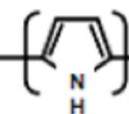
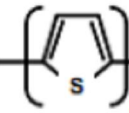
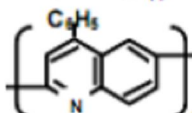
Polimerler aşağıdaki tekniklerle doplanabilirler;

1. Gaz fazında doping,
2. Çözelti ortamında doping,
3. Elektrokimyasal doping,

4. Radyasyon kaynaklı doping,

5. İyon değişimi dopingi [54].

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünbildiğı bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Doping yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi řu şekilde açıklanabilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü doping olarak isimlendirilir. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler [55]. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Bunlar; iyodin, Fe(III) klorür [3, 56, 57], kafur sülfonik asit (CSA), metan sülfanik asit, arsenik pentaklorür, hekzaflorofosfat [3]. Örneğin, poliasetilen perklorik asitle doplandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle doplu poliasetilenin elektrokimyasal dopingi oksijene karşı onu daha dayanıklı yapar. Poli(3- metiltiyofen) SO_3CF_3 ile doplandığı zaman atmosferik şartlarda kararlılığı daha da artar [58]. İletken polimerlerin kararlılığı benzokinon, azobisizobütironitril gibi antioksidantlarla veya iyon aşılama ile arttırılabilmektedir. şekil 1.7.'de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

Polimer	Yapısal formülü	Doping	İletkenliği (Scm ⁻¹)
Poliasetilen		(I ₂ , Br ₂ Li, AsF ₅ , Na)	10 ⁴
Poli-p-fenilen		(AsF ₅ , Li, K)	10 ³
Poli-fenilensülfür		(AsF ₅)	1
Polipirol		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻)	500-7,5X10 ³
Politiyofen		(BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , FeCl ₄ ⁻)	10 ³
Poli(fenil-kinolin)		(Sodyum naftalür)	50

Şekil 1.7. Doping edilmiş bazı iletken polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri (Kaynak: 58)

1.5.1. Polimerlerde Doping ile İlgili Çalışmalar

Polimer esaslı malzemeler, birçok alanda yaygın uygulamalarından dolayı malzeme biliminde ve teknolojik araştırmalarda ilgi çeken yeni özellikleri geliştirilmektedir. Başlıca bu özellikler; maliyet olarak düşük olması, kolay elde edilmesi, çevre dayanımının yüksek olması, elektrik, optik ve mekanik özellikleri gibi çarpıcı özelliklerdir. Metal tuzların organik polimere dopinglenmesi, modern mühendislikte yeni elektronik cihazların tasavvurunu kolaylaştıran ve önemli bir uygulama ihtiyacı duyulan polimerlerin özelliklerini modifiye eder. Doping maddelerinin kimyasal yapısı ve konuk matriks ile reaksiyona girenlerin yoluna bağlı olduğundan dopantın fiziksel özellikleri farklı boyutlarda değişir. Polimerik metaryaller malzemelerin, cihazların ve sistemin tasarımında yüksek bir serbestlik ve elastikiyet sunmaktadır. Buda düşük maliyetli elektronik uygulamaları gerçekleştirmek için fırsat sağlamaktadır. Optik, elektrik ve mekanik kaplamalardan biyokimya ve polimer mikro-Elektronik-Mekanik-Sistem (MEMS) teknolojisi için yeni materyallere kadar uygulama alanı mevcuttur [59].

Abd El-kader ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada, Europyum klorür (EuCl_3) ve terbiyum klorür (TbCl_3) ile doplanmış poli vinil alkolün (PVA) faz geçişlerini tespit etmek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanıldı. İncelenen örneklerin dielektrik sabiti ve kayıp tanjant davranışı 1–100 kHz frekans aralığında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çalışıldı. Sonuçların detaylı analizi, dielektrik ayrılmanın polar ve interfazsal polarizasyondan oluştuğunu göstermiştir. Elektriksel dipol moment (μ) ve permittivite'nin sıcaklık katsayısı (TCP) hesaplanmıştır. Ayrıca dielektrik kayıp, tanjant ölçümlerinden camsı geçiş relaksasyon sürecinin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda frekansın bir fonksiyonu olarak a.c. iletkenliğinin ölçümleri, ilişkili bariyer atlama (correlated barrier hopping) (CBH) modelin a.c. iletim davranışı için en uygun mekanizma olduğu gözlemlendi. Atlama mesafesi (R , $R_{\min}$), polaron bağlanım enerjisi (U_m) ve Coulombic bariyer yüksekliği (U_h) gibi a.c. parametreleri hesaplanmıştır [51].

Çelik ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada, 1, 2, 4- triazol fonksiyonlu P(GMA) polimerleri sentezlenmiş ve bunların susuz proton-iletkenlik özellikleri fosforik asit ve triflik asit ile doplandıktan sonra incelemesi yapılmıştır. P(GMA) çözelti polimerizasyonu ile hazırlandı ve sonra 1h–1, 2, 4-triazol(Tri) ve 3-amino–1, 2, 4-triazol (A-Tri) ile modifiye edilmiştir. FT-IR, ^{13}C NMR ve deneysel analizler polimer zincirindeki triazollerin yüksek immobilizasyonunu (hareketsizleştirme) göstermiştir. Fosforik asit ile doplanmış polimerler düşük T_g ve yüksek proton iletkenlikleri gözlemlenmiştir. P(GMA-tri 4 H_3PO_4) yaklaşık olarak $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ 'lik bir serbest proton iletkenliği gösterirken, PGMA-ATri₂ H_3PO_4 $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ göstermiştir. Polimerlerin yapısı ve dinamikliği ^1H MAS ve ^{13}C CP-MAS katı hal NMR'ında incelenmiştir [60].

Tanwar ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada, mikrodalga frekans 8–92 GHz aralığında ve 35 °C'de saf ve P(metil metakrilat) (P(MMA)) filmlerinin dielektrik özellikleri çalışılmıştır. İyodin, benzoik asit ve FeCl_3 dopant olarak kullanılmıştır. Doplanmış filmlerdeki kayıplar saf P(MMA) filmlerindekinden daha büyük bir şekilde bulunmuştur. Artan kayıplar doplanmış filmlerdeki a.c. iletkenliğinin arttığını açıklamaktadır. İletkenlikteki artış doplanmış örneklerdeki yük taşıyıcıları için ilave atlama bölgelerinin oluşumundan hesaplanmıştır. Dielektrik bilgisi ayrıca filmlerin optik sabitleri, absorpsiyon indeksi (K) ve refraktif indeksini (n) değerlendirmek için kullanılmıştır [61].

Singh ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada, pristin ve doplanmış poli(3-hekziltiofen) (P3HT) filmlerindeki dc elektriksel iletiminin ve dielektrik relaksasyonunun oluşumunu açıklamışlardır. P3HT, pristin P3HT polimer filmlerini elde etmek için sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. P3HT filmleri kimyasal olarak farklı iletkenlik seviyesi için iletken P3HT filmleri yapmak için doplanır. Pristin ve doplanmış P3HT filmleri üzerinde dc iletkenliği (σ_{dc}) ve dielektrik sabiti(ϵ') ölçümleri sıcaklık (77–350 K) bağımlılığı dc ve ac elektrik iletim parametrelerini değerlendirmek için uygulanmıştır. Relaksasyon frekansı (f_R) ve statik dielektrik sabiti (ϵ_0), dielektrik sabiti ölçümlerinden tahmin edilmiştir. Dc elektrik iletimi ile dielektrik relaksasyon arasındaki ilişki, hem dc hem de ac elektrik iletimlerinin bu sistemdeki aynı atlama (hopping) sürecinden kaynaklandığını belirtilmiştir [62].

Aich ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir çalışmada, değişken poli(2,7-korbazol) türevlerinin serisi sentezlenmiştir. Doplanmış filmlerdeki termoelektrik özelliklerinin değerlendirilmesi, yüksek elektrik iletkenliğini (500 S/cm)'ye kadar ortaya çıkarmıştır. Bu iki termoelektrik parametreleri arasındaki en iyi uzlaşma güç faktörü olarak $19 \mu \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ gibi bir maksimum değere yol açmıştır. X-Ray analizinden gözlemlendiği gibi yüksek elektrik iletkenliği şekillenmiş polimerlerden elde edilmiştir. Ayrıca iyi hava istikrarı bu termoelektrik polimerleri ile gözlemlenmiştir [56].

Mohamed ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan bir çalışmada, 293–343 K sıcaklık aralığında 100 Hz'den 100 kHz'e kadar farklı konsantrasyonlu MnSO_4 ile modifiye edilen poli(vinil alkol) polimerinin AC iletkenliği hakkında bilgi verilmiştir. Elde edilen veriler, AC iletkenliğinin tüm kompozisyonlarda (% 5, 10, 15, MnSO_4 ağırlığı ile) ω s orantılı olduğunu ortaya çıkarmıştır. $\sigma_{AC}(\omega)$ değeri 0.95 ve 0.65 aralığında s eğimi ile frekansa lineer olarak bağlıdır. S değeri sıcaklığın artması ile düşen sıcaklığa bağımlı olarak bulunmuştur. Bu da, CBH modelinin en uygun mekanizma olduğunu ileri sürülmüştür [4].

Özdemir ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada, polianilin (PANI), poli(o-anisidin) ve poli[anilin-ko-(o-anisidin)] HCl ortamında bir yükseltgen ayıraç olarak amonyum persülfat ile kimyasal oksidatif polimerizasyon vasıtasıyla sentezlenme yapılmıştır. Viskoziteleri, elektriksel iletkenlikleri ve kristallikleri polimerlerin doplanmış ve doplanmamış şekilleri ile karşılaştırmıştır. Bu polimerlerin kendiliğinden doplanmış, doplanmış ve doplanmamış biçimleri infrared spektroskopisi, Ultraviyole-görünebilir spektroskopisi ve dört-nokta-sonda iletkenlik metodu ile

karakterize edilmiştir. X-Ray difraksiyon karakterizasyonu polimerin kristal yapısını göstermiştir. PANI ile ilgili kopolimerlerin ve gözlemlenen poli(o-anisidin)'in iletkenlik düşüşü, PANI zinciri içine metoksi kısımlarının birleşimine dayandırıldı. Homopolimerler HCl ile dopinglenmesinden sonra $3,97 \times 10^{-3}$ ile 7,8 aralığında iletkenliğe erişilmiştir. Poli[anilin-ko-(o-anisidin)] ve poli(o-anisidin)'in doplanmış şekillerinin iletkenliği 10-5 J/s cm-1'den daha az olduğu gözlemlenmiştir. Çalışılan polimer şekillerinin iletkenliği takip eden dizilişte doping süreci ile azaldı: kendiliğinden doplanmış ----- doplanmış ----- doplanmamış. Çalışılan polimerlerin iletkenliği takip eden dizilişte monomer türleri ile azaldı: PANI ----- poli[anilin-ko-(o-anisidin)] ----- poli(o-anisidin). Tüm polimer örnekleri çoğunlukla amorfudur fakat anisidinin tamamlanmamış (pentantif) gruplarının polimer sistemine eklenmesi ile kristallik bölgenin arttığı gözlemlenmiştir. Poli[anilin-ko-(o-anisidin)]'in doplanmamış şekli yaygın organik çözücülerde iyi çözülebilirliğe sahipken, doplanmış poli[anilin-ko-(o-anisidin)] kısmen kristaldi ve anisidin homo polimerinden daha yüksek iletkenlik göstermiştir [63].

Ali, Kaur ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, polianilin sentezlenmiştir. Polianilin kimyasal doping'i bakır perklorat tetra benzonitril ($\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{BN}$) ile yapılmış su+dimetil sülfoksit (DMSO) çözücü sisteminde gerçekleştirilmiştir. Elektrik ve dielektrik ölçümleri ve FT-IR spektroskopisi ile polianilin üzerindeki dopantın etkisini belirlemek için çalışma yapılmıştır. Dielektrik sabiti, yayılım faktörü ve dielektrik kaybı gibi elektrik ve dielektrik parametreleri farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda ölçülmüştür. Elektrik iletkenliğinde, dielektrik sabitinde, yayılma faktöründe ve dielektrik kaybında bir artış ile dopant konsantrasyonu yanı sıra sıcaklıkta da bir artış tüm örneklerde gözlemlenmiştir. Polianilindeki $\text{CuCl}_4 \cdot 4\text{BN}$ dopantı polianilin iletkenliğinin artmasında önemli bir rol oynadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, sulu dimetil sülfoksitin $\text{CuClO}_4 \cdot 4\text{BN}$ ile dopinglenen polianilin için uygun bir çözücü olduğu bulunmuştur [64].

Kumar ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada, saf ve poli(vinil alkol)(PVA) ile doplanmış lantan nitrat [$\text{La}(\text{NO}_3)_3$] filmlerinin 300–900 nm dalgaboyu aralığındaki optik band aralık enerjisinin varyasyonu üzerinde çalışılmıştır. Direkt elektrik akım iletkenliği (σ), 50–132 °C sıcaklık aralığındaki γ -ışınlanmalı ve ışınlanmasız PVA ile doplanmış ve saf [$\text{La}(\text{NO}_3)_3$]'in dielektrik sabiti (ϵ) araştırılmıştır. Dc elektrik iletkenliği, dopanttaki konsantrasyon ve sıcaklık artışı ile arttığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar, γ -ışınlanmasının elektrik iletkenliğini büyüttüğünü göstermiştir. Işınlanmadan önceki ve

sonraki sıcaklık ile dielektrik sabiti (ϵ) varyasyonu PVA'nın OH grubu ile $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 'ın La^{+3} iyonları arasındaki moleküller arası hidrojen bağlanmasından dolayı olduğu gözlemlenmiştir. Optik enerji band aralığı azalışı ile elektriksel iletkenlik artışı doping'ten ve ışınlanmadan kaynaklanan PVA La^{+3} filmlerinin yarı iletken yapısını göstermiştir [59].

Vikram ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, doplanmış poli(metil metakrilat)(PMA) iletken polimeri elektrot halinde çalışılmıştır. Permittivite ve kayıp faktörü 30 °C'den 300 °C'ye kadar değişen sıcaklıklarda ve farklı frekanslarda 05, 10, 25 ve 25 µm kalınlıklı doplanmış poli(metil akrilat) (PMA) iletken polimer filmleri için 50 kHz'de elde edilmiştir. Kapasiteler, benzer elektrot Al-Al sistemi için artan sıcaklıkla arttığı bulundu, fakat benzer olmayan elektrot Al-Cu kombinasyonları örneğinde, bir omuz piki 110 ± 10 °C'de bulunmuş ve geri kalan varyasyonlar benzer elektrot sistemi örneğinde bulunduğu gibi benzer olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık ile permittivitenin varyasyonu düşük sıcaklık bölgesinde termal genişlemeye ve doplanmış poli(metil akrilat) (PMA) iletken polimerin camsı tüber geçiş sıcaklığının T_g (180 °C) yakınlığını dipolar moleküller oriyantasyonuna dayandırılmıştır. Fakat sabit frekanslarda sıcaklık ile kayıp faktör varyasyonu iki kayıp maksiması gösterir. İlk olarak 90 °C'de, ikincisi 108 °C'de, PMA'nın T_g 'sinin altında veya civarında. Frekansın artması ile kayıplardaki artış polimerin iletkenliğindeki artışa yorumlanmıştır [65].

Reda tarafından 2007 yılında yapılan bir çalışmada, elektrik özellikleri: DC- elektrik iletkenliği (σ_{DC}), AC- elektrik iletkenliği (σ_{AC}), dielektrik sabitesi (ϵ') ve elektrik kaybı (ϵ'') değerleri, saf polimetil metakrilat ve fitalosiyenin, Ni-fitalosiyenin ve hematoporfirin IX klorür lazer boya için incelenmiştir. Tüm polimer-boya örnekleri için iletkenlik değerleri saf P(MMA)'dan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sabit sıcaklıkta incelenen tüm örnekler için (σ_{AC})'nin frekans bağımlılığı $\sigma_{\text{AC}} = A\omega^S$ bağıntısına uyumlu bulunmuştur. Sonuçlar, yük taşıyıcılarının (W_m) Coulomb Well barrier ile hesaplanan değerleri bariyer bağlantılı atlama (CBH) mekanizmasına göre tartışılmıştır. Doplanmış boya örnekleri için, hematoporfirin IX klorür diğer kompleks örneklere göre daha büyük değer göstermiştir. Tüm frekanslarda, doplanmış örnekler için ϵ' değerleri saf olandan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Buda, boya molekülünün geniş boyutlarının artmasını isteyen serbest bir hacim artışından ileri geldiği düşünülmüştür. Ayrıca, boyaların P(MMA)'ya eklenmesi kendi pozisyonunda bir değişiklik ile birlikte kayıp pikinin yoğunluğunda bir artışa sebep olmuştur. İncelenen boyaların kimyasal yapısının elektrik özellikleri üzerindeki tepkileri tartışılmıştır [66].

1.6. Polimer Akışkanlığı

Polimer çözeltilerinin termodinamik özellikleri çözünen-çözünen ve çözünen-çözücü etkileşimlerini anlamak için önemlidir. Polimer çözeltilerinin volumetrik özelliklerinin bilgisi bu çözeltilerde meydana gelen yapısal etkileşimleri değerlendirmede çok yararlı bir araç olduğunu kanıtlamıştır. Polimer çözeltilerin viskozite bilgisi pratik ve teorik amaçlar için önemlidir. Polimer çözeltilerin viskozitesi polimer araştırmalarında, gelişmelerinde ve mühendisliğinde paha biçilmez bir veri tipidir. Dahası, viskozite ve hacmin karışıma etkisinin eş zamanlı araştırılması bu karışımlarda bulunan moleküller arası etkileşimlerin karakterizasyonu için güçlü bir araç durumundadır. Ayrıca kompozisyondaki polimer çözeltilerinin viskozitelerinin bağımlılık bilgisi teorik bir bakış açısından büyük bir ilgi uyandırmaktadır. Çünkü polimer çözeltilerinin temel davranışını daha iyi anlayabilmek için viskozite bilgileri bir rehber olmaktadır [67, 68].

1.7. Kumarinler

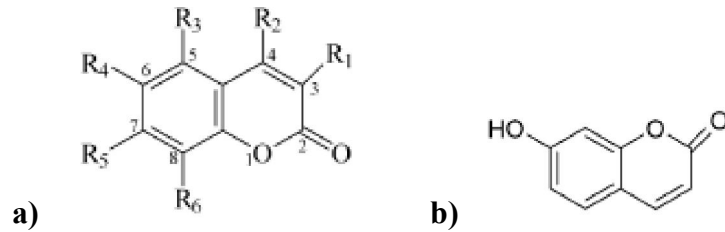
Kumarinler ilk kez 1820’li yıllarda özel bir fasülye çeşitinde ayrıştırılmış ve çok geniş bir aralığında diğer kumarin türevleri bulunmuştur [6, 69–71]. Günümüzde doğal olarak bulunan kumarinler 800’ün üzerinde bitki ve organizma türlerinden ayrıştırılmakta ve 1000’den fazla kumarin türevi tanımlanmaktadır [7, 69, 72]. Kumarin, tonka fasulyesi, lavanta, tatlı yonca otu, meyan kökü, çilek, kayısı, kiraz ve tarçın gibi birçok bitkilerde bulunan fotofiziksel ve fotokimyasal sınıfa giren bir bitki alkaloididir. Kumarin türevlerinin çoğu, tümü ile fakat yaklaşık olarak 35 türevi yedinci pozisyonda oksijen vermekte olan altı diğer uygun pozisyonların (örneğin şekil de 3–8 pozisyonlarda) birinde veya daha fazlasında en az bir ilave oksijen atomuna sahiptir. Bu nedenle şekil de belirtilen ve ayrıca umbeliferon olarak da bilinen 7-hidroksikumarin birçok kompleks kumarinlerin “ana” sı olarak düşünülmektedir [69–71].

Kumarinlerin kullanımı kumarin ailesi içerisinde 1000 farklı türevleri kadar çeşitliğe sahiptir. İlk olarak kumarinler tedavi edici faktör olarak belgelidirler ve geleneksel kültürde ve ayrıca eski mısırdaki ilaç olarak kullanılmıştır. Örnek olarak varfarin’in ilaç piyasasında en çok reçetesi yazılan pıhtı önleyici ilaç olmasıdır. Günümüz tıp araştırmaları anti-HIV etmeni olarak kumarin türevlerinin kullanımına odaklanmaktadır. Yu ve

arkadaşları tarafından yapılan yeni bir çalışmada 150' nin üzerinde kumarin türevlerini ve bunların savaşçı HIV'deki etkilerini anlatmaktadırlar [69].

Kumarin ve türevleri sadece anti-bakteriyal, anti-kanser aktivitesi gibi farmakolojik aktivitede önemli bir rol oynamamakta, ayrıca göze çarpan optik özelliklerinden dolayı laser boyalarda, lineer olmayan optik kromoforlarda, beyazlatıcı floresansı, floresans sondası ve solar enerji kolektörlerinde de kullanılmaktadırlar. Kumarinler verimli ışık emisyon özelliklerinden, makul kararlılıklarından ve nisbeten kolay sentezlenmelerinden dolayı ve ayrıca kumarin halkasına takılan sübstitüentler, kumarinleri renkli yapmakta ve onlara çok güçlü floresans özellik alarak ışık veren cihaz ve boyalar olarak önem kazanmaktadırlar. Floresans özellikleri yanında kumarinlerin lüminesans özellikleri ile ilgili çalışmalar da yapılmaktadır [6–8].

Kumarinler yapısal olarak farklıdır ve kabaca beş ana grupta sınıflandırılabilirler. Basit kumarinler ki bunlar, benzen halkası içinde yer değiştirmelere sahip olanlardır. Bunlar ana bileşiğin türevlerine hidroksitlenebilir, alkillenebilir ve alkoksilatlanabilirler. Basit bir kumarin örneği 7-hidroksikumarindir. İkinci grup şekil de (6) da temsil edilen 7-pozisyonda furan oksijen ile kumarin yapısına bağlı bir beş uzuvlu furan ringi içeren furokumarinlerdir. Furokumarinler furan halkasının bağlantı pozisyonunun kumarin yapısına bağlı olarak ya lineer ya da açılabilir. Diğer ana kumarin grubu pirano kumarinleridir. Bunlar bir altı uzuvlu oksijen heterosislik halkaya sahip ve ne lineer ne de açılı biçimlerde bulunmayabilirler. Piranokumarine bir örnek oksijeni 7-pozisyonda altı uzuvlu heterosislik halka sisteminin bir parçası olan seselin'dir (11). Diğer bir ana grup kumarin piron halkasında 3 ya da 4 pozisyonlarda 4-metilkumarin (4) gibi yerine geçen kumarinlerdir. Son ana grup genellikle biribiriyle linklenmiş iki kumarin birimlerinden oluşan kumarin dimerleridir [71].

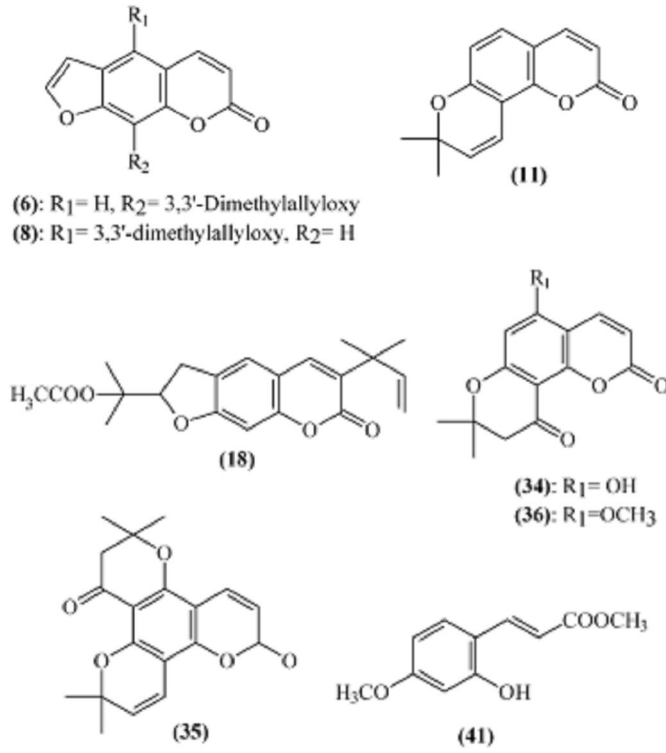


Şekil 1.8. a) Kumarin ve b) 7-hidroksikumarinin yapısı (Kaynak 69–71)

Compound number	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1	H	H	H	H	H	H
2	H	H	H	H	OH	H
3	H	H	H	H	OCH ₃	H
4	H	CH ₃	H	H	H	H
5	H	OH	H	H	OH	H
7	H	H	H	OCH ₃	OH	H
9	H	OH	H	H	OCH ₃	H
10	CH ₃	OH	H	H	H	H
12	H	H	H	H	OCH ₃	Epoxy-3'-methylbutyl
13	CH ₃	OH	H	H	OCH ₃	H
14	H	H	H	H	OH	CH ₂ CH=CH ₂
15	CH ₃	OH	H	CH ₃	H	H
16	H	H	H	H	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂
17	H	OH	H	H	H	H
19	H	H	H	H	CH ₃	H
20	H	H	H	H	1'-Methylbut-3'-enyloxy	H
21	H	H	H	H	1'-Methylbut-3'-ynyloxy	H
22	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	I
23	H	H	OH	H	OH	H
24	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	H
25	H	H	H	Br	OCH ₃	H

Compound number	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
26	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	Br
27	H	H	H	H	OCH ₃	I
28	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	3'-Hydroxy-3'-methylbut-1'-enyl
29	H	H	H	I	OCH ₃	H
30	H	OH	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂ O	H
31	H	H	H	H	OH	I
32	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	I
33	H	H	H	3-Methyl-1,3'-butadienyl	OCH ₃	H
37	H	H	H	3-Hydroxy-3'-methylbut-1'-enyl	OCH ₃	H
38	H	H	H	H	OCH ₃	3'-Hydroxy-3'-methylbut-1'-enyl
39	H	CH ₃	H	H	OH	OH
40	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	3'-Methylbut-2-enoyl
42	H	1-Thio-3,3'-dimethyl allyl	H	H	H	H
43	H	H	H	H	OCH ₃	3-Methyl,1,3-butadienyl

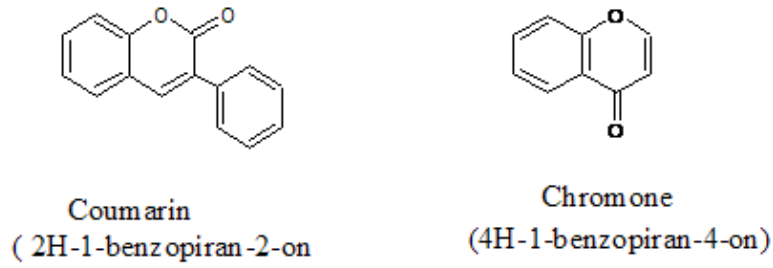
Şekil 1.9. Kumarin türevlerinin yapıları (Kaynak: 71).



Şekil 1.10. (Devamı) Kumarin türevlerinin yapıları (Kaynak: 71).

Fotopolimerlerin makromoleküler ve fotoduyarlı grup özellikleri üzerinde çalışılmaktadır. Bunlar arasında, fotokroslanabilir fonksiyonel gruplara sahip polimerler, sinnamil, kalgon, timin veya kumarin fotolitografi alanında teknolojik uygulamalarından dolayı polimer biliminde aktif alan araştırmalarında temsil edilirler. 7-Hidroksikumarin yaygın olarak polimer içerisine sokulan kumarin yapısı şeklinde kullanılır. Bu polimerler, “ışık toplayıcı” veya “ışığa yönelen” polimerler olarak bilinir ve genellikle uzun aralıklı enerji transferi ve yeterli ışık toplama kabiliyetine sahip asılı kromoforlar ile vinil aromatik polimerler içerirler [5].

Piron halkasının benzen halkası ile kondenzasyon sonucu meydana gelen ve benzopiran olarak bilinen heterosiklik bileşikler iki ana gruba ayrılır. Bunlardan birincisi benzo- α -piron (2H-1-benzopiran-2-on) bileşikler, diğeri benzo- γ -piron (4H-1-benzopiran-4-on) bileşikleridir. Bu bileşikler, benzopiran halkasında bulunan karbonil grubunun pozisyonuna göre farklılık gösterirler. Halkanın α -pozisyonunda karbonil grubu bulunan benzopiran bileşikler kumarin (2H-1-benzopiran-2-on), halkanın γ -pozisyonunda karbonil grubu bulunan benzopiran bileşikler ise kromen (4H-1-benzopiran-4-on) olarak adlandırılırlar [73].

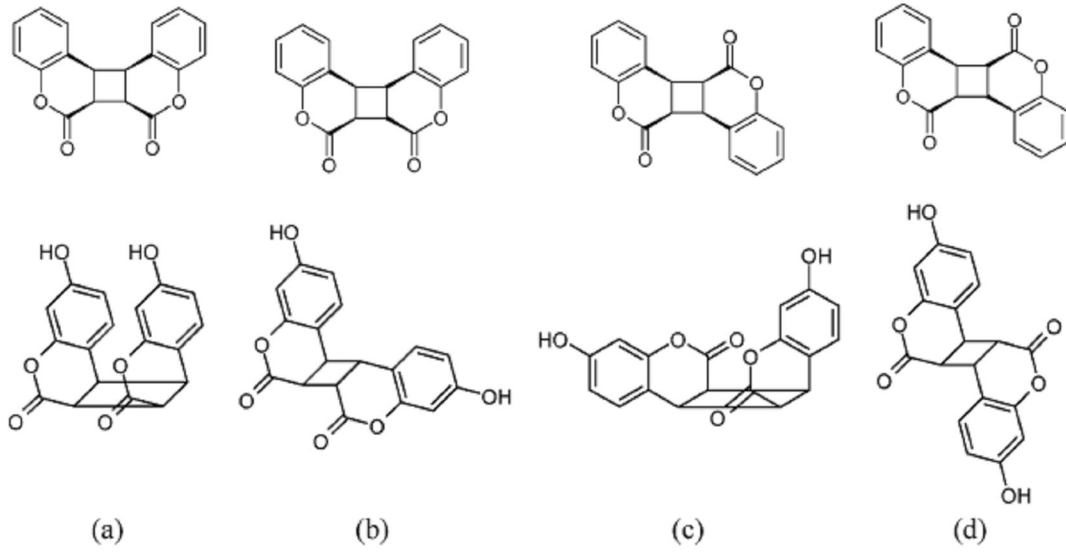


Şekil 1.11. Kumarin ve kromen'in yapısı (Kaynak: 73).

1.7.1. Kumarinlerin Fotodimerleşmesi

Kumarin fotodimerleşmesi 1902 yılında Ciamician ve Silber tarafından 2 yıl üzerinde alkolde eriyen kumarine güneş ışığını kullanarak ışık tutmak suretiyle keşfettiler [69]. Dimerize olmuş ürünün erime sıcaklığı 262 °C orijinal kumarinin erime sıcaklığından 70–80 °C daha yüksektir [69, 70]. 1904 yılında Ström, erime sıcaklığı 320 °C'nin üzerinde bir dimeri belirlemiştir. Kumarin ve türevleri lazer boyalarda ve organik ışık yayan diyotlarda (LEDs) kullanılan görülebilir ışık alanında yeterince floresanslık gösterirler. Araştırmacılar 1940'dan itibaren kumarin bileşiklerinin absorbandsının ve floresansının ayarlanabilirliğinden dolayı bunların fotofiziksel özellikleri üzerinde çalışmalar yapmaktadırlar. 1960'lı yılların başlarında, Anet güneş ışığına maruz bırakma yoluyla baş-başa yöndeş ve baş-kuyruk geçiş kumarin dimerleri sentezledi. Schenck ve arkadaşları farklı reaksiyon koşullarında ışınlanmadan elde edilen dört olası dimerlerin yapısını belirlemek için ¹H NMR spektroskopisi kullandı (Şekil 1.11.) [7]. Delzenne ve Laridon ilk kez 1960'lı yılların ortalarında polimerlere bağlanan kumarin gruplarının fotodimerleşmesi üzerinde çalışmalar yaptılar [6, 70]. Kumarinlerle ilgili detaylı bir spektroskopi çalışması Song ve Gordon tarafından 1970 yılında yayınlandı. 77 K'de hem polar hemde polar olmayan çözücülerde floresans ve fosforlaşım spektrası ve ömürlerini ölçtüler [6].

Ramamurthy ve arkadaşları 28 kumarin türevlerinin katı hal-dimerleşmesi üzerinde çalışmalar yaptılar. Çalışılan 28 adet kumarin türevinin 12 adedi katı halde dimerlendi. ¹HNMR, ince tabaka kromatografi ve X-Ray analizi kullanılarak yapılan ölçümlerden çift bağların yakın komşuluk gibi katı hal dimerleşmesinin yükseltilmesi için birçok koşulları analiz ettiler [6].



Şekil 1.12. Farklı şartlar kullanarak kumarinlerin (üstteki kumarin alttaki 7-hidroksikumarin) fotodimerleşmeden sonuçlanan dört izomer: (a) sin baş-başa dimeri, (b) ters baş-başa dimeri, (c) sin baş-kuyruk dimeri ve (d) ters baş-kuyruk dimeri (Kaynak: 70).

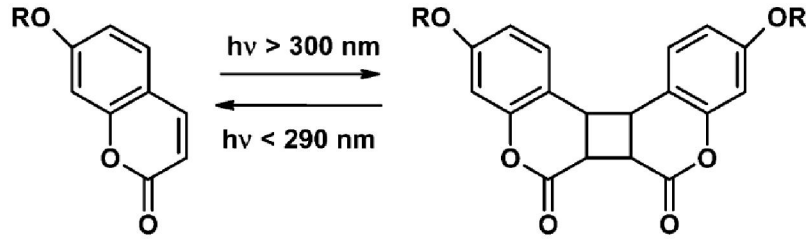
Dimerleşmede farklı etkiler rol oynamaktadır.

1. Polarite (Çözücüdeki etkileri)
2. 4 ve 7 pozisyonu üzerindeki kumarin substituentleri
3. Foto duyarlayıcının kullanımı
4. Işınlanmada kullanılan dalgaboyu

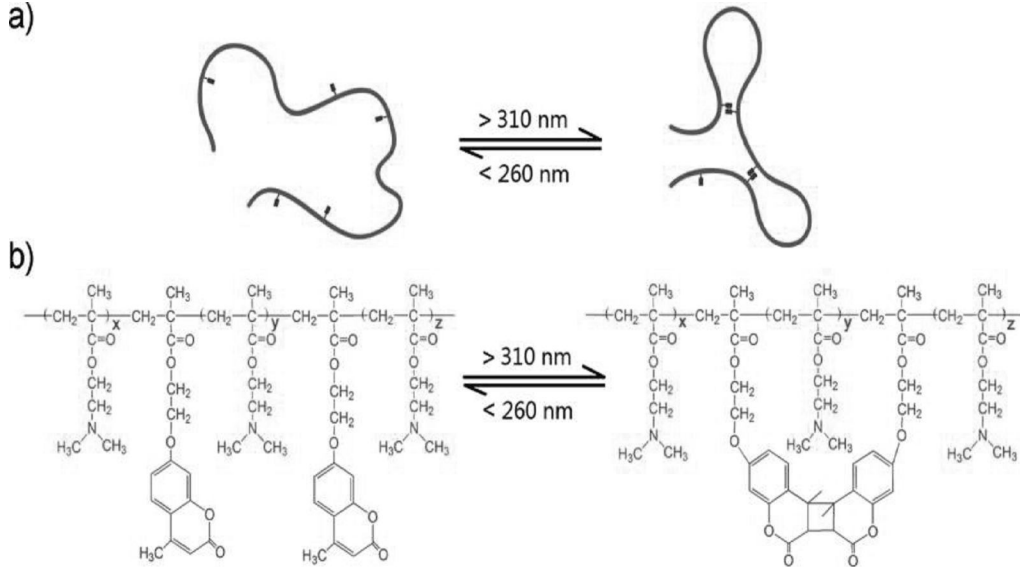
şeklinde sıralamak mümkündür [70].

Kroslinkleme için geleneksel metot sık sık kararsız katyonlar veya radikaller gibi reaktif türler kullanılarak reaksiyonlara benzer zincir kullanılır. Bu reaksiyonlar sık sık kroslinklemeyi başlatmak için termal enerji eklenmesine ve başlatıcının kullanılmasına ihtiyaç duyarlarken 1950’li yıllarda Plambeck tarafından geliştirilen en çok dikkat çeken fotoaktif kroslinklenme metodu olan alternatif kroslinklenme metotları, ısının kullanımı ve özel başlatıcılar ihtiyacını gidermek için yapılan çalışmalardır.

7-hidroksikumarin türevleri (Şekil 1.12.) elektromagnetik spektrumun ($> 300 \text{ nm}$) ultraviyole-A (UVA) bölgesinde ışınladığı zaman fotodimerize olmaktadır. Bir siklobutan halkasından oluşan dimer 290 nm ’den daha kısa dalgalarda ışınladığı zaman sonradan bölünür. $[2\pi s + 2\pi s]$ siklo ekleme yoluyla fotokroslinklemenin açık bir avantajı, bu reaksiyon birçok foto başlatılan polimerizasyonların yapıldığı gibi oksijen inhibisyon sıkıntısı çekmemektedir [74].



Şekil 1.13. 7-hidroksikumarinin fototersinir dimerleşmesi (Kaynak: 74)



Şekil 1.14. (a) Tamamlanmamış kumarin gruplarının zincir içi fotodimerleşme olduğunda zincir döngülerinin oluşumunun şematik resmi (b) Poli(N,N-dimetilaminoetil metakrilat) dayalı kumarin ile birlikte rasgele kopolimerin kimyasal yapısı (Kaynak: 75).

1.7.2. Kumarinler ile İlgili Çalışmalar

Reaktif fonksiyonel gruplara sahip polimerler hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler. Çünkü polimer yapısı spesifik uygulamalarda istenilen makromoleküllere sahip olmak için modifikasyona uyumludur. Fotopolimerler, makromoleküller ve fotoduyarlı grubun özellikleri dikkate alınarak kullanılır. Araştırmacılar kumarinleri, daha çok polimer ve oligomerlerde zincir uzatmak ve çapraz bağ yapmak için kullanmışlar.

Kumarin gibi fotokroslink olabilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotolitografi, lineer olmayan optik materyal, ileri mikroelektronik, likit kristal materyaller ve elektrofotografik kaplamalar alanında önemli teknolojik önemlerinden dolayı polimer biliminde aktif bir araştırma alanını temsil etmektedir. Kumarin ve türevleri de fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarından dolayı organik ve tıp alanında büyük ölçüde dikkat

çekmiştir. Kumarin halkası içeren çok sayıda doğal ve sentetik bileşikler UV ve görünür bölgede geniş bir floresans ve biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir [74].

Sun ve arkadaşları tarafından 2010 yılında, azo ve pirazolinli kromofor bazlı kumarinler sentezlenmiş ve bunların yapılarını ve özelliklerini spektroskopik kullanarak açıkladıkları bir çalışma yapılmıştır. Kumarinleri yapılarına bağlı olarak 400'den 750 nm kadar dalga boyları aralığında katı hal emisyonuna sahip olan ışın yayma özellikli oldukları gözlemlenmiştir. Katı hal foto ışıltama ile hem kimyasal hem de kristal yapılar arasındaki ilişki tartışılmıştır [76].

Jie He ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada ışık duyarlı polimer miselleri sentezlenmiştir. Kumarinin fotodimerleşmesine dayalı nano ve mikrojeller, kumarin birimi taşıyan amfifilik ya da çift hidrofilik grup taşıyan blok kopolimerler (BCPs) ile hazırlanmıştır. Nano ve mikrometre büyüklüğünde hidrojel parçacıkların boyutunu değiştirmek mümkün olduğu sonucuna varılmıştır [77].

Yu ve arkadaşları tarafından 2010 yılında, iki yeni kumarin türeviden olan 7-(dietilamino)-3-(piridin-2-il) kumarin (DAPC) ve 3-(piridin-2-il) benzokumarin (PBC) ¹HNMR, FT-IR ve UV-vis absorpsiyon spektroskopik analizleri ile karakterize edilmiş ve sentezlenmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bunların yapılarını X-Ray kristallografi single (tekli) kristal analizi ile belirlenmiştir. Diklorometan çözeltilerindeki bileşiklerin floresans özellikleri gözlemlenmiştir. DAPC bileşiği yüksek floresans kuantum kazanımı (0.84) gösterdiği ve UV ışık uyarımı altında güçlü mavi emisyonu yaptığı sonucuna varılmıştır. Bileşiklerin LUMO ve HOMO enerji seviyeleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve zaman-bağımlı yoğunluk fonksiyonel teori (TD-GFT) ile B3LYP/G-31G/d seviyesinde hesaplamalar yapılmıştır [7].

Dragojevic ve arkadaşları tarafından 2011 yılında, bazı kumarin dimerlerinin beş sınıfının sulu çözeltideki kararlılığı çeşitli pH değerlerinde HPLC-MS/MS ile çalışmalar yapılmıştır. Kimyasal yapı ile kararlılık ilişkisi bu çalışmada tartışılmıştır. C-atomuna köprü olan α -karbon üzerinde güçlü elektron salınım grupları (EWGs) ile dimerik bileşikler tüm pH değerlerinde kararlı davranırken bazı türevleri aromatik halkadaki substituentlerin türüne göre farklı oranlarda Retro-Michael katılmasına uğradıkları gözlemlendiği kaydedilmiştir. Kararlı izomerlerin veya oksidasyon ürünlerinin bazı örnek oluşumu gözlemlenmiştir [78].

Barış Kiskan ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada yapısında hem benzoksazin hemde kumarin halkası içeren 4-metil-9-p-toli-9, 10-dihidro-kromeno

(8,7-e)(1,3)oksazin- 2(8H)-one monomeri sentezlenmiştir. Bu monomer 300 nm dolaylarında siklo katılma reaksiyonu ile dimerleştiği kaydedilmiştir. Fotodimerleşme reaksiyonu UV ve ^1H -NMR spektroskopisiyle araştırılmıştır[79].

Danko ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, kumarin dietilamino-kumarin, piperidin amin, N-oksi ve N-alkoksi türevlerine dayalı yeni fonksiyonel boyaların spektral özelliklerini sisloheksan, metanol dietilen glikol, asetonitril ve kloroform çözücülerinde ve polistiren, poli(metil metakrilat) ve poli(vinil klorür) polimer matrislerinde karşılaştırmalar yapılmıştır. 295 nm civarında en uzun dalga boyu bandında uyarılan türevlerin floresansı kumarin bazlı boyalar için çok düşük iken 420 nm’de uyarılan 7-dietilamino 3-karboksi kumarin boyalarının floresansı karşılaştırılabilir şartlarda antrasen’inki kadar yoğun olduğunu gözlemlenmiştir. Singlet seviyede molekül içi su verme çözücülere göre polimer matrislerde daha verimli olduğu belirtilmiştir. 7-dietilamino–3-karboksi kumarin florofarların spektral özelliklerinin ortamın polaritesine ve viskozitesine bağlı oldukları görülmüştür. En yüksek ürün miktar oran değeri polistiren ve poli(vinil klorür)’de 7-dietilamino–3-karboksi kumarin boyaları için gözlemlendi. Floresans yoğunluğu kloroform veya poli(vinil klorür) matrislerinde daha yüksek olmasına rağmen molekül içi su verme verimliliği nitroksit ile florofor verilen sikloheksan ve polistiren gibi düşük polarite ortamında daha yüksek olduğu kaydedilmiştir [80].

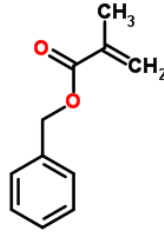
Parvez ve arkadaşları tarafında 2010 yılında yapılan bir çalışmada, aromatik aldehytleri, kumarin ve amonyak belirtileri (prekursorleri) Betti’s yoğunlaştırma reaksiyonu ile yeni substituentli kumarin türevlerini uygun reaksiyon koşullarında başarılı bir şekilde hazırlandığı anlatılmıştır. Sentezlenen tüm moleküllerin IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometre ve deney verilerine dayalı olarak karakterize edilmiştir. Hem Gam pozitif hem de Gam negatif bakterilerle etkileşim yapabilen yapıları, teorikte anti-bakteriyal farmakofora dayalı bazı kumarin türevlerinin moleküler özelliklerinin anlaşılması ve tasarlanması hakkında bilgi verilmiştir [72].

Li ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, doğal kumarin boyalarının bir serisini tasarlayıp sentezlenmiştir. Bu boyaların yapılarını IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, MS ve tekli kristal X-Ray difraksiyonu ile karekaterize edilmiştir. 3-(2-Benzoilhidrazonotri floretoil)-7-(N-N-dietilamino) kumarinin seçici bir şekilde sulu çözeltideki Cu^{+2} ve Ni^{+2} ’leri fark edilmiştir. Kumarin türevinin içine Cu^{+2} ve Ni^{+2} ’yi eklendiği ve floresans yoğunluğunun azalışı ile emisyon bandının maviye dönüştüğü anında, absorpsiyon bandının mavi bir değişimini veya batokromatik değişimi

gözlemlenmiştir. Cu^{+2} 'nin eklenmesi anında kumarin türevinin çözelti rengi turuncudan kırmızıya doğru değiştiği belirtilmiştir. Sonuç olarak da kumarin türevi Cu^{+2} ve Ni^{+2} 'nin bir optik kimyasal sensör olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [81].

1.8. Benzil Metakrilat ve İlgili Çalışmalar

Aromatik çekirdekleri alkillatlanan ve klorlanan benzil metakrilat ve türevleri yaygın bir şekilde kullanım alanı olan metakrilat monomerleridir. Monomerleri mükemmel yapışma, esneklik ve yüksek reaktivite indeksi sunmaktadır. Yapıştırıcılarda, kaplamalarda, lenslerde, diğ kompozitlerinde ve mürekkeplerde kullanım performansı oldukça yüksektir [82].



Şekil 1.15. Benzil metakrilat yapısı (Kaynak: 82).

Zhang ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada, BnMA/stiren rasgele kopolimerleri NMP aracılığıyla 90 °C'de sentezlenmiştir. Reaktivite oranları ($r_{\text{BnMA}}=0.86+0.36$, $r_{\text{stiren}}=0.27+0.14$) geleneksel radikal polimerizasyon yöntemiyle bildirilenlerle karşılaştırılmıştır. Dönüşme ile artan lineer $M_n \sim 50$ kadar dönüşme gözlemlenmiş ve tüm kopolimerler $M_w/M_n=1.2-1.4$ düşüğe sahip olduğu belirtilmiştir. (kp) (K) (kp)=ortalama yayılma hız sabiti ve (K)= ortalama dengeleme sabiti) $f_{\text{BnMA},0}$ artması ile katlanarak arttığı gözlemlenmiştir. $f_{\text{BnMA},0} < \% 80$ mol ile yapılan BzMA/stiren kopolimerleri ile başlatılan 110°C'deki stirenli zincir büyümeleri çok yaşayan karakterli (radikal) iken GPC ve ^{31}PNM sonuçlarına dayalı $f_{\text{BnMA},0} > \%90$ mol'lü makrobaşlatıcılar yaşayan karakterli olmadığı belirtilmiştir [83].

Manirasu ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada, ilk kez silikon yonga plakası üzerinde çok yüksek kalınlıktaki (>300nm) poli(benzil metakrilat)[P(BnMA)] modelinin fırça tipi sentezi gösterildi. Ayrıca P(BNMA) fırçası çevre ısısı ATRP kullanılarak silika nanopartiküllerin yüzeyinden kovalent olarak kancalı başlatıcı mono tabakadan sentezlenmiştir. Yüzey kancalı P(BnMA)-Br makrobaşlatıcıdan blok polimerizasyon ve kinetik çalışmaların varlığı, polimerizasyonun doğası içinde kontrol edildiğini göstergesi olarak ifade edilmiştir [84].

Demirelli ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan bir çalışmada, benzil metakrilatın (BMA) ve etil metakrilatın (EMA) kopolimerizasyonu ve homopolimerizasyonu, atom transfer radikal polimerizasyonu metodu (ATRP) ile 90 °C’de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, BMA’nın ATRP’si 80, 100 ve 110 °C’de gerçekleştirilmiştir. Ortalama moleküler ağırlık sayısı ve poli dispersiteler sıcaklık ile düştüğü, BMA birimleri kopolimer sistemi içinde arttığı zaman M_n değerleri ve poli dispersiteler ($1.63 < M_w/M_n < 1.13$) azaldığı gözlemlenmiştir. Homopolimerler ve poli(BMA-ko-EMA) FTIR, 1H ve ^{13}C NMR ve GPC teknikleri ile karakterize edilmiştir. Atom transfer radikal kopolimerizasyon sistemi için monomer reaktivlik oranları r_1 : 0.812, r_2 : 1.162 (r_1 BMA’nın monomer reaktivlik oranıdır) olarak Kelen-Tüdös denklemi kullanılarak elde edilmiştir. Sonuç kopolimerlerinin başlangıç ayrışma sıcaklıkları, kopolimerin sıcaklık dayanımının BMA birimlerinin azalımı ile geliştiğini gösteren BMA’nın artan bir mol kesri ile azaldığı belirtilmiştir. ATRP metodu vasıtasıyla elde edilen Poli(BMA) ve poli(EMA) blendleri, bir diklor metan çözeltisinden kalıba dökülen filmler ile hazırlanmıştır. DSC ve TGA ile karakterize edilmiştir. Ölçümler, sentezlenen bu kopolimer ile karşılaştırılmıştır [9].

Munirasu ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada, benzil metakrilatın atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) sekonder polimer olarak stirenden yararlanılarak blok kopolimer sentezlemek için kullanılmıştır. AB diblok, BAB simetrik ve asimetrik triblok ve ABABA pentablok kopolimerleri gibi çeşitli blok polimerler, tekli blok polimerizasyonların yani BnMA’nın ortam sıcaklığında sentezlenmiştir. Blok kopolimerizasyonu, halojen değişim tekniği yöntemi ile ilave monomerlerin dizilişine bakmaksızın kontrollü bir tutum içerisinde uygulanabilirliğini göstermiştir. Reaksiyon koşullarını kullanılması, tekli blok (burada BnMA)’ın kompozisyonu 1’den 100’e kadar değişebilmektedir. Stiren ve benzil metakrilat içeren çok bloklü kopolimerlerde, P(BnMA) makro başlatıcıya göre PS makro başlatıcıdan başlamanın daha iyi olduğunu daha önce kanıtlanmıştır. Sentezlenen polimerler nispeten sınırlı çözülmemektedir (<1.5). BnMA’nın ATRP’si PS makro başlatıcının uygun moleküler ağırlıkları ile sınırlandırılmıştır. Ek olarak, BnMA- metil metakrilat (MMA)’nın blok kopolimerinin, her ikisi içinde aynı ortam sıcaklığında sentezi hakkında bir ön bilgi göstermektedir. Daha sonra Pd/C-H₂ kullanılarak benzil gruplarının uzaklaştırılması metakrilat asit (MMA)- metil metakrilat (MAA-MMA) amfifilik blok kopolimer olarak sonuçlanmaktadır. GPC, IR ve NMR sentezlenen polimerlerin karakterize edilmesi için kullanılmıştır [85].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

- ❖ Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ❖ ^1H -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektrometresi
- ❖ IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
- ❖ Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- ❖ Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- ❖ Polimerlerin ortalama moleköl ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- ❖ Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- ❖ Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- ❖ Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (silikon) ve termostat
- ❖ Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri
- ❖ Fotodimerleşme için Isolde marka Cleo performans 40W-R UV lambası

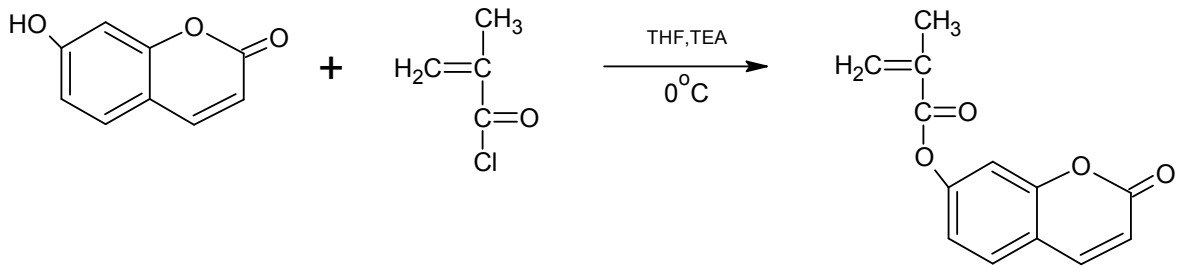
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- ❖ **Kurutucular:** Magnezyum sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2), metalik sodyum
- ❖ **Durdurucu:** Hidrokinon
- ❖ **Başlatıcı:** Radikalik polimerizasyon için AIBN (kloroformda çözülüp metil alkolde kristallendirildi)
- ❖ **Monomerler:** Klormetilstiren, metilmetakrilat, (bütün monomerler Merck olup %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanıldı)
- ❖ **Reaktifler:** Benzil alkol, klorasetilklorür, metakriloil klorür ve 7-hidroksi kumarin
- ❖ **Çözücüler:** 1,4-dioksan, toluen, aseton, etil alkol, karbon sülfür, kloroform, diklorometan, dietileter, tetrahidrofuran ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- ❖ **Çöktürücüler:** Etil alkol, metil alkol ve n- hekzan
- ❖ **Katalist sistem:** CuBr ve 2,2'- bipiridin
- ❖ **İnert gaz:** Argon gazı

2.3. 2-Okso – 2H- kromen – 7-il-Metakrilat (KMA) Monomerinin Sentezi

250 mL'lik üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 3 g (0.018 mol) 7-hidroksi kumarin konularak 80 mL THF'de oda sıcaklığında karıştırılarak çözüldü. Oluşan çözelti 0°C'deki buz-su banyosuna alınarak çözelti ortamına 2.6 mL (0.018 mol) TEA konuldu. Reaksiyon balonuna bir damlatma hunisi yardımıyla 1.8 mL (0.018 mol) metakrilil klorür damla damla ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 4 saat daha devam ettirildi. Çöken tuz süzülerek ayrıldı ve THF çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün CH_2Cl_2 çözücüsüne alınarak %5'lik NaOH çözeltisi ile daha sonra su ile yıkanarak 12 saat susuz MgSO_4 üzerinde kurutuldu.

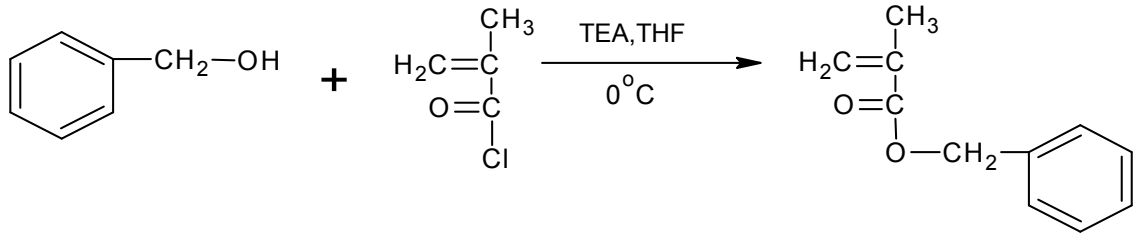
Çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün vakumlu etüvde 40°C'de 24 saat kurutuldu. Ürünün yapısı FT-IR, ^1H -NMR ve DTA teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 2.1. KMA'nın sentez reaksiyonu

2.4. Benzil Metakrilat (BMA) Monomerinin Sentezi

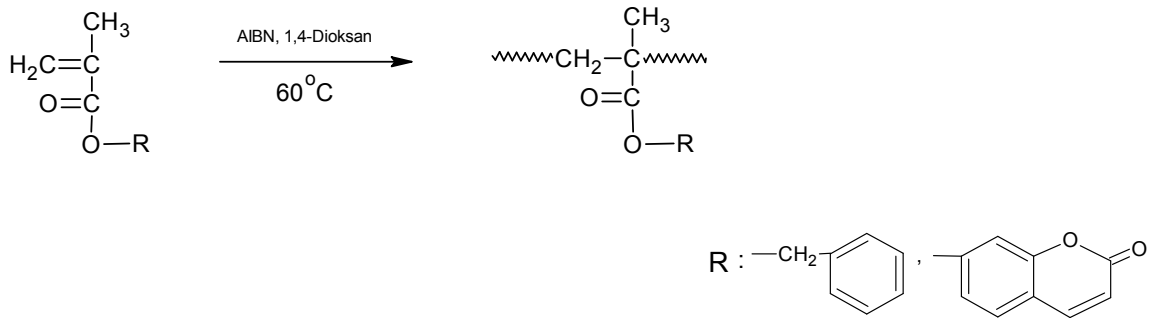
250 mL'lik üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 3 g (0.027 mol) benzil alkol, 100 mL THF ve 3.75 mL (0.027 mol) TEA konularak karışım 0 °C'de buz-su banyosuna alındı. Reaksiyon balonuna bir damlatma hunisi yardımıyla 2.6 mL (0.027 mol) metakrilil klorür damla damla ilave edildi. Daha sonra reaksiyon, oda sıcaklığında 3–4 saat daha devam ettirildi. Ürünün tuzdan ayrılması, yıkanması ve suyun kurutulması işlemleri Deney 2.1.'deki gibi yapıldı. Elde edilen sıvı ürün vakumda damıtıldı (2 mmHg da 92 °C'de temiz monomer fraksiyonu alındı) ürünün yapısı FT-IR, ^1H -NMR teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 2.2. BMA'nın sentez reaksiyonu

2.5. Monomerlerin Serbest Radikal Polimerizasyonu

1 g (0.0057 mol) BMA ve 2 g (0.0087 mol) KMA monomerleri iki ayrı polimerizasyon tüpüne konuldu. Polimerizasyon tüplerine her bir monomerin ağırlıkça iki katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü, monomerin ağırlıkça % 0.1'i kadar AIBN başlatıcısı ilave edilerek çözüldü. Hazırlanan çözeltilere 10 dakika Argon gazı gönderildi. 60 °C'ye ayarlı yağ banyosunda polimerleştirildi. Oluşan polimerler diklormetan ile çözülüp etanolde çöktürüldü. Safılaştırma amacıyla çöktürme işlemi iki defa tekrarlandı. Elde edilen polimer 40 °C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Polimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DTA teknikleri ile karakterize edildi.

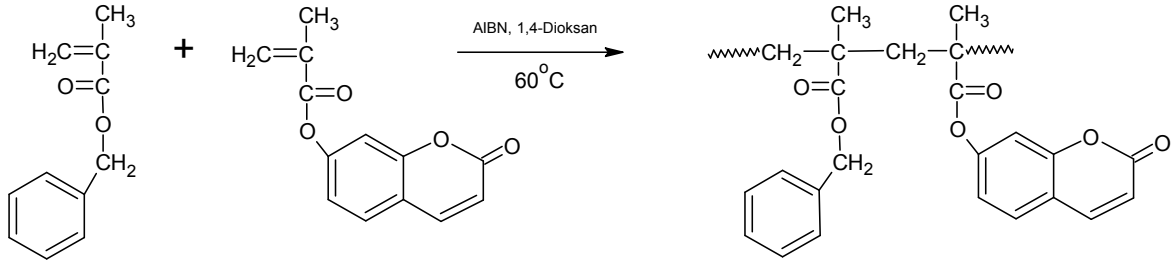


Şekil 2.3. P(KMA) ve P(BMA)'ın sentez reaksiyonları

2.6. Poli(Kumarin Metakrilat-ko-Benzil Metakrilat %24, 40, 58, 65, 76, 85), P(KMA-ko-BMA%24, 40, 58, 65, 76, 85) Kopolimerlerinin Sentezi

Bir seri kopolimer hazırlamak için etiketlenmiş 6 polimerizasyon tüpünün her birine monomerlerin toplam mol sayıları $n_T = 0.01$ mol olacak şekilde farklı oranlarda BMA ve KMA monomerleri konuldu. Ortama 1,4-dioksan çözücüsü ilave edilerek monomerlerin çözünmesi sağlandı ve başlatıcı olarak AIBN ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 10 dk süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 60 °C'ye ayarlı yağ banyosunda 17 saat

süreyle polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Oluşan polimerler diklormetanda çözülerek etanolde çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla çöktürme işlemi iki defa tekrarlandı. Elde edilen polimer 40°C’de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C NMR ve DTA teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimer karışım ve başlatıcı miktarları Tablo 2.1’de verildi.



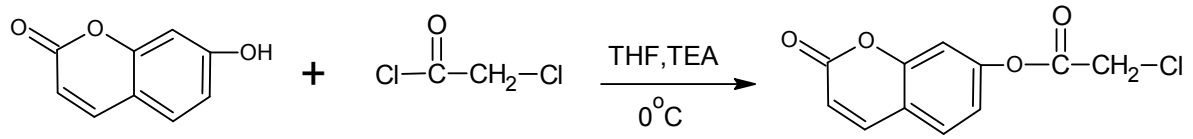
Şekil 2. 4. P(KMA-ko-BMA)’ın sentez reaksiyonu

Tablo 2.1. Poli (KMA-ko-BMA)’ların başlangıç monomer, başlatıcı ve çözücü bileşimleri

Örnek	KMA mol kesri	BMA mol kesri	KMA (g) 230 g/mol	BMA (g) 176 g/mol	AIBN (mg)	1,4-Dioksan (mL)
1	0.19	0.81	0.437	1.425	1.860	2
2	0.37	0.63	0.850	1.108	1.960	2
3	0.44	0.56	1.012	0.985	2.000	2.5
4	0.50	0.50	1.150	0.880	2.030	2.5
5	0.77	0.23	1.771	0.404	2.180	3
6	0.84	0.16	1.932	0.281	2.210	3

2.7. 2-Okso-2H- Kromen -7- Asetato Klorür (KAK)’ın Sentezi

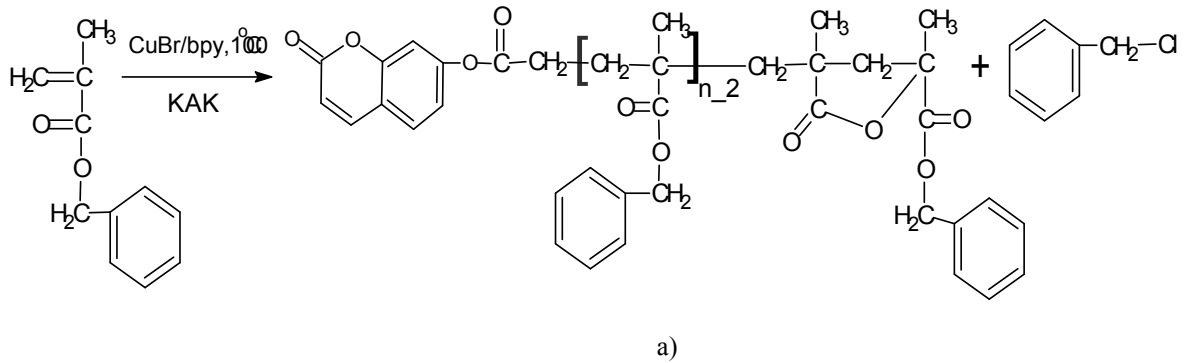
Esterleşme reaksiyonunu gerçekleştirmek amacıyla Şekil 2.3 ve 2.4’deki benzer işlemler yapıldı. Bu amaçla, üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 2 g (0.012 mol) 7-hidroksi kumarin konularak 60 mL THF’de oda sıcaklığında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Oluşan çözelti 0 °C’deki buz-su banyosuna alınarak çözelti ortamına 1.7 mL (0.012 mol) trietilamin (TEA) konuldu. Reaksiyon balonuna bir damlatma hunisi yardımıyla 1 mL (0.012 mol) klor asetil klorür damla damla ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 3–4 saat daha devam ettirildi. Çöken tuz süzülerek ayrıldı ve THF çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün CH₂Cl₂’de kristallendirildi ve vakumlu etüvde 40 °C’de 24 saat kurutuldu. Ürünün yapısı FT-IR ve ¹H-NMR teknikleri ile karakterize edildi.

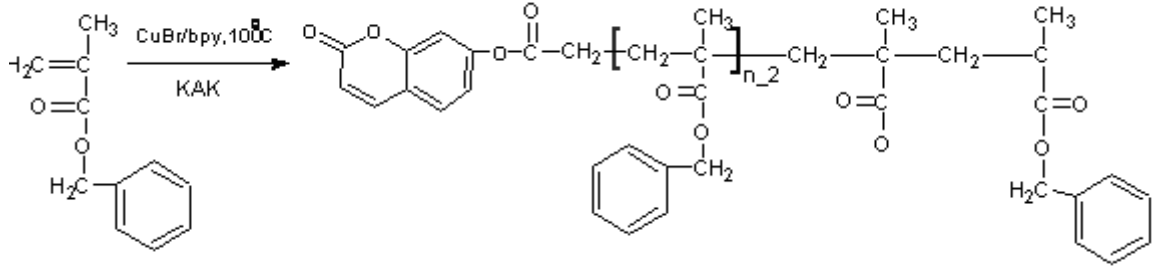


Şekil 2.5. 2-okso-2-H-Kromen -7- asetato klorür bileşiğinin sentezi

2.8. 2-okso-2H-kromen-7-Asetato Klorür (KAK) ile Benzil Metakrilat (BMA)'ın Homopolimerinin P(BMA) Sentezi

ATRP metodunun kullanıldığı bir polimerizasyon tüpüne, 1:1:2:100 oranlarında (molce) sırasıyla başlatıcı: CuBr: Bipiridin: monomer kullanıldı. Bir polimerizasyon tüpüne katalizör olarak CuBr (0.0082 g, 0.057 mmol) ve ligand olarak 2,2' bipiridin (0.017g, 0.114 mmol) konuldu ve karışım argon gazından geçirildi. KAK (0.014 g, 0.057 mmol) başlatıcı olarak ilave edildi ve karışıma BMA monomeri (1 g, 5.7 mmol) konuldu. Polimerizasyon tüpünden 10 dk süre ile Argon gazı geçirilerek ağzı kapatıldı ve önceden 100°C'ye ayarlı bir yağ banyosuna konuldu. Polimerleşme 72 saat devam ettirildi. Oluşan polimer diklormetan ile çözülüp 2-3 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren etanolde çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla çöktürme işlemi iki defa tekrarlandı. Elde edilen polimer önce oda sıcaklığında ardından 40°C'de vakumlu etüvde 24 saat süreyle kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DTA teknikleri ile karakterize edildi.



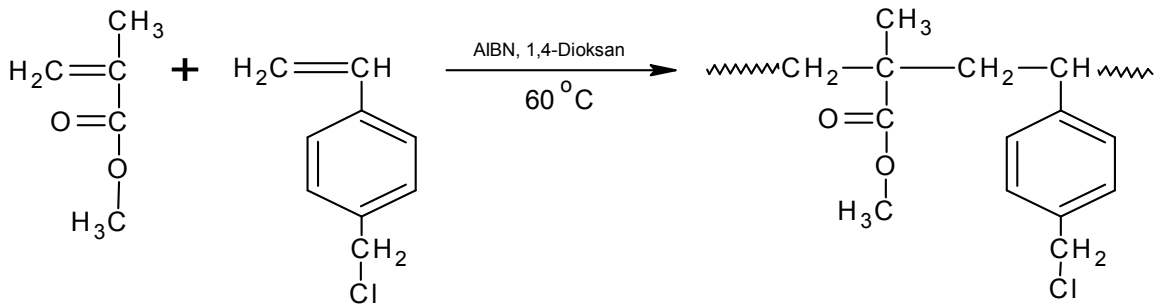


b)

Şekil 2.6. P((KAK)-g-BMA)'ın sentez reaksiyonu a) klor uçlu sonlanma b) lakton uçlu sonlanma

2.9. Poli(Metil metakrilat–ko-klormetilstiren%9), P(MMA-ko-KMS%9)'in Sentezi

50 mL'lik bir polimerizasyon tüpüne 5.82 g (0.058 mol) metil metakrilat ve 0.27 g (0.0018 mol) klormetilstiren monomerleri konuldu. Ardından 6 mL 1–4 dioksan çözücüsü ve 0.012 g AIBN başlatıcısı ilave edilerek hazırlanan çözelti 10 dk Ar gazından geçirildi. Monomer 60 °C'ye ayarlı yağ banyosunda 15 saat süreyle polimerleştirildi. Oluşan polimer diklormetanda seyreltilerek etanolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Elde edilen polimer önce oda sıcaklığında sonra 40°C'd e vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerin bileşimi ¹H-NMR ile belirlendi.

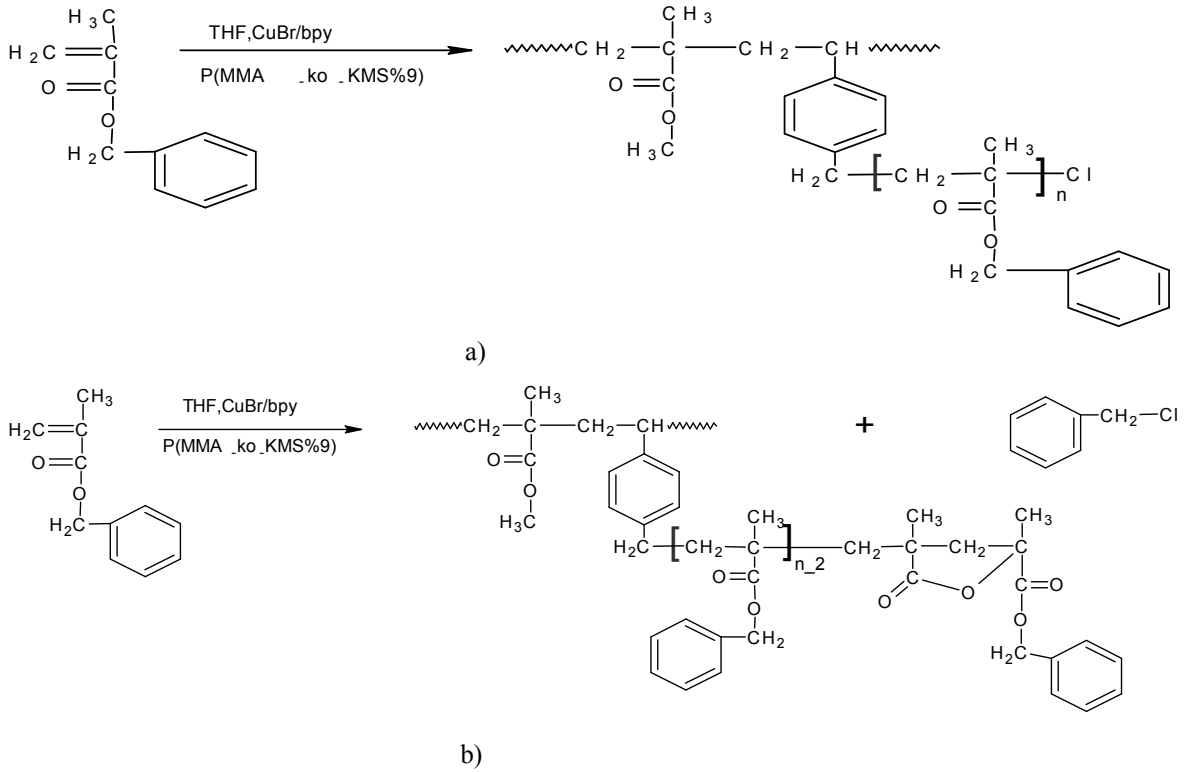


Şekil 2.7. P(MMA-ko-KMS %9) Makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu

2.10. Poli[(Metil metakrilat –ko–Klormetil Stiren%9)-g- Benzil Metakrilat], P [(MMA-ko-KMS %9)-g-BMA]'ın Sentezi

Bir seri graft kopolimer hazırlamak amacıyla etiketlenmiş 3 adet polimerizasyon tüpünün her birine katalizör olarak CuBr (0.0085 g, 0.060 mmol) ve ligand olarak 2,2'-bipiridin (0.0185 g, 0.12 mmol) konuldu ve Argon gazı ile etkileştirilerek kompleks oluşması sağlandı. Makrobaşılatıcı olarak 0.1 g P(MMA-ko-KMS %9) kopolimeri (0.060 mmol – CH₂Cl birimi içeren) 0.5 mL THF'de çözünerek kompleks üzerine ilave edildi. Son olarak karışıma BMA monomeri (1.056 g, 6 mmol) ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 10 dk süre ile Argon gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 100 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu. Tüpler yağ banyosundan 48, 72 ve 96 saat sonra çıkarıldı. Oluşan polimerler diklormetan ile çözülüp 2–3 damla seyreltik HCl çözeltisi içeren etanolde çöktürüldü. Saflaştırma amacıyla çöktürme işlemi iki defa tekrarlandı. Elde edilen polimerler 40 °C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu.

Kopolimerlerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve DSC teknikleri ile karakterize edildi.



Şekil 2.8. P[(MMA-ko-KMS %9)-g-BMA]'ın sentez reaksiyonu a)klor uçlu sonlanma b)lakton uçlu sonlanma

2.11. P(KMA) ile P(BMA)'ın Blendlerinin Hazırlanması

P(KMA) ile P(BMA)'ın karışabilirliklerini incelemek için homopolimerlerin karışımları Tablo 2.2'de verilen oranlarda hazırlandı. Blendler hazırlanırken tartılan polimerler bir behere alınarak diklorometan çözücüsünde çözüldü ve magnetik karıştırıcı ile bir süre karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldıktan sonra blendler 40 °C'lik etüvde vakum altında 24 saat kurutuldu. Blendler DTA tekniği ile karakterize edildi.

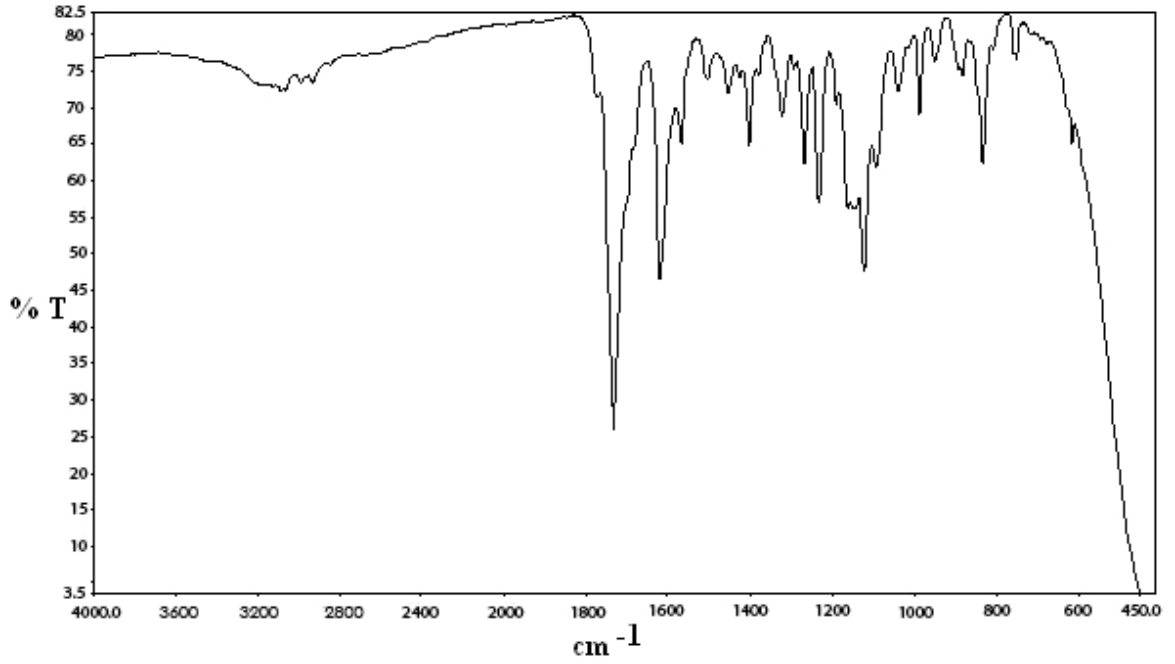
Tablo 2.2. P(KMA) ve P(BMA) blendlerinin bileşenlerinin % mol fraksiyonları

Örnek No	P(KMA)'ın % bileşimi (molce)	P(BMA)'ın % bileşimi (molce)
1	76	24
2	60	40
3	35	65
4	15	85

3. BULGULAR

3.1. 2-Okso -2H-kromen-7-il Metakrilat (KMA)'ın Karakterizasyonu

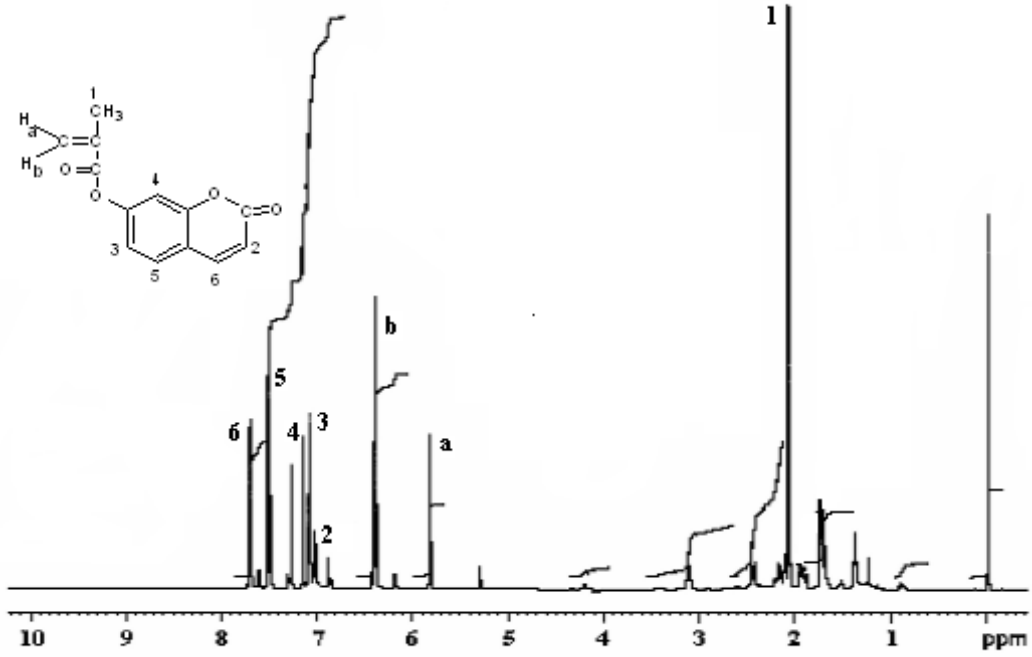
KMA'nın IR spektrumu Şekil 3.1 ve değerlendirmesi Tablo 3.1'de; $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.2 ve değerlendirmesi Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.1. KMA'nın IR Spektrumu

Tablo 3.1. KMA'nın IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3020–3100	Aromatik C–H gerilme
2850–3010	Alifatik C–H gerilme
1732	—OC=O gerilme
1620–1566	C=C çift bağ gerilme
1300–1454	Alifatik C–H eğilme



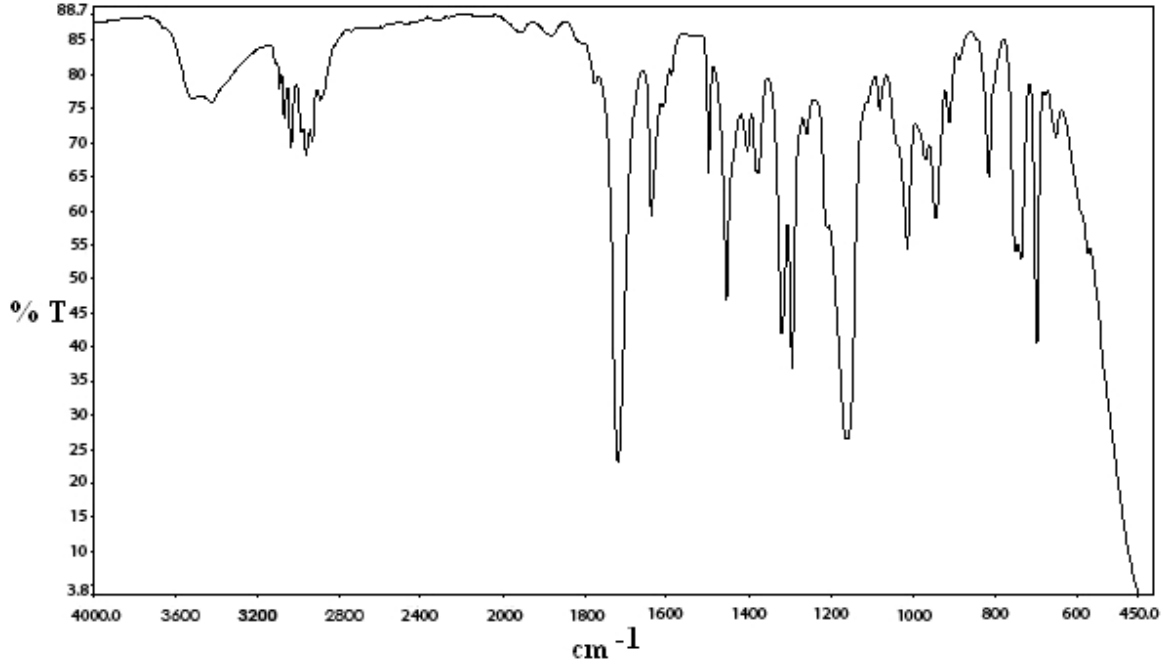
Şekil 3.2. KMA'ın ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.2. KMA'ın ¹H-NMR Spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
KMA	7.07- 7.71	Aromatik halka protonları
	6.41	—CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
	5.81	—CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
	2.06	—CH ₃ protonları

3.2. BMA'nın Karakterizasyonu

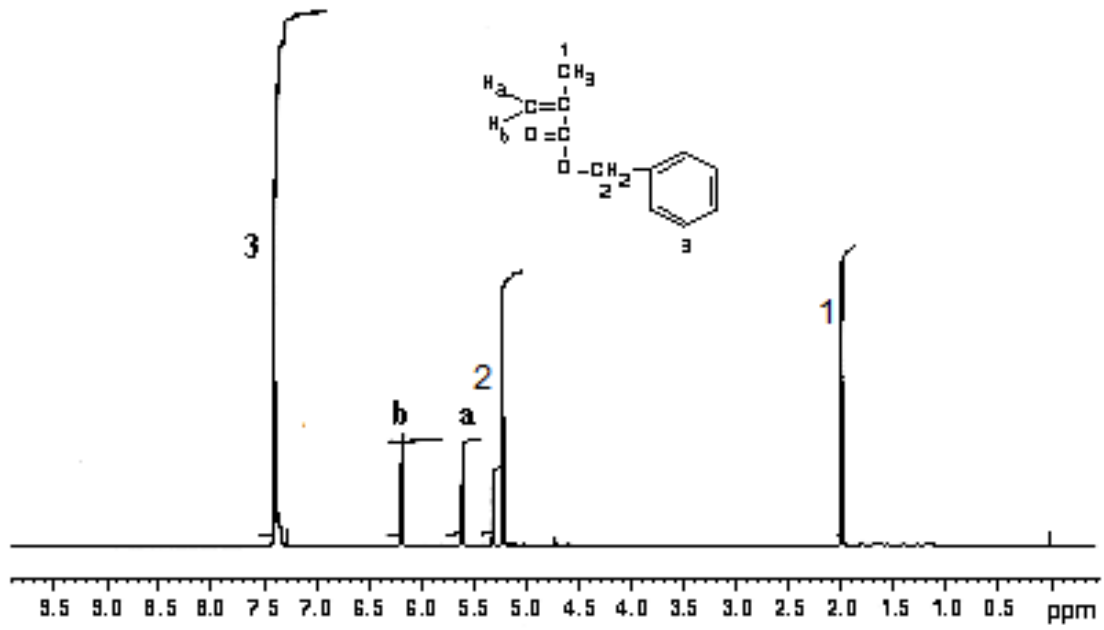
BMA'nın IR spektrumu Şekil 3.3 ve değerlendirmesi Tablo 3.3'de, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.4 ve değerlendirmesi Tablo 3.4'da verildi.



Şekil 3.3. BMA'nın IR Spektrumu

Tablo 3.3. BMA'nın IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3008–3100	Aromatik C–H gerilme
2880–3000	Alifatik C–H gerilme
1718	—OC=O gerilme
1605	Aromatik C=C çift bağ gerilme
1319–1454	Alifatik C–H eğilme



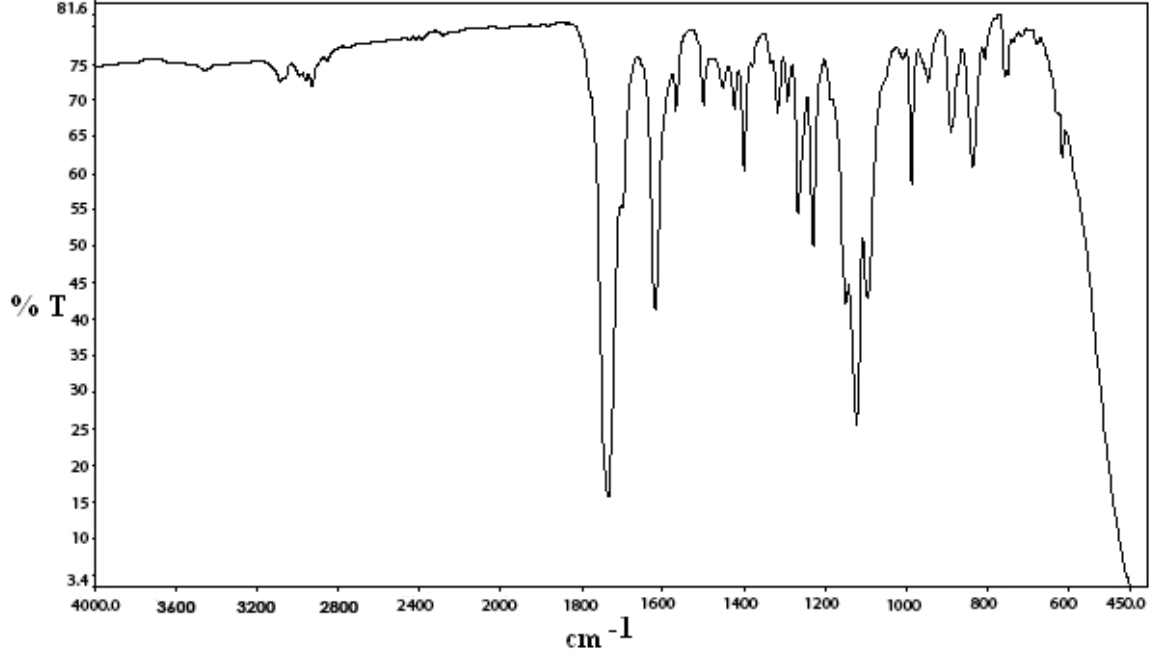
Şekil 3.4. BMA'nın ¹H-NMR spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.4. BMA'nın ¹H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
BMA	7.20–7.40	Aromatik halka protonları
	6.18	–CH ₂ =C protonları (C=O'ya göre cis hidrojen)
	5.60	–CH ₂ =C protonu (C=O'ya göre trans hidrojen)
	5.21–5.31	—O–CH ₂ protonları
	1.99	—CH ₃ protonları

3.3. P(KMA)'ın Karakterizasyonu

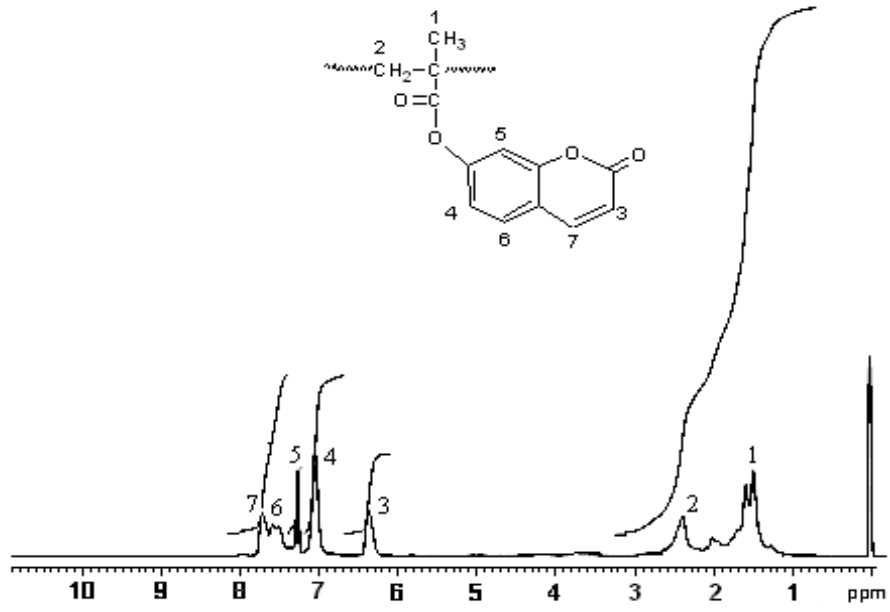
P(KMA)'ın IR spektrumu Şekil 3.5 ve değerlendirmesi Tablo 3.5'da; $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.6 ve değerlendirmesi Tablo 3.6'da verildi.



Şekil 3.5. P(KMA)'ın IR Spektrumu

Tablo 3.5. P(KMA)'ın IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3020–3100	Aromatik C-H gerilme
2800–3000	Alifatik C-H gerilme
1734	—OC=O gerilme
1605	C=C çift bağ gerilme (aromatik halkadaki)
1300–1451	Alifatik C-H eğilme



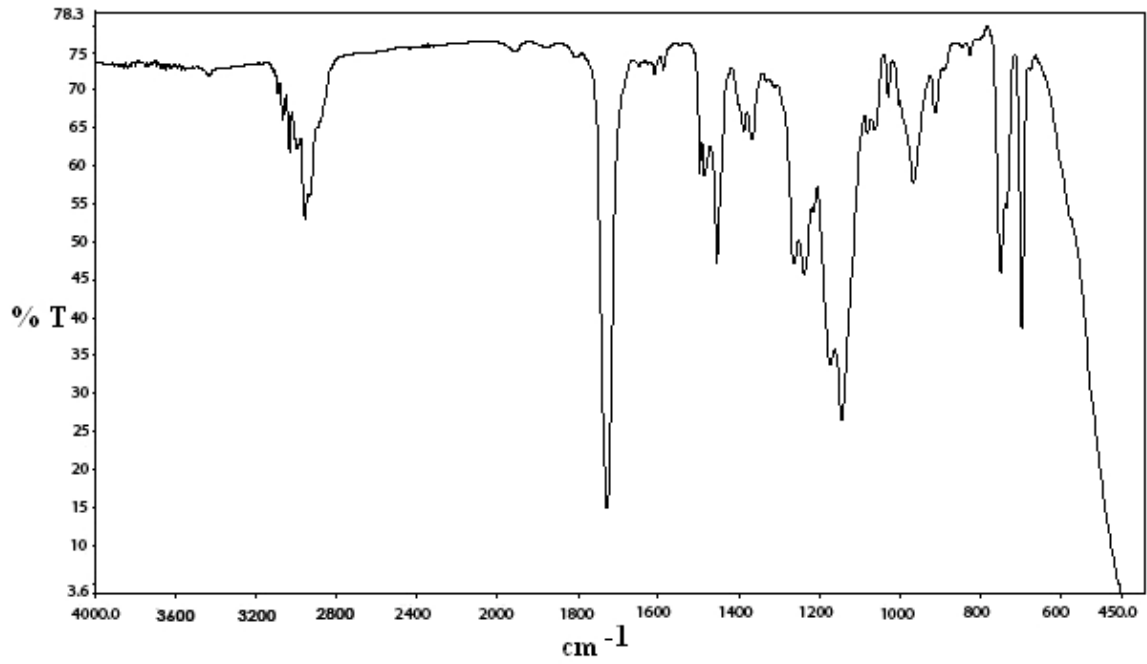
Şekil 3. 6. P(KMA)'ın ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.6. P(KMA)'ın ¹H-NMR Spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(KMA)	6.37–7.72	Aromatik halka protonları
	2.38	Ana zincirdeki –CH ₂ protonları
	1.26–1.48	Ana zincirdeki –CH ₃ protonları

3.4. P(BMA)'ın Karakterizasyonu

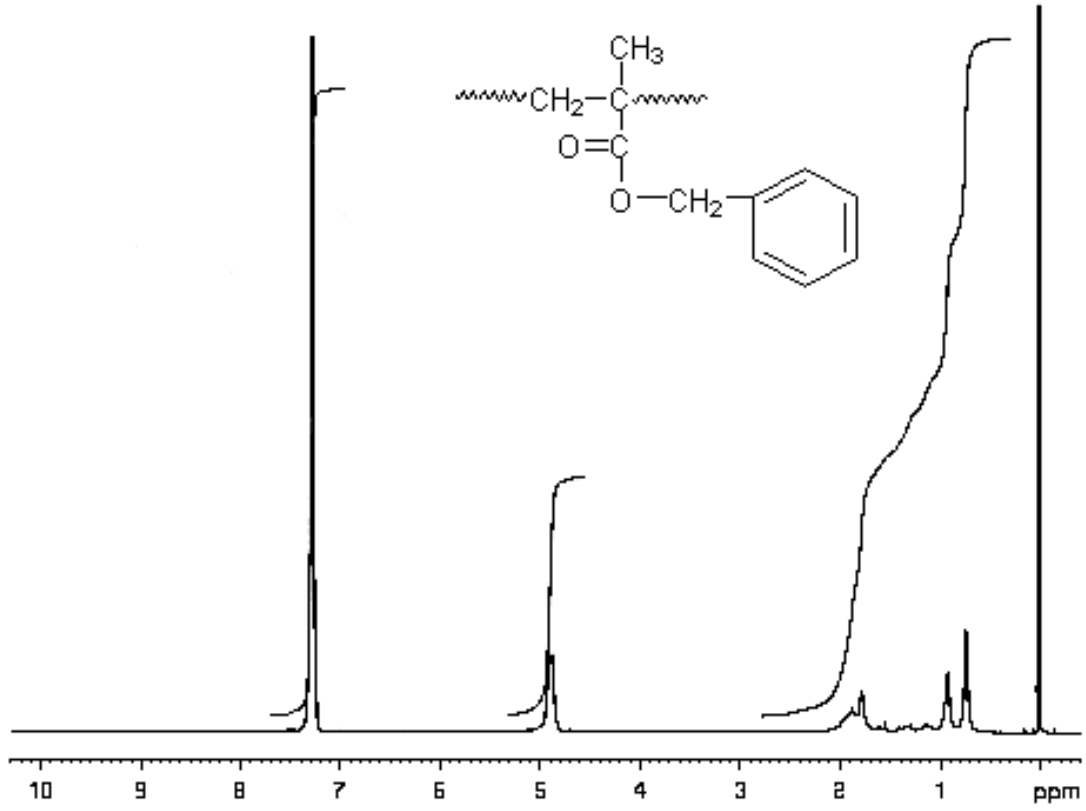
P(BMA) polimerinin IR spektrumu Şekil 3.7 ve değerlendirmesi Tablo 3.7'de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.8 ve değerlendirmesi Tablo 3.8'de verildi.



Şekil 3.7. P(BMA)'ın IR Spektrumu

Tablo 3.7. P(BMA)'ın IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000–3100	Aromatik C–H gerilme titreşimi
2840–3000	Alifatik C–H gerilme titreşimi
1728	—OC=O gerilme titreşimi
1608–1576	C=C çift bağ gerilme titreşimi
1497	Aromatik C–H eğilme titreşimi



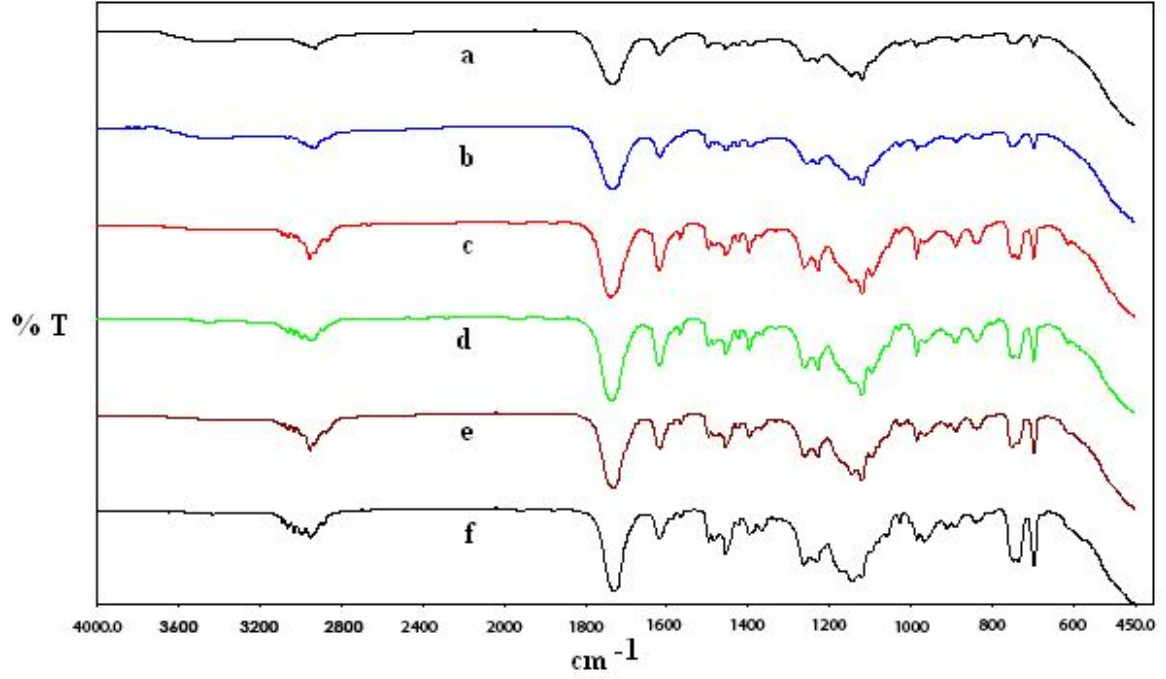
Şekil 3.8. P(BMA)'ın ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.8. P(BMA)'ın ¹H-NMR Spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(BMA)	7.26– 7.28	Aromatik halka protonları
	4.90	—O—CH ₂ protonları
	1.53–1.56	Ana zincirdeki —CH ₂ protonları
	1.18	Ana zincirdeki —CH ₃ protonları

3.5. P(KMA-ko-BMA %24, 40, 58, 65, 76, 85) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

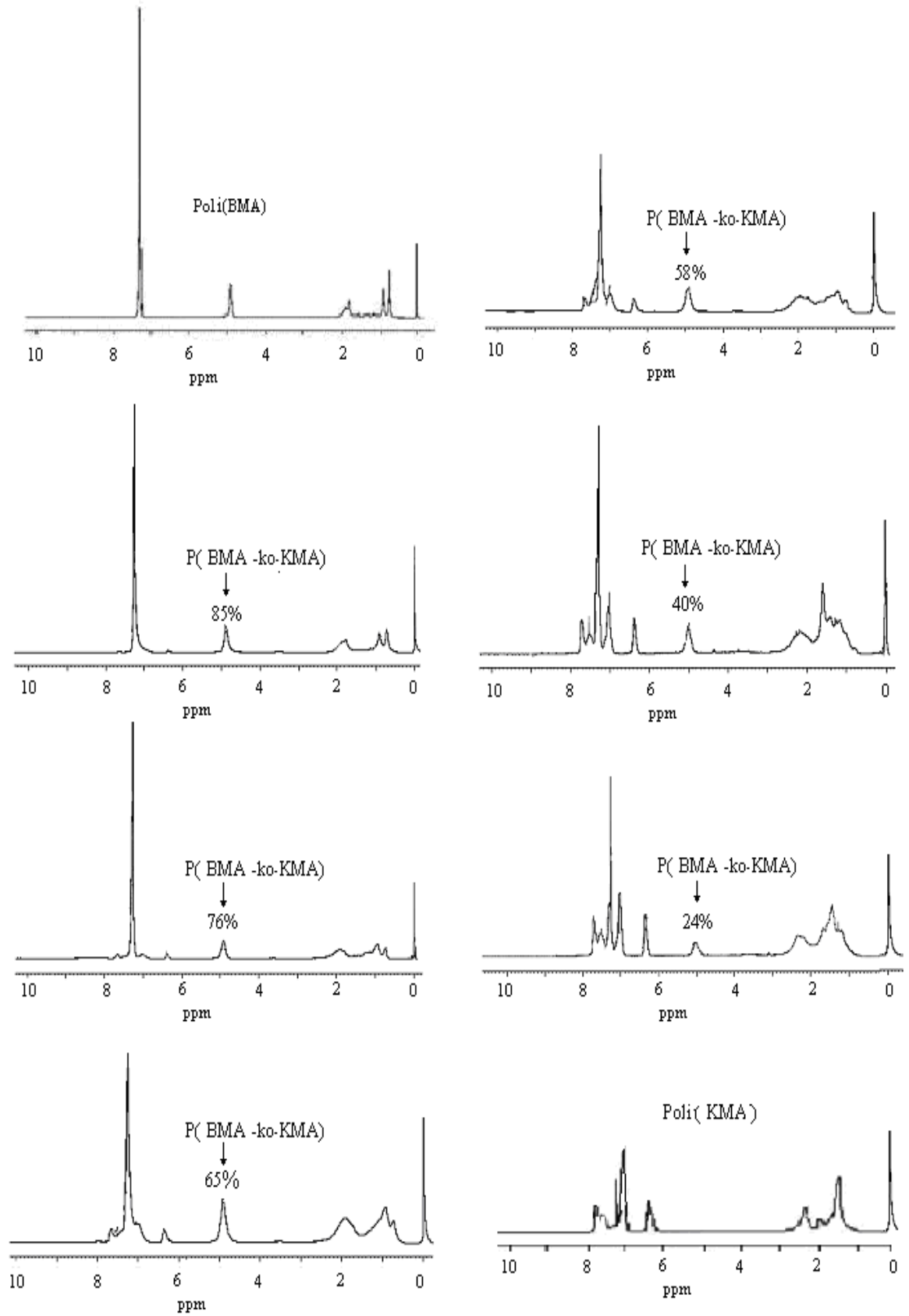
Kopolimerlerinin IR spektrumu Şekil 3.9 ve değerlendirmesi Tablo 3.9’de; ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.10 ve değerlendirmesi Tablo 3.10’de; ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.11 ve değerlendirmesi Tablo 3.11’de verildi.



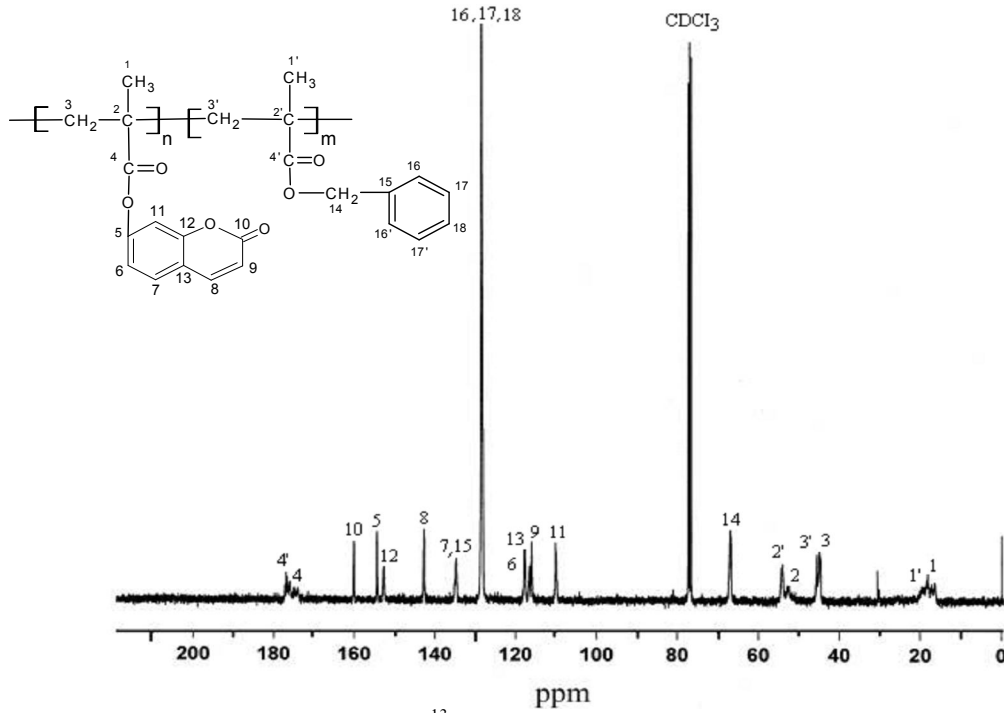
Şekil 3.9. Kopolimerlerin IR Spektrumu a)P(KMA-ko-BMA%24) b)P(KMA-ko-BMA%40) c)P(KMA-ko-BMA%58) d)P(KMA-ko-BMA%65) e)P(KMA-ko-BMA%76) f) P(KMA-ko-BMA%85)

Tablo 3.9. Kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3000–3100	Aromatik C-H gerilme
2820–3000	Alifatik C-H gerilme
1729–1737	—OC=O gerilme
1617–1556	C=C çift bağ gerilme
1300–1450	Alifatik C-H eğilme



Şekil 3.10. $\text{P}(\text{KMA-ko-BMA } \%24, 40, 58, 65, 76, 85)$ 'in ^1H -NMR Spektrumu (D-kloroform)



Şekil 3.11. P(KMA-ko-BMA%58)'in ^{13}C -NMR NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.10. Kopolimerlerin ^1H -NMR Spektrumu değerlendirmesi

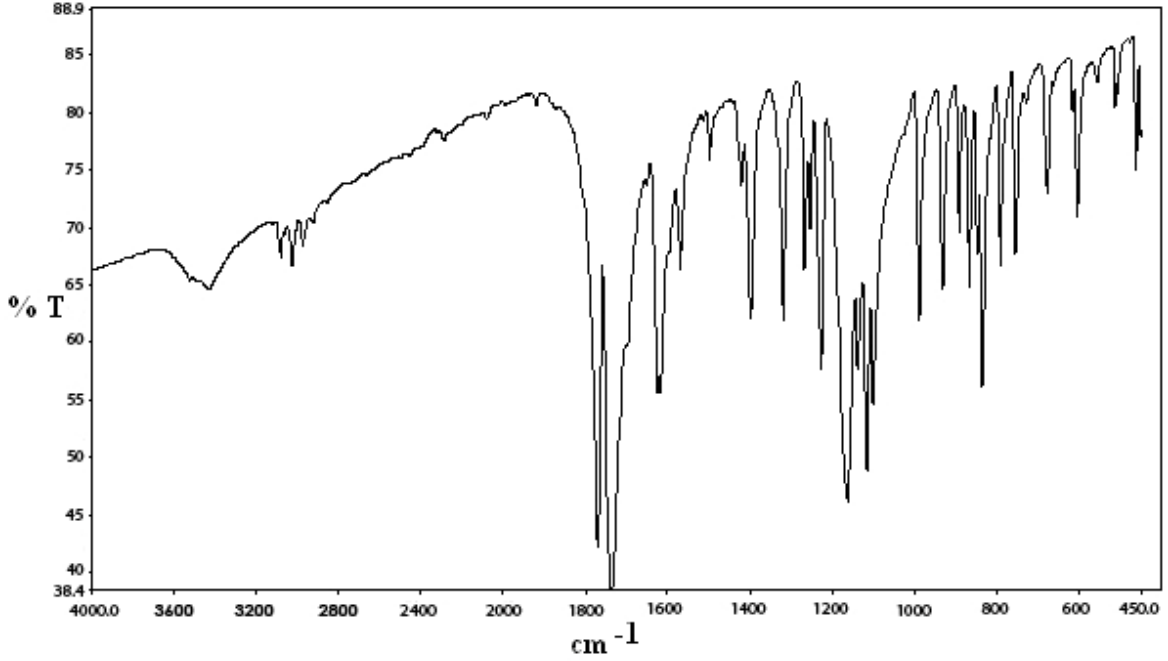
Polimer (^1H -NMR)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(KMA-ko-BMA)	6.36–7.66	Aromatik halka protonları
	4.90	BMA birimlerindeki $\text{O}-\text{CH}_2$ protonları
	1.50–1.90	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ protonları
	0.72–1.16	Ana zincirdeki $-\text{CH}_3$ protonları

Tablo 3.11. Kopolimerlerin ^{13}C -NMR Spektrumu değerlendirmesi

Polimer ^{13}C -NMR	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(KMA-ko-BMA)	177.80–174.30	Ester ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) karbonu
	160.81–110.30	Aromatik halka karbonları
	65.89	$\text{O}-\text{CH}_2$ karbonu
	77.11	CDCl_3
	43.92	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ karbonu
	30.96–18.22	Yandaldaki $-\text{CH}_3$ karbonu

3.6. 2-Okso-2H-Kromen-7-il Asetato Klorür(KAK) Başlatıcısının Karakterizasyonu

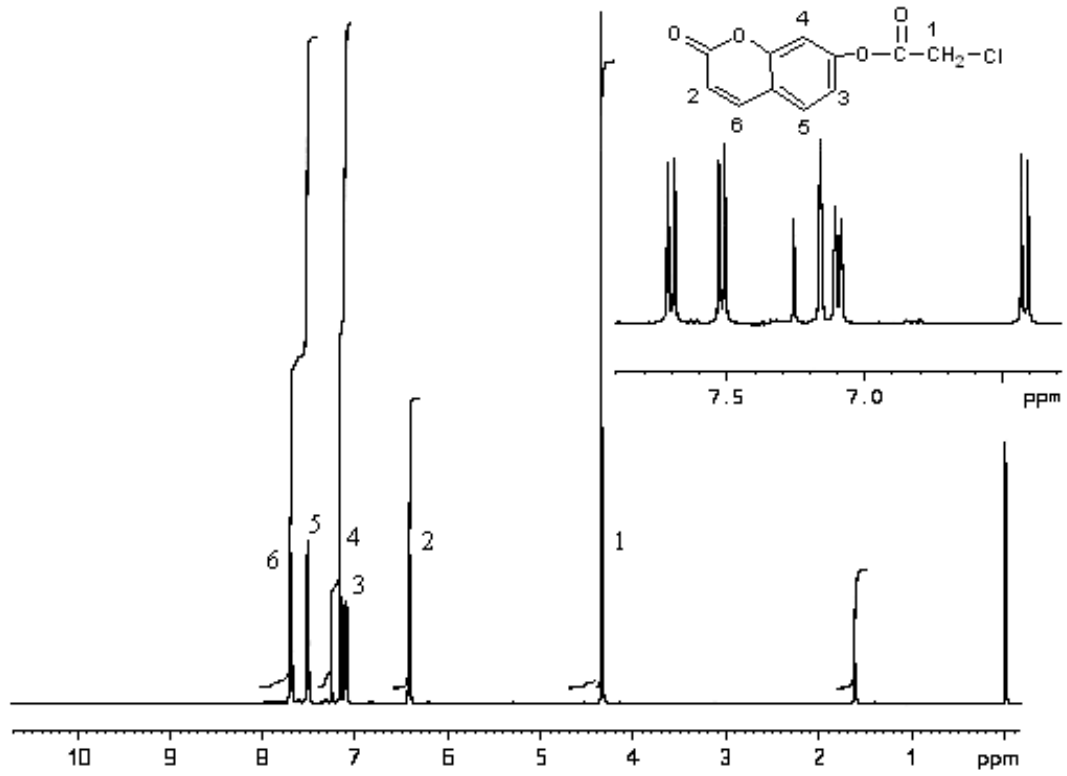
(2-Okso-2H-kromen-7-il asetato klorür) (KAK) başlatıcısının IR spektrumu Şekil 3.12 ve değerlendirmesi Tablo 3.12’de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.13 ve değerlendirmesi Tablo 3.13’de verildi.



Şekil 3.12. KAK’ın IR Spektrumu

Tablo 3.12. KAK’ın IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000–3050	Aromatik C–H gerilme
2830–3000	Alifatik C–H gerilme
1769	—OC=O gerilme(-CH ₂ Cl birimine komşu ester)
1735	—OC=O gerilme (aromatik ester)
1567–1625	C=C çift bağ gerilme
1497	Aromatik C–H eğilme
1320–1420	Alifatik C–H eğilme
1163	Asimetrik C–O gerilme
835	C–Cl gerilme



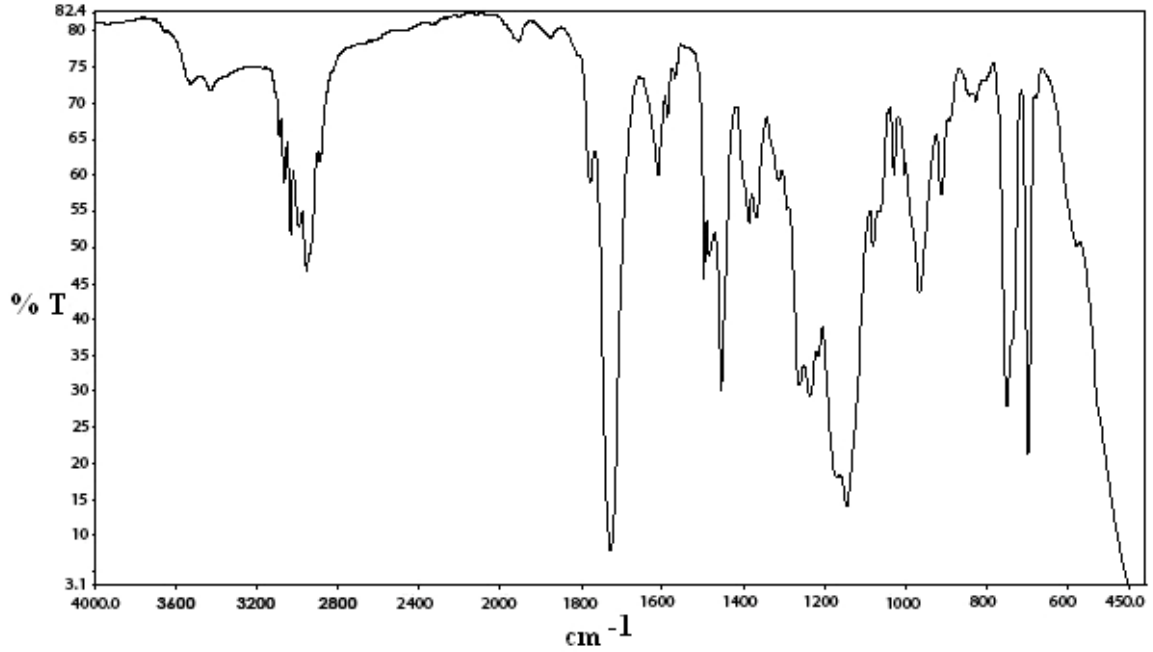
Şekil 3.13. KAK'ın ¹H-NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.13. KAK'ın ¹H-NMR Spektrumu değerlendirmesi

(¹ H-NMR)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
KAK	6.48–7.71	Aromatik halka protonları
	4.34	–CH ₂ Cl protonu

3.7. ATRP Metoduyla Sentezlenen P(BMA) Homopolimerinin Karakterizasyonu

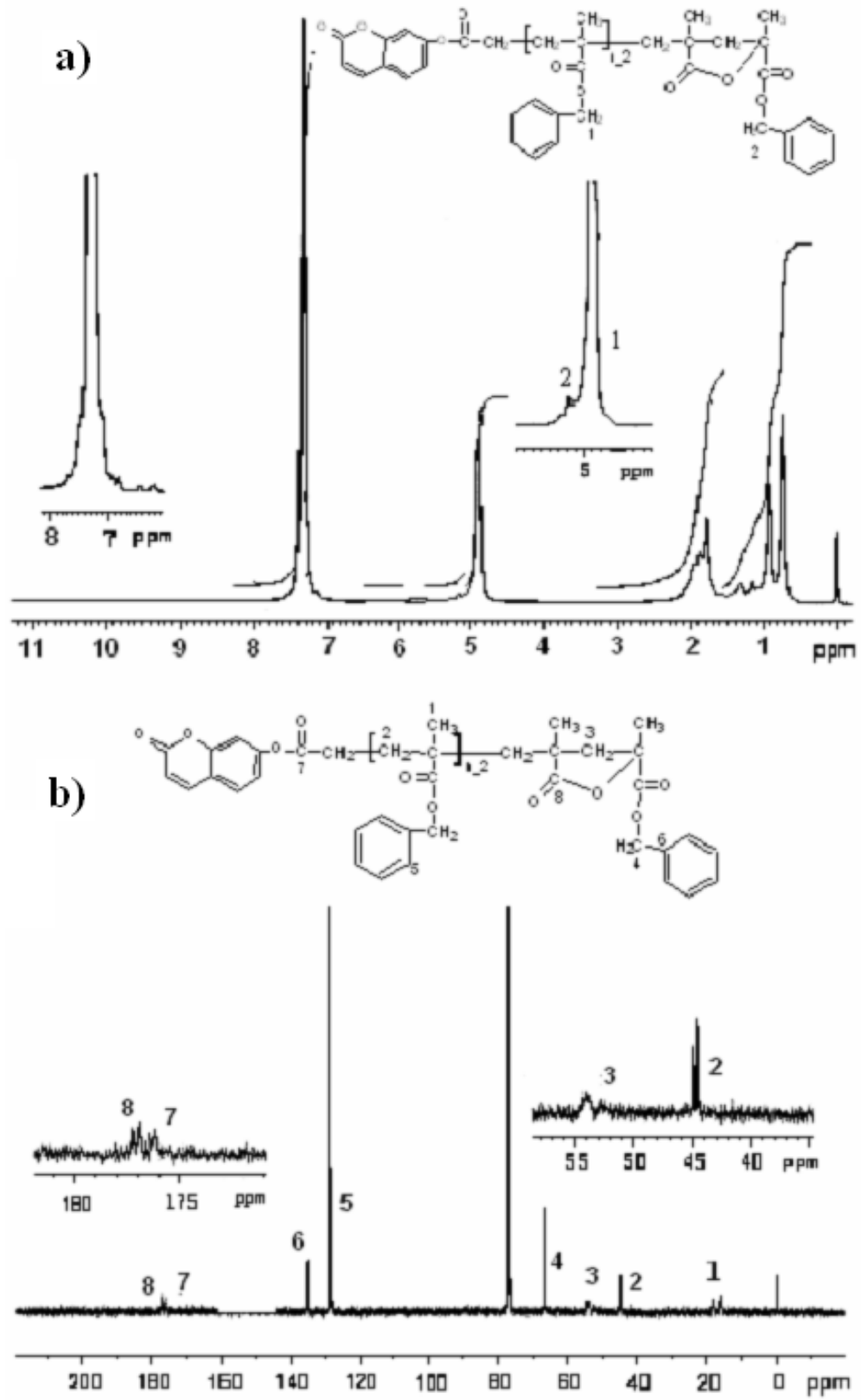
Kumarin uçlu P(BMA) homopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.14 ve değerlendirmesi Tablo 3.14’de; ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.15 ve değerlendirmesi Tablo 3.15’de verildi.



Şekil 3.14. P(BMA)’ın IR Spektrumu

Tablo 3.14. Kum. uçlu P(BMA)’ın IR Spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3000–3100	Aromatik C–H gerilme
2880–3000	Alifatik C–H gerilme
1777	Lakton halkasındaki –OC=O gerilme
1728	—OC=O gerilme
1566–1610	C=C çift bağ gerilme
1144	Asimetrik C–O gerilme
826	C–Cl gerilme



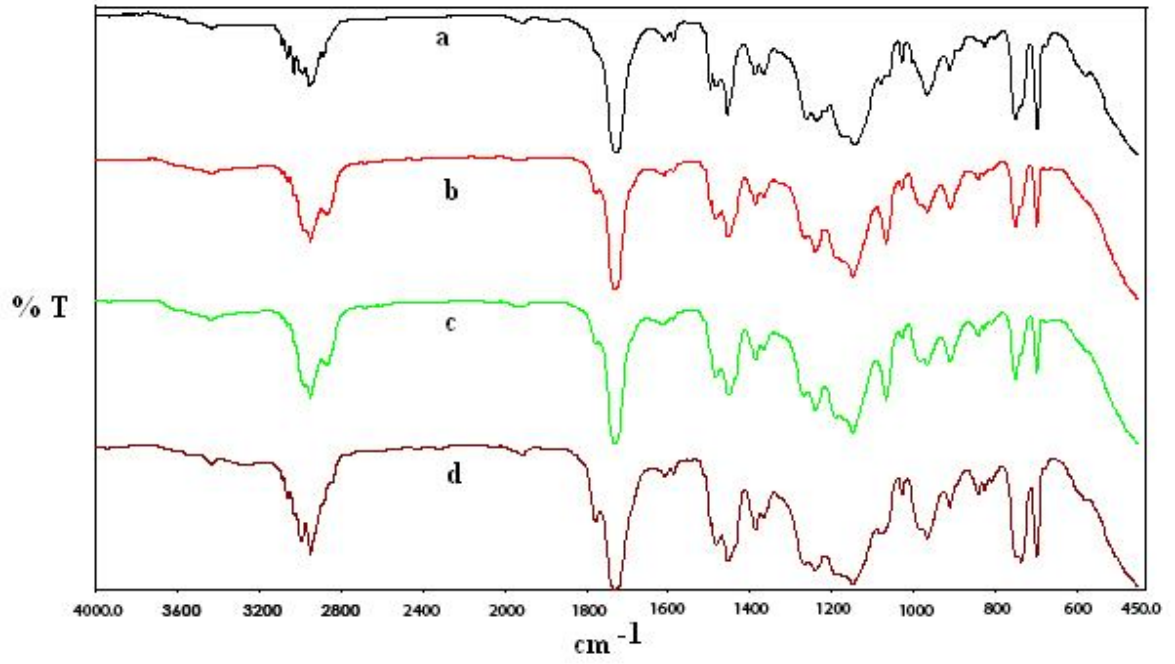
Şekil 3.15. Kum. uçlu P(BMA)'ın a) ^1H -NMR b) ^{13}C -NMR Spektrumu (D-kloroform)

Tablo 3.15. P(BMA)'ın ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu değerlendirmesi

P(BMA)	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
^1H -NMR	6.95- 7.48	Aromatik Halka Protonları
	5.10	Laktonlaşan BMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	4.90	BMA birimlerindeki $-\text{O}-\text{CH}_2$ protonları
	0.73–1.88	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları
^{13}C -NMR	176.15–177.20	KMA ve BMA birimlerindeki ester ($\text{C}=\text{O}$) karbonu
	128.03–135.23	Aromatik halka karbonları
	77.04	CDCl_3
	66.60	BMA birimlerindeki $-\text{O}-\text{CH}_2$ karbonu
	54.28	Lakton halkasındaki $-\text{CH}_2$ karbonu
	44.58–44.90	Ana zincirdeki alifatik $-\text{CH}_2$ karbonu
	16–18	Yan daldaki $-\text{CH}_3$ karbonları

3.8. P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısı ve P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu

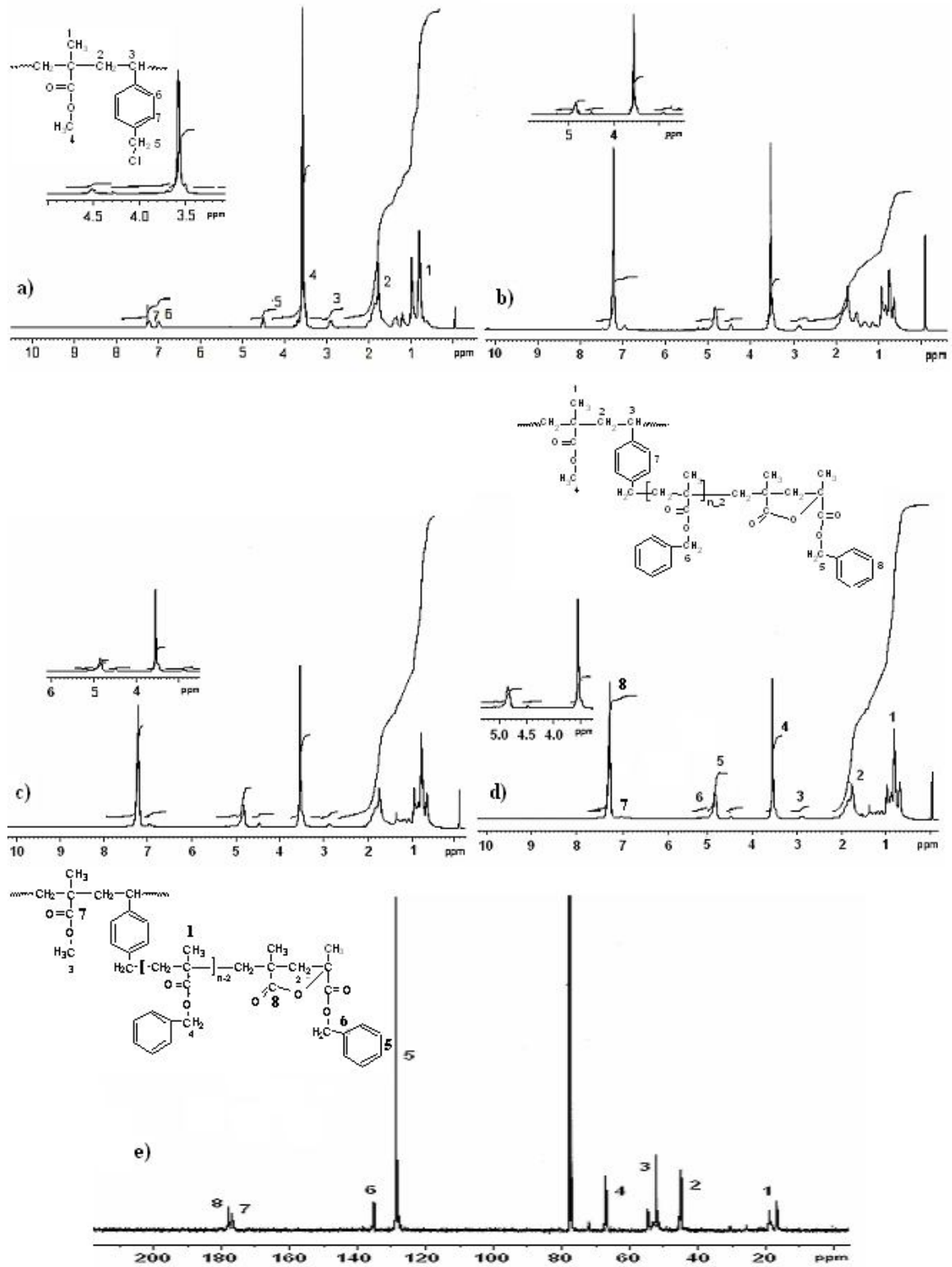
Poli (Metilmetakrilat – ko – klormetilstiren %9), P (MMA - ko- KMS % 9) makrobaşlatıcısının ve benzilmetakrilatla graft kopolimerinin P((MMA- ko -KMS%9) -g-BMA) IR spektrumu şekil 3.16 ve değerlendirmesi Tablo 3.16'da; ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu şekil 3.17 ve değerlendirmesi Tablo 3.17'de verildi.



Şekil 3.16. IR Spektrumu a) P(MMA-ko-KMS%9) b) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 48 saat sonra c) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 72 saat sonra d) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] 96 saat sonra

Tablo 3.16. Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin IR Spektrumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3000–3100	Aromatik C–H gerilme
2840–3000	Alifatik C–H gerilme
1777	Lakton halkasındaki –OC=O gerilme
1728	—OC=O gerilme
1587–1608	C=C çift bağ gerilme
1148	Asimetrik C–O gerilme
736–751	C–Cl gerilme



Şekil 3.17. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu a) $\text{P}(\text{MMA-ko-KMS}\%9)$ b) $\text{P}[(\text{MMA-ko-KMS}\%9)\text{-g-BMA}]$ 48 saat sonra
c) $\text{P}[(\text{MMA-ko-KMS}\%9)\text{-g-BMA}]$ 72 saat sonra d) $\text{P}[(\text{MMA-ko-KMS}\%9)\text{-g-BMA}]$ 96 saat sonra
e) $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu $\text{P}[(\text{MMA-ko-KMS}\%9)\text{-g-BMA}]$ 48 saat sonra (D-kloroform)

Tablo 3.17. Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumu değeriendirilmesi

¹ H-NMR	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(MMA-ko-KMS%9)	6.98- 7.26	Aromatik halka protonları
	4.53	-CH ₂ Cl protonları
	3.67	MMA birimlerindeki -OCH ₃ protonları
	2.91	Ana zincirdeki -CH protonları
	1.20-2.04	Ana zincirdeki -CH ₂ ve -CH ₃ protonları
Graft kopolimer	6.90-7.23	Aromatik halka protnları
	4.85	Laktonlaşan birimlerindeki -OCH ₂ protonları
	5.10	BMA birimlerindeki -OCH ₂ protonları
	2.90	Ana zincirdeki -CH protonları
	2.47	KMS birimlerinde p-konumundaki -CH ₂ protonları
	0.96-2.12	Ana zincirdeki -CH ₂ ve -CH ₃ protonları
¹³ C-NMR	176.12-177.23	BMA ve MMA birimlerindeki ester (C=O) karbonu
	177.95	Lakton halkasındaki ester (C=O) karbonu
	134.89-128.35	Aromatik halka karbonları
	77.04	CDCl ₃
	66.60-67.47	BMA birimlerindeki -OCH ₂ karbonu
	50.81	MMA birimlerindeki -OCH ₃ karbonu
	44.34-45.31	Ana zincirdeki -CH ₂ karbonu
	16.20-18.50	Yan daldaki -CH ₃ karbonları

3.9. KMA ile BMA'nın Monomer Reaktiflik Oranlarının Belirlenmesi

Serbest radikalik polimerizasyon metodu ile hazırlanan KMA ile BMA kopolimer bileşimleri Tablo 3.10 daki ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Kopolimer bileşimleri hesaplanırken KMA birimlerindeki aromatik halkaya ait -CO-'ya komşu -CH- protonu (6.36 ppm) ve BMA birimlerine ait oksijene bitişik -CH₂- (4.90 ppm) protonları esas alındı. Bu protonların integral yükseklikleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla kopolimer bileşimi belirlendi. 6.98-7.66 ppm'deki sinyaller ise her iki polimer birimindeki aromatik halkaya ait olduğundan bunlar hesaplama dışında tutuldu. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı. KMA ve BMA'nın çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç ve deneysel bileşimleri Tablo 3.18' de verilmiştir

$$C = \frac{\text{Aromatik } -\text{CH protonunun integral yüksekliği}}{\text{Alifatik } -\text{CH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{m_1}{2m_2} \quad m_1 + m_2 = 1 \text{ olduğundan}$$

Bu iki eşitlik yardımıyla, m_1 ve m_2 değerleri bulundu.

Burada, m_1 ; KMA'nın mol fraksiyonu, m_2 ; BMA'nın mol fraksiyonudur.

Tablo 3.18. BMA ve KMA'nın çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç^a ve deneysel bileşimleri

Örnek ^a No	M_1 ^b	KMA Birimdeki =CHC=O proton integral yüksekliği	BMA Birimdeki -OCH ₂ - protonları integral yüksekliği	m_1 ^c
1	0.19	0.9	10	0.15
2	0.37	1.55	10	0.24
3	0.44	2.6	10	0.35
4	0.50	3.5	10	0.42
5	0.77	7.35	10	0.60
6	0.84	15.65	10	0.76

a: Polimerizasyon şartları; SRP 60°C

b: KMA'nın başlangıç bileşimindeki mol fraksiyonu,

c: Kopolimerde KMA'nın mol fraksiyonu

Tablo 3.18'da verilen bilgiler kullanılarak Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri (K-T ve F-R) hesaplandı ve Tablo 3.19 'da gösterildi.

Tablo 3.19. KMA ve BMA'nın K-T ve F-R Parametreleri

Deney	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F_2/f$	$\eta = G/(\alpha + H)$	$\xi = H/(\alpha + H)$
1	0.23	0.17	-1.12	0.31	-0.57	0.16
2	0.58	0.33	-1.17	1.01	-0.44	0.38
3	0.78	0.53	-0.69	1.14	-0.25	0.41
4	1.00	0.72	-0.38	1.38	-0.13	0.46
5	3.34	1.50	1.11	7.43	0.12	0.82
6	5.25	3.16	3.58	8.72	0.35	0.84

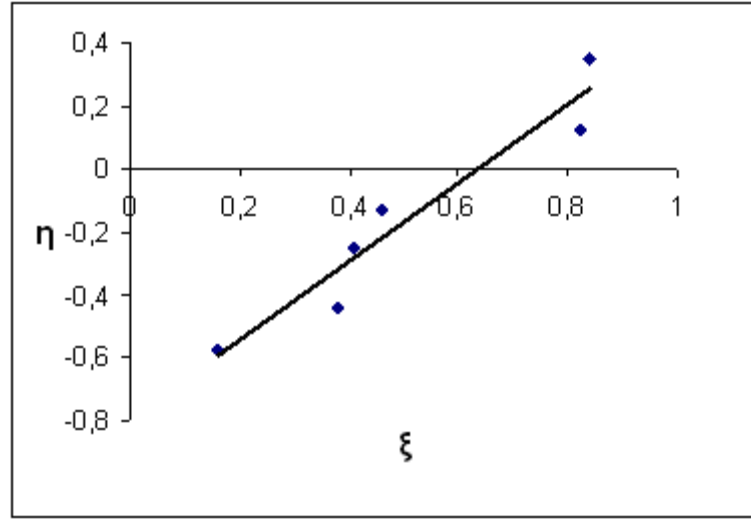
M_1 =Başlangıçtaki KMA'nın mol fraksiyonu, M_2 =Başlangıçtaki BMA'nın mol fraksiyonu

m_1 =Kopolimerdeki KMA'nın mol fraksiyonu, m_2 =Kopolimerdeki BMA'nın mol fraksiyonu

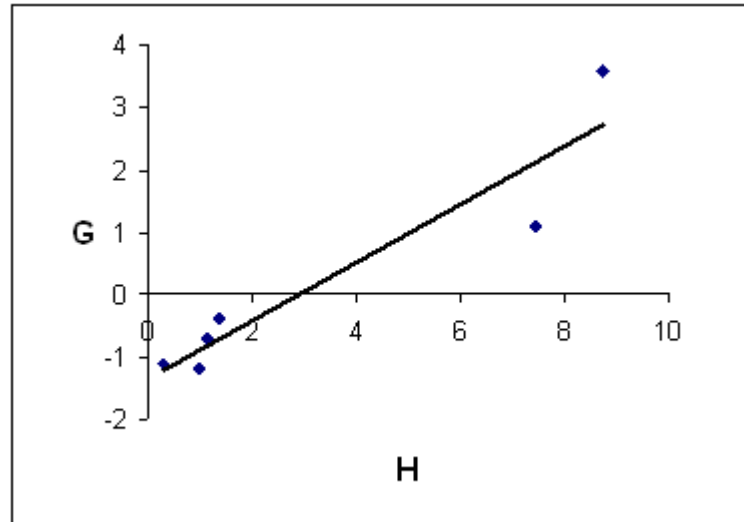
$\alpha = (H_{\min} \cdot H_{\max})^{1/2} = 1.64$, $H_{\min}$ =en küçük H değeri, $H_{\max}$ = en yüksek H değeri

Kelen-Tüdös parametrelerinden η' ye karşı ξ grafiğe geçirildi(Şekil 3.18). Bu grafik $\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \xi - r_2 / \alpha$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi $r_1 + r_2/\alpha$ değerini, kayması r_2 / α değerini verir. Bu sonuçlardan r_1 ve r_2 değerleri bulundu.

Finemann – Ross yöntemiyle monomer reaktivlik oranını tayin etmek için F-R parametrelerinden G'ye karşı H grafiğe alındı ve grafik Şekil 3.19'da gösterildi. Bu grafik $G=H$ $r_1- r_2$ ilişkisine göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi r_1 'i kayması ise r_2 'yi verir. Bu sonuçlardan r_1 ve r_2 değerleri bulundu ve bulunan değerler Tablo 3.20'de verildi.



Şekil 3.18. KMA-BMA kopolimer sistemi için Kelen -Tüdös grafiği



Şekil 3.19. KMA-BMA kopolimer sistemi için Fineman-Ross grafiği

Tablo 3.20. KMA-BMA sistemi için monomer reaktivite oranları

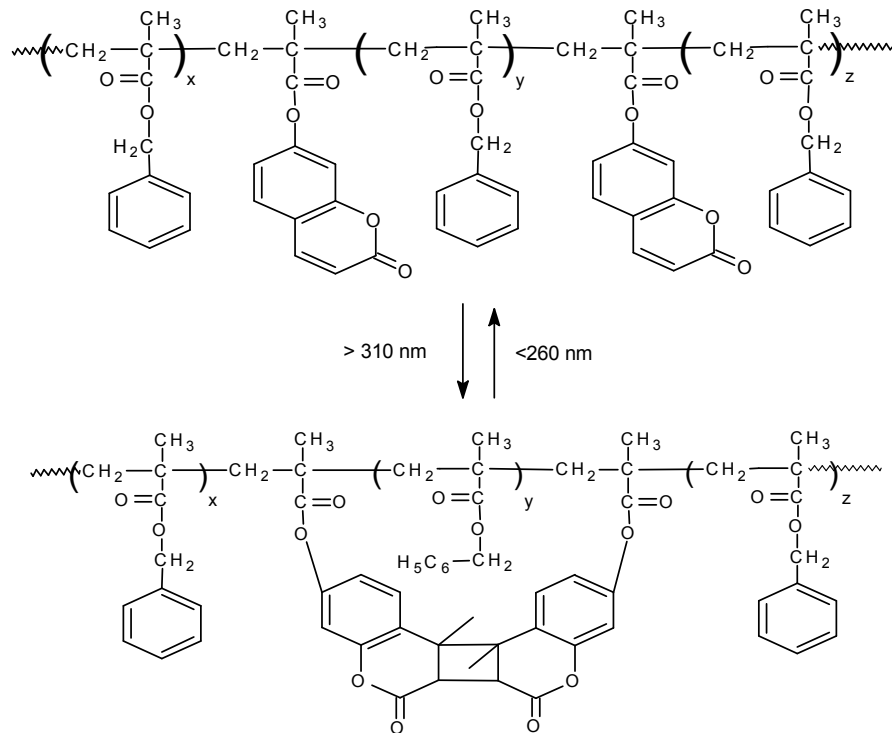
Metod	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
K-T	0.45	1.29	0.58
F-R	0.46	1.33	0.61

r_1 = KMA'nın, r_2 = BMA'nın monomer reaktivite oranlarıdır

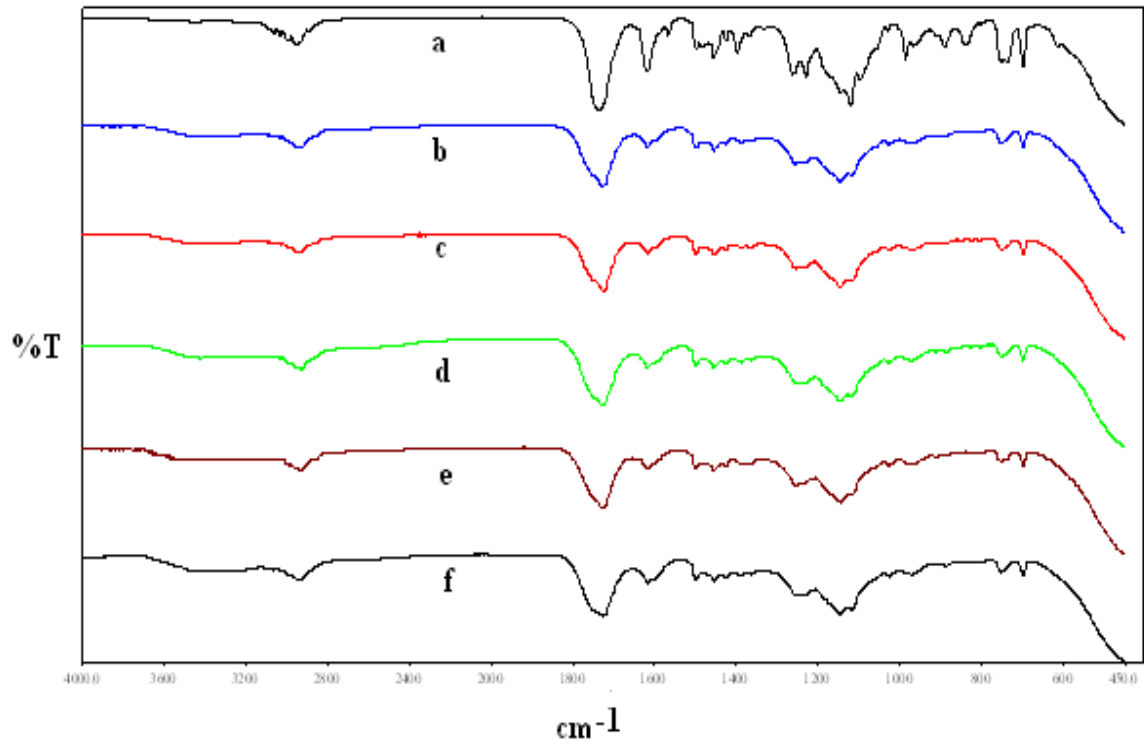
3.10. P(KMA-ko-BMA%65)'in Fotodimerleşmesi ve Kross-link Oluşumu

Serbest Radikal Polimerizasyonu ile sentezlenen P(KMA-ko-BMA%65) polimerindeki kumarin birimlerinin ışığın etkisi ile dimerleşmesi ve kross-link yapı oluşumunu göstermek amacıyla, etiketlenmiş beş adet beherin her birine 2 mL THF ve 0.05g polimer konularak çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler UV ışığı altında ($\lambda > 320$ nm) 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekletildi. UV ışığından alınan polimer çözeltilerinde çözünmez yapılar gözlemlendi. Çözeltiler süzülerek elde edilen kross-link yapılar 40 °C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutulduktan sonra tartım yapıldı ve IR (KBr ile) spektrumu alındı. Dimerleşmenin oluşum reaksiyonu Şekil 3.20'de gösterilmiştir.

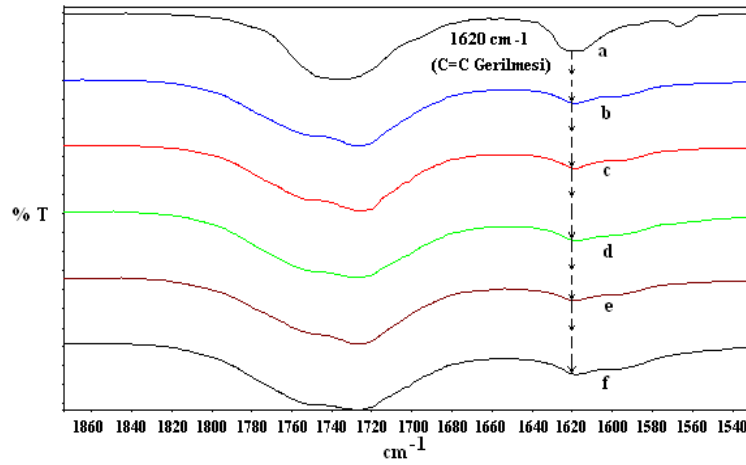
P(KMA-ko-BMA%65) ve dimerinin IR spektrumu Şekil 3.21, 3.22'de ve değerlendirmesi Tablo 3.21'de; zamanla kross-link oluşumu Şekil 3.23'de verilmiştir.



Şekil 3.20. P(KMA-ko-BMA%65)'in fotodimerleşmesi



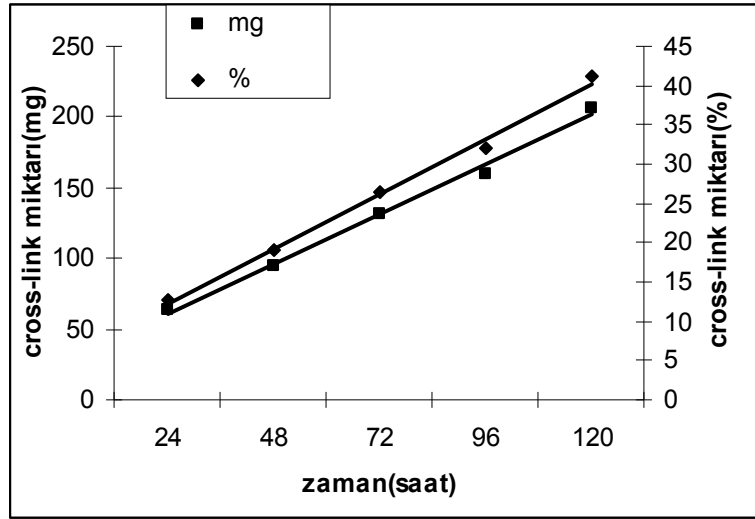
Şekil 3.21. a) P(KMA-ko-BMA%65), b) 24 saat ışınlanan polimer, c) 48 saat ışınlanan polimer, d) 72 saat ışınlanan polimer, e) 96 saat ışınlanan polimer, f) 120 saat ışınlanan polimer'in IR Spektrumu



Şekil 3.22. a) P(KMA-ko-BMA%65), b) 24 saat ışınlanan polimer, c) 48 saat ışınlanan polimer, d) 72 saat ışınlanan polimer, e) 96 saat ışınlanan polimer, f) 120 saat ışınlanan polimer'in karbonil ve aromatik bölgesinin IR Spektrumu

Tablo 3. 21. P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin ve Dimerinin IR Spektrumu değerlendirmesi

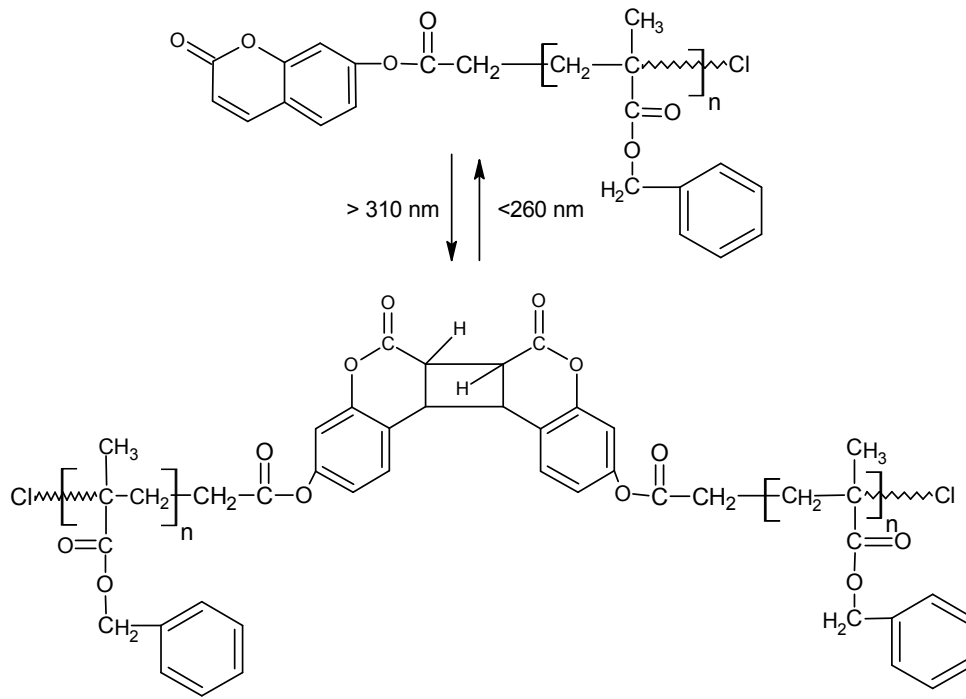
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000–3100	Aromatik C–H gerilme
2820–3000	Alifatik C–H gerilme
1729–1737	—OC=O gerilme
1617–1556	C=C çift bağ gerilme
1497–1500	Aromatik C–H eğilme
1300–1450	Alifatik C–H eğilme
1100–1300	Asimetrik C–O gerilme

**Şekil 3.23.** P(KMA-ko-BMA%65)'ın krooss-link miktarı- zaman grafiği

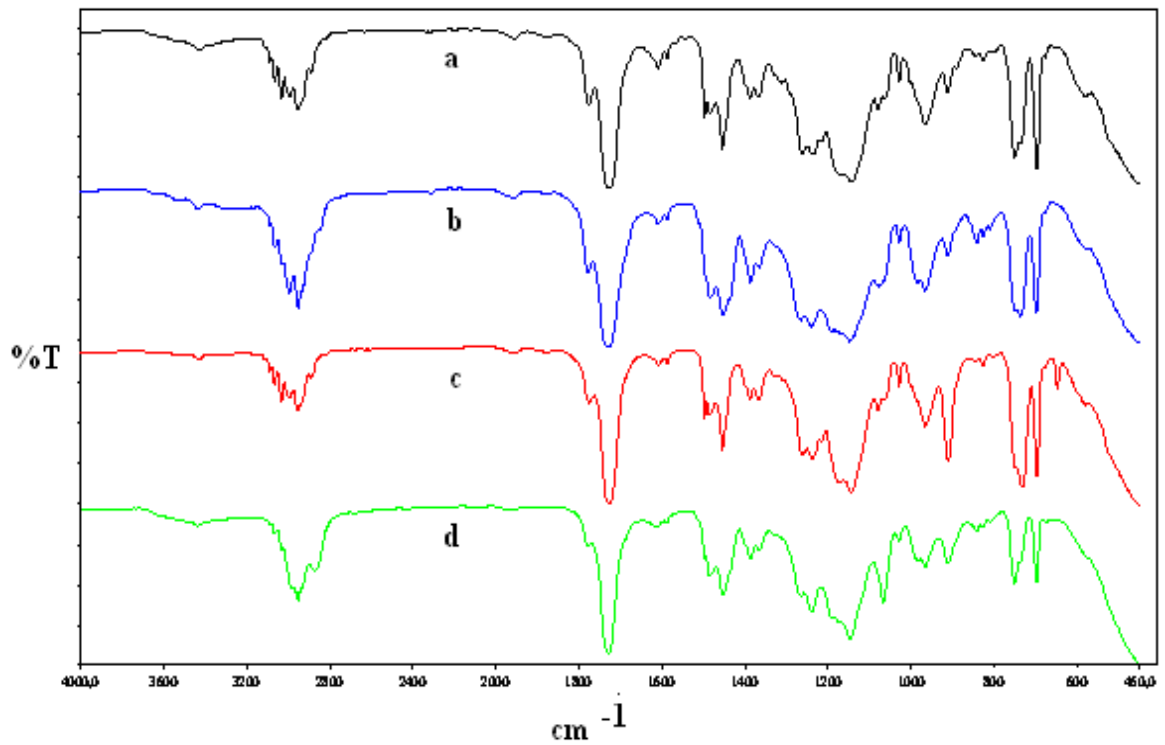
3.11. Kumarin Uçlu P(BMA)'ın Fotodimerleşmesi

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile sentezlenen Kumarin uçlu P(BMA) polimerindeki kumarin birimlerinin dimerleşmesi amacıyla, polimerin hem sodyum klorür pencere üzerinde ince bir filmi hemde d-kloroformda seyreltik çözeltisi hazırlanarak UV ışığı altında ($\lambda > 320$ nm) 72 saat bekletildi. Dimerleşen bileşiğin yapısı IR, ¹H-NMR ve GPC ile karakterize edildi. Dimerleşmenin oluşum reaksiyonu Şekil 3.24'de gösterilmiştir.

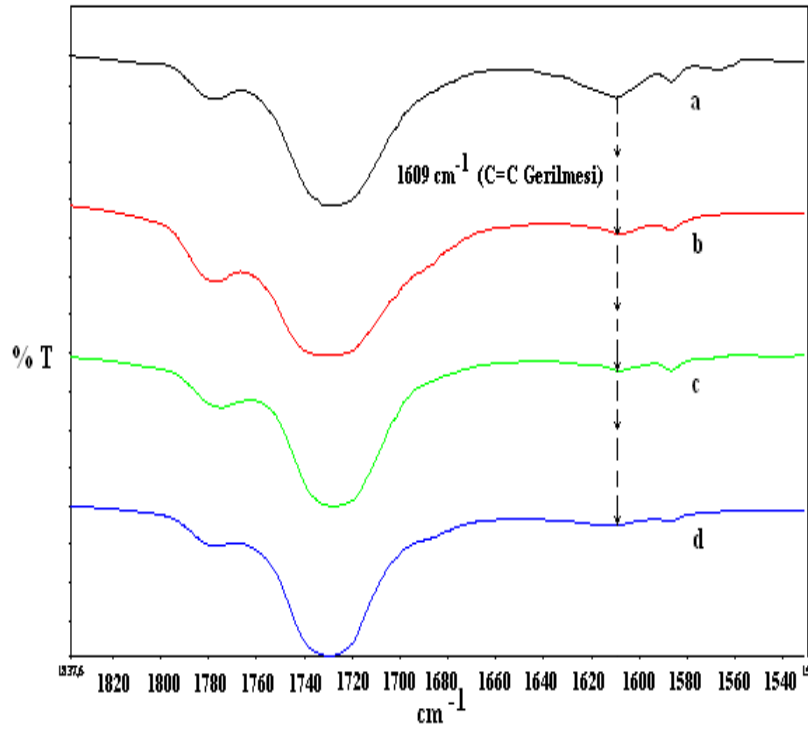
P(BMA) ve dimerinin IR spektrumu Şekil 3.25, 3.26'da ve değerlendirmesi Tablo 3.22'de; ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.27. ve değerlendirmesi Tablo 3.23'de; GPC ölçümleri Şekil 3.28 ve değerlendirmesi Tablo 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.24. Kumarin uçlu P(BMA)'ın fotodimerleşmesi



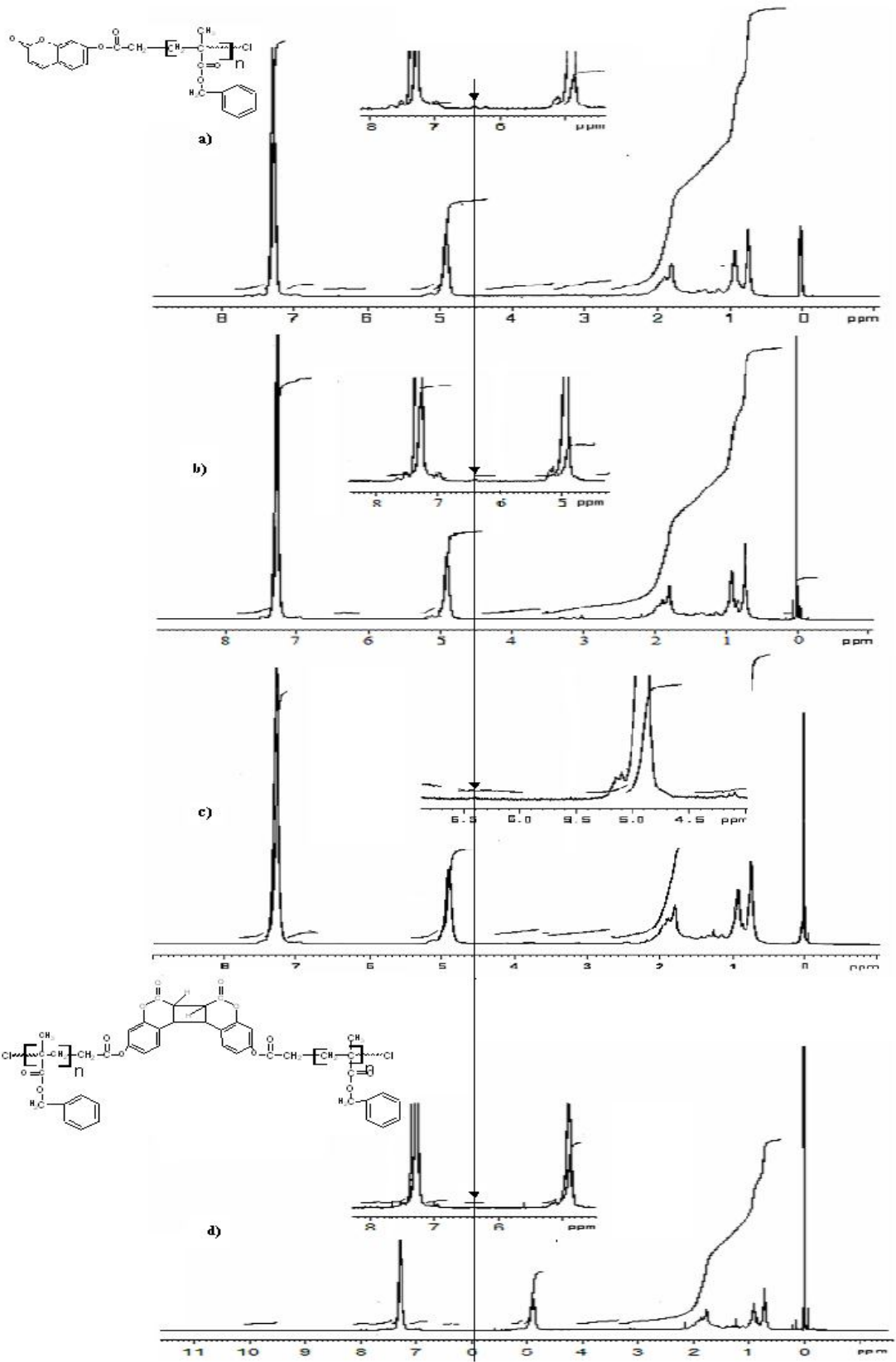
Şekil 3.25. a) Kumarin uçlu P(BMA) , b) 24 saat ışınlanan polimer, c) 48 saat ışınlanan polimer, d) 72 saat ışınlanan polimer'in IR Spektrumu



Şekil 3.26. a) Kumarin uçlu P(BMA), b) 24 saat ışınlanan polimer, c) 48 saat ışınlanan polimer, d) 72 saat ışınlanan polimer'in karbonil ve aromatik bölgesinin IR Spektrumu

Tablo 3.22. Kumarin uçlu P(BMA) ve Dimerinin IR Spektrumu değerlendirmesi

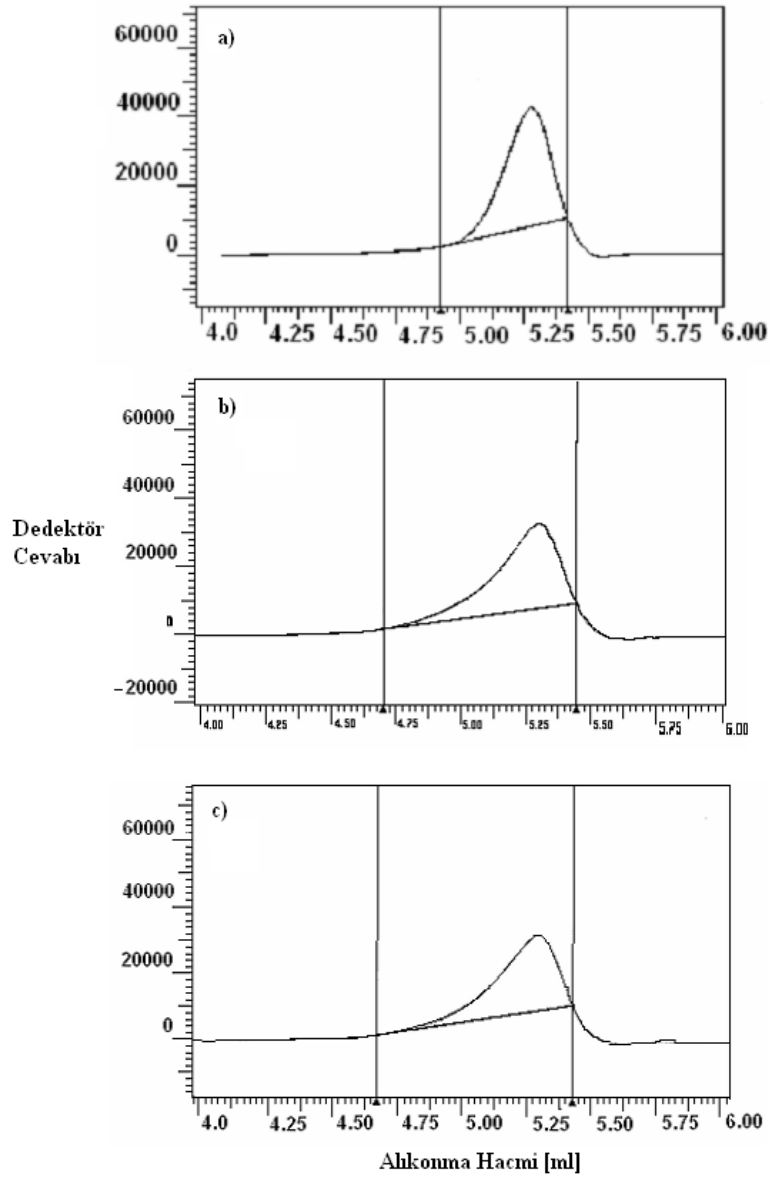
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000–3100	Aromatik C–H gerilme
2880–3000	Alifatik C–H gerilme
1777	Lakton halkasındaki –OC=O gerilme
1728	—OC=O gerilme
1566–1610	C=C çift bağ gerilme(dimerinde daha düşük şiddet)
1485–1497	Aromatik C–H eğilme
1320–1454	Alifatik C–H eğilme
1144	Asimetrik C–O gerilme
826	C–Cl gerilme



Şekil 3.27. a) Kumarin uçlu P(BMA), b) 24 saat ışınlanan P(BMA), c) 48 saat ışınlanan P(BMA), d) 72 saat ışınlanan P(BMA) ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.23. Kumarin uçlu P(BMA) ve dimerinin ^1H -NMR Spektrumu değeriendirilmesi

P(BMA) ve dimeri	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
^1H -NMR	6.48–7.80	Aromatik Halka Protonları
	6.48	KMA'daki $\text{OC}=\text{O}$ 'ya komşu C-H protonu (dimerinde sinyallerde azalma)
	5.10	Laktonlaşan BMA birimlerindeki $-\text{OCH}_2$ protonları
	4.90	BMA birimlerindeki $-\text{O}-\text{CH}_2-$ protonları
	0.73–1.88	Ana zincirdeki $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2-$ protonları



Şekil 3.28. a) Kumarin uçlu P(BMA) b) 24 saat ışınlanan Dimerinin GPC ölçümleri c) 48 saat ışınlanan Dimerinin GPC ölçümleri

Tablo 3.24. Kumarin uçlu P(BMA) ve dimerlerinin GPC verileri

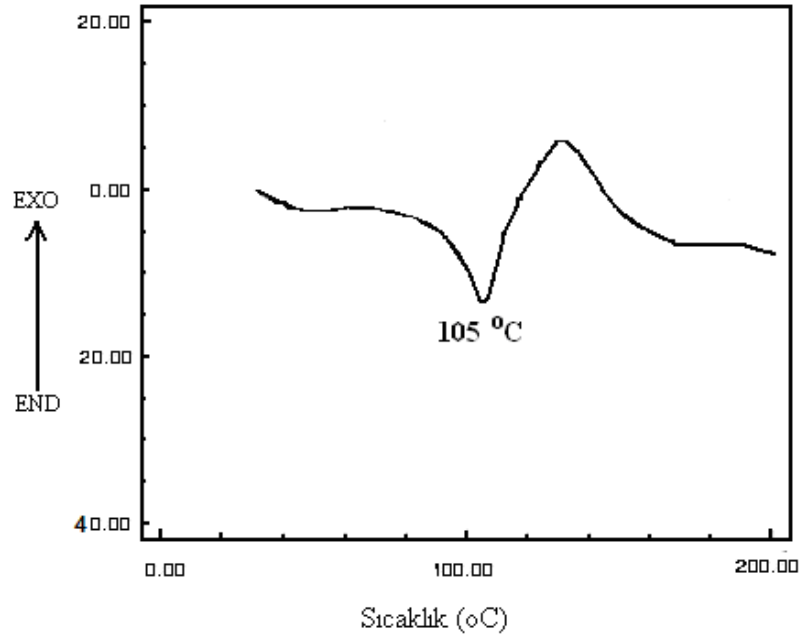
Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI(=Mw/Mn)
P(BMA)	3513	4067	4805	4067	1.15
P(BMA) dimeri (24saat)	3725	5558	9941	5558	1.49
P(BMA) dimeri (72saat)	3855	5509	9417	5509	1.42

3.12. Monomer ve Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

Elde edilen monomer ve polimerlerin termal özellikleri DTA, DSC, TGA termogramlarından belirlendi.

3.12.1. KMA'ın DTA Ölçümü

Sentezlenen monomerin erime noktası DTA termogramından belirlendi. Bu amaçla alınan belli miktar örnek azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 200 °C'ye kadar ısıtılarak DTA eğrisi kaydedildi ve Şekil 3.29'da gösterildi.



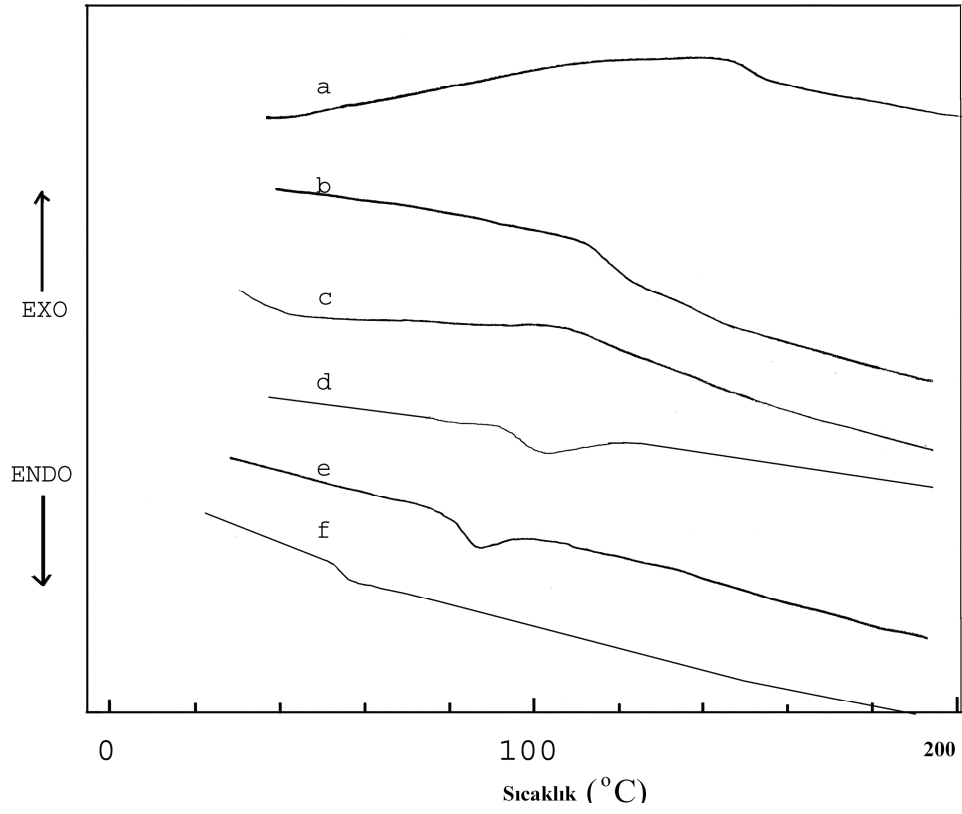
Şekil 3.29. KMA'ın DTA eğrisi

3.12.2. P(KMA), P(KMA-ko-BMA%24), P(KMA-ko-BMA%40), P(KMA-ko-BMA%58), P(KMA-ko-BMA%65), P(KMA-ko-BMA%76), P(KMA-ko-BMA%85) ve P(BMA) Homo ve Kopolimerlerinin DTA ve TGA Ölçümleri

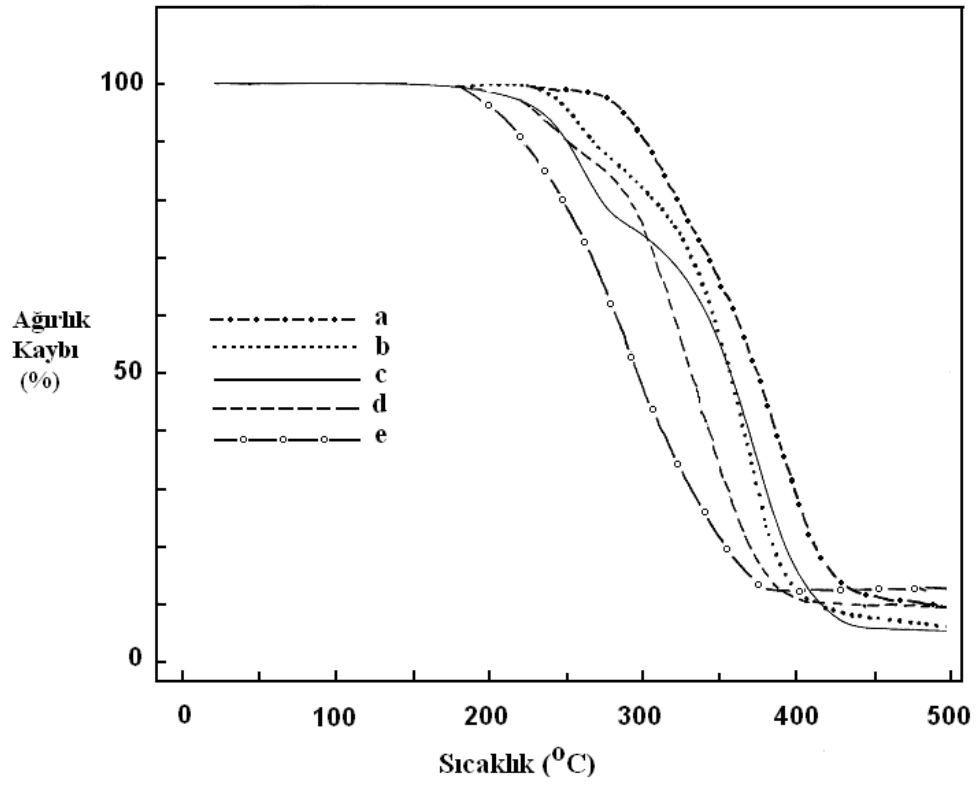
Hazırlanan kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DTA termogramlarından, termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 200 °C'ye kadar ısıtılarak DTA eğrileri, 10 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Hazırlanan kopolimerlerin DTA ve TGA sonuçları Tablo 3.25'de, eğrileri ise Şekil 3.30 ve 3.31'de gösterildi.

Tablo 3.25. Homo ve Kopolimerlerin DTA ve TGA verileri

Polimerler	T _{baş} (°C)	T%50 (°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	400 °C'de %Ağırlık kaybı	500 °C'deki %Artık
P(KMA)	271	371	36	73	8
P(KMA -ko-BMA %40)	227	357	43	86	6
P(KMA -ko-BMA %65)	190	360	45	85	5
P(KMA -ko-BMA %85)	180	330	65	89	10
P(BMA)	176	298	78	87	12



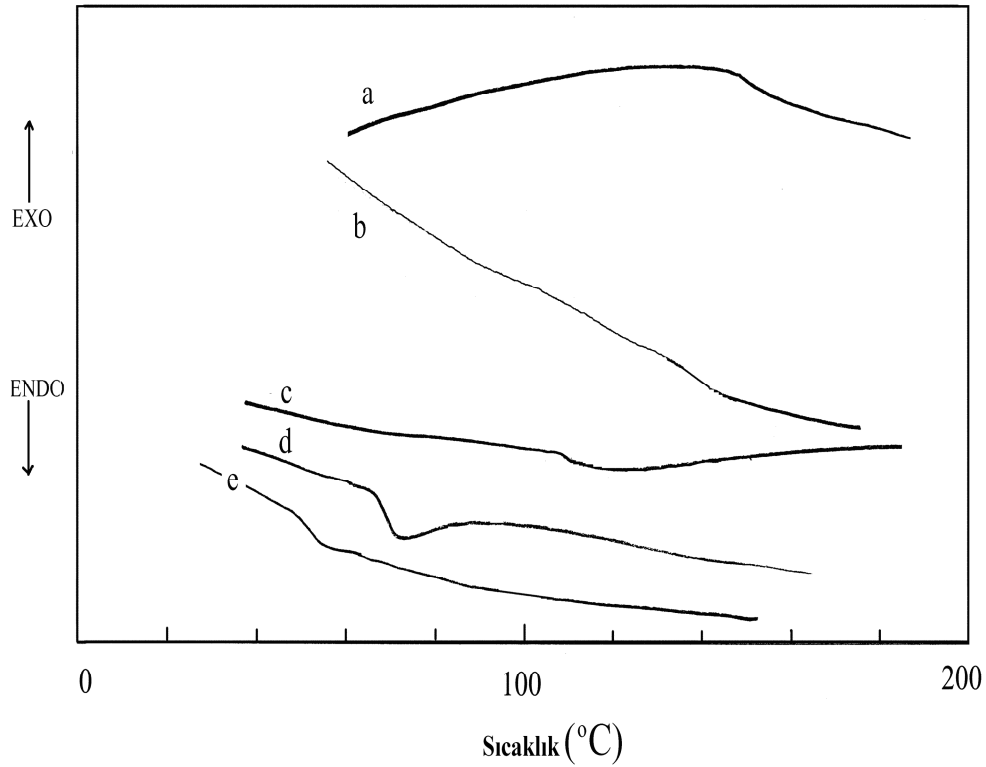
Şekil 3.30. Homo ve Kopolimerlerin DTA eğrileri a) P(KMA), b)P(KMA-ko-BMA%24), c) P(KMA-ko-BMA%40), d) P(KMA-ko-BMA%65), e) P(KMA-ko-BMA%85), f)P(BMA)



Şekil 3.31. Homo ve Kopolimerlerin TGA eğrileri (10 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)

3.12.3. P(KMA) ve P(BMA) Homopolimerleri İle Hazırlanan Blendlerin DTA Ölçümleri

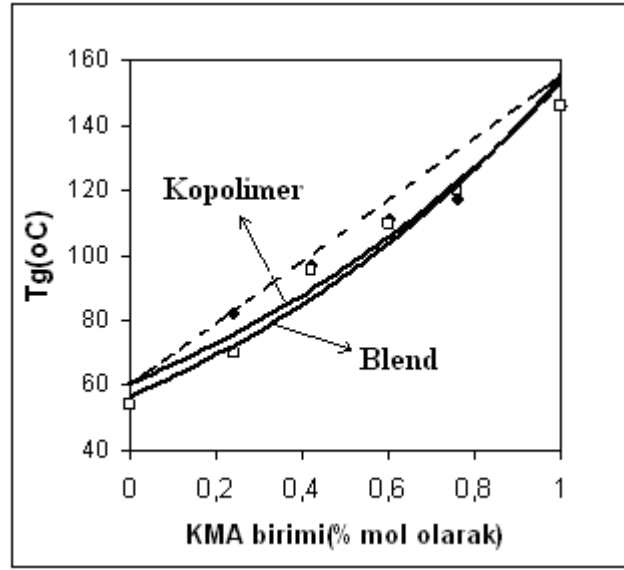
Hazırlanan blendlerin camsı geçiş sıcaklıkları DTA termogramlarından belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 200 °C'ye kadar ısıtılarak DTA eğrileri kaydedildi. DTA eğrileri Şekil 3.32'da blend ve kopolimerlerin DTA sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 3.33 ve Tablo 3.26'da gösterildi.



Şekil 3.32. P(KMA) ile P(BMA) blendlerinin DTA eğrileri: a)P(KMA), b)P(KMA-ko-BMA%24), c) P(KMA-ko-BMA%40), d) P(KMA-ko-BMA%85), e)P(BMA)

Tablo 3.26. P(KMA) ile P(BMA)'ın blendleri ve P(KMA-ko-BMA)'ın T_g değerleri

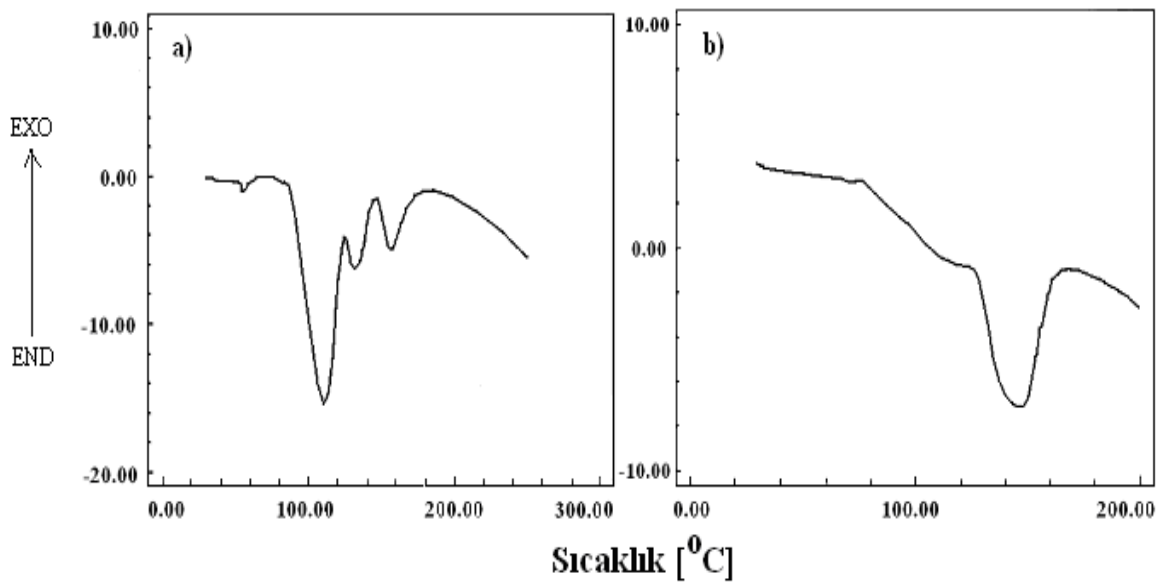
Polimerler	Mol kesri	Kopolimerin T _g 'si	Polimer blendlerinin T _g 'si
P(KMA)	0.00	146	146
1	0.15	82	70
2	0.35	97	95
3	0.60	111	110
4	0.76	117	120
Poli(BMA)	1.00	54	54



Şekil 3.33. Blend ve kopolimerlerdeki KMA'nın mol kesrine karşı Tg grafiği

3.12.4. EuCl_3 ve %10 EuCl_3 İçeren P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin DTA Ölçümü

EuCl_3 'ün ve molce %10 EuCl_3 içeren P(KMA-ko-BMA%65) kopolimerinin camı geçiş sıcaklıkları DTA termogramlarından belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki örnekler azot gazı atmosferinde $20\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak DTA eğrileri kaydedildi. DTA eğrileri Şekil 3.34'de gösterildi.



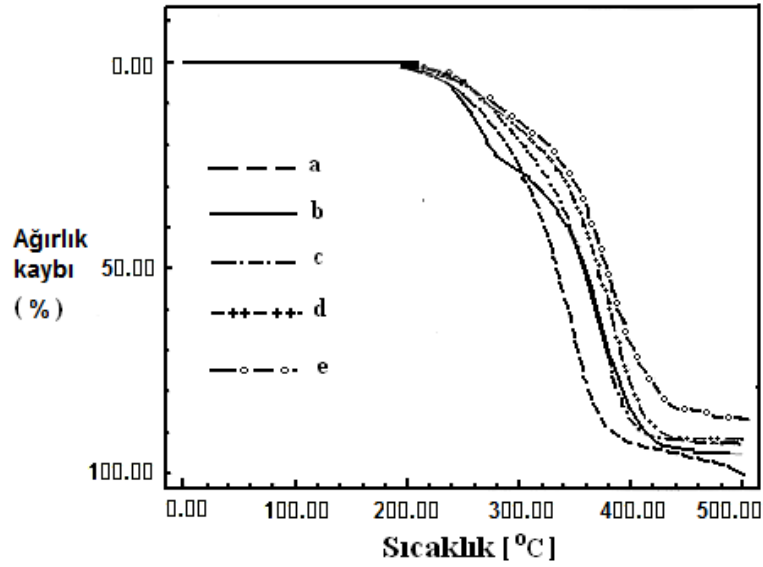
Şekil 3.34. a) (%10 EuCl_3 + P(KMA-ko-BMA%65)), b) EuCl_3 DTA eğrileri

3.12.5. P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Ölçümleri

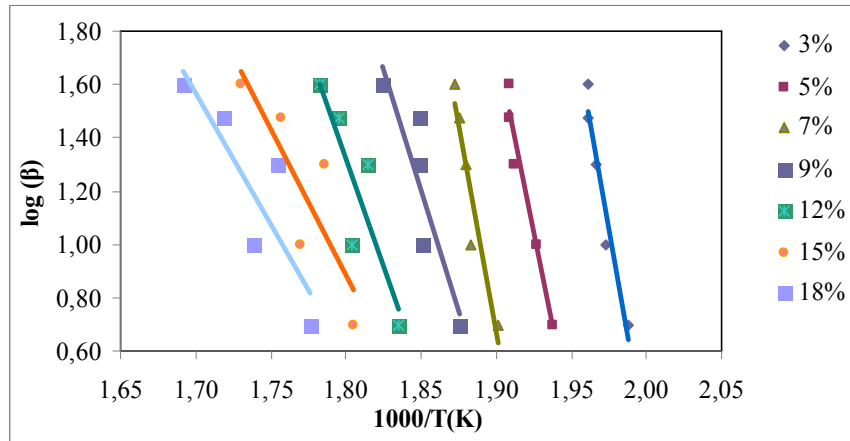
P(KMA-ko-BMA%65) kopolimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla azot atmosferinde ısıtılan belirli miktarlarda polimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar Şekil 3.35'de, deneysel veriler ise Tablo 3.27'de verildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrilerinden $1000/T$ sıcaklık değerlerine karşı $\log \beta$ değerleri grafiğe geçirildi. Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler karşılaştırmalı olarak Şekil 3.36'da gösterildi.

Tablo 3.27. P(KMA-ko-BM%65) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri

Isıtma hızı	T _{baş} (°C)	T%50 (°C)	300 °C'de %Ağırlık kaybı	400 °C'de %Ağırlık kaybı	500 °C'deki %Artık
5 °C/dak	200	338	27	93	2
10 °C/dak	209	359	23	87	5
20 °C/dak	219	360	19	84	7
30 °C/dak	232	372	15	77	8
40 °C/dak	238	380	14	67	14



Şekil 3.35. P(KMA-ko-BMA%65)'in farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri a) 5 °C/dk, b) 10 °C/dk c) 20 °C/dk, d) 30 °C/dk, e) 40 °C/dk



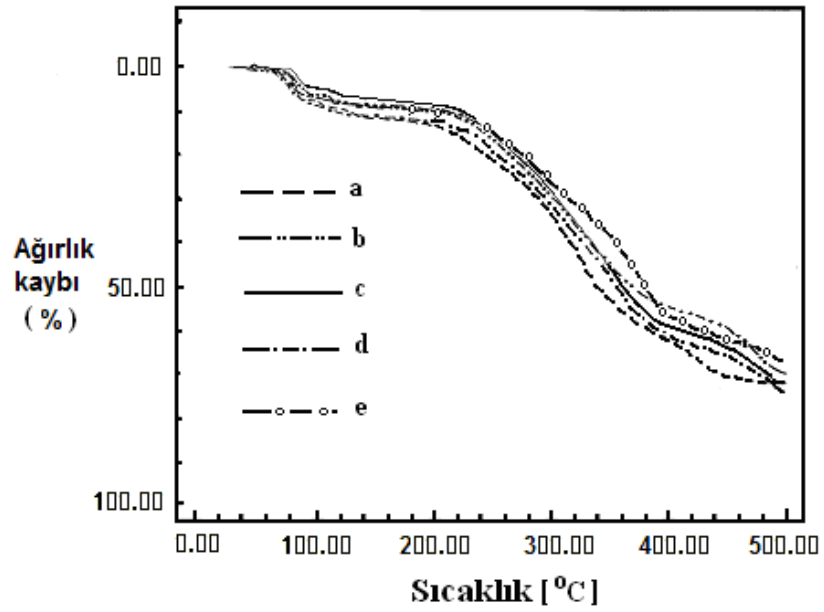
Şekil 3.36. P(KMA-ko-BMA%65)'in %3–18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

3.12.6. %10 EuCl₃ içeren P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Ölçümleri

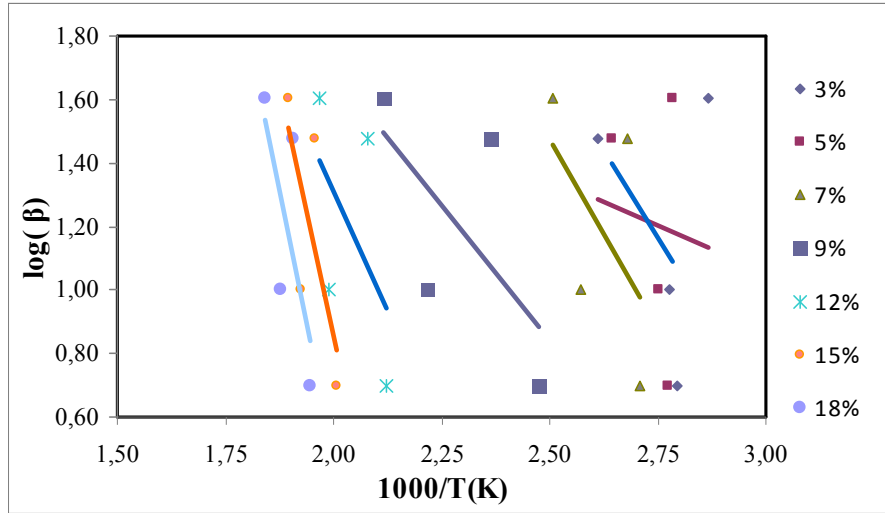
%10 (molce) EuCl₃ içeren belirli miktarlardaki P(KMA-ko-BMA%65) kopolimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar Şekil 3.37'de, deneysel veriler ise Tablo 3.28'da verildi. Farklı dönüşümlerde belirlenen Flynn-Wall-Ozawa eğrileri Şekil 3.38'da gösterildi.

Tablo 3.28. P(KMA-ko-BM%65)+%10 EuCl₃ kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA verileri

Isıtma hızı	T _{baş} (°C)	T%50 (°C)	300 °C’de %Ağırlık kaybı	400 °C’de %Ağırlık kaybı	500 °C’deki %Artık
5 °C/dak	190	340	34	62	25
10 °C/dak	196	356	31	60	26
20 °C/dak	205	362	28	59	28
30 °C/dak	210	371	27	55	30
40 °C/dak	222	380	26	54	33



Şekil 3.37. P(KMA-ko-BMA% 65) + %10 EuCl₃ kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri
a) 5 °C/dk, b) 10 °C/dk, c) 20 °C/dk, d) 30 °C/dk, e) 40 °C/dk



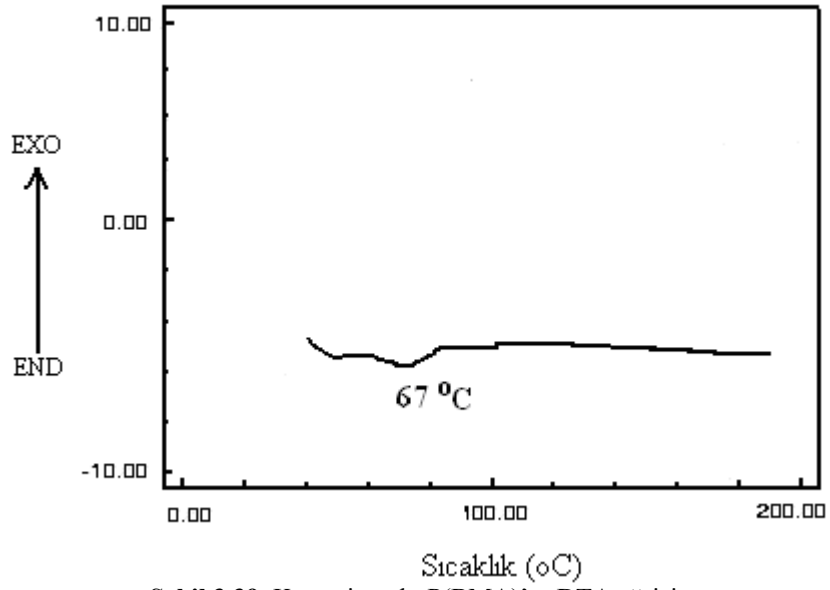
Şekil 3.38. P(KMA-ko-BMA%65) + %10 EuCl_3 kopolimerinin % 3–18 bozunma aralığındaki Flynn Wall-Ozawa eğrileri

3.12.7. Kumarin Uçlu P(BMA)’ın DTA ve TGA Ölçümleri

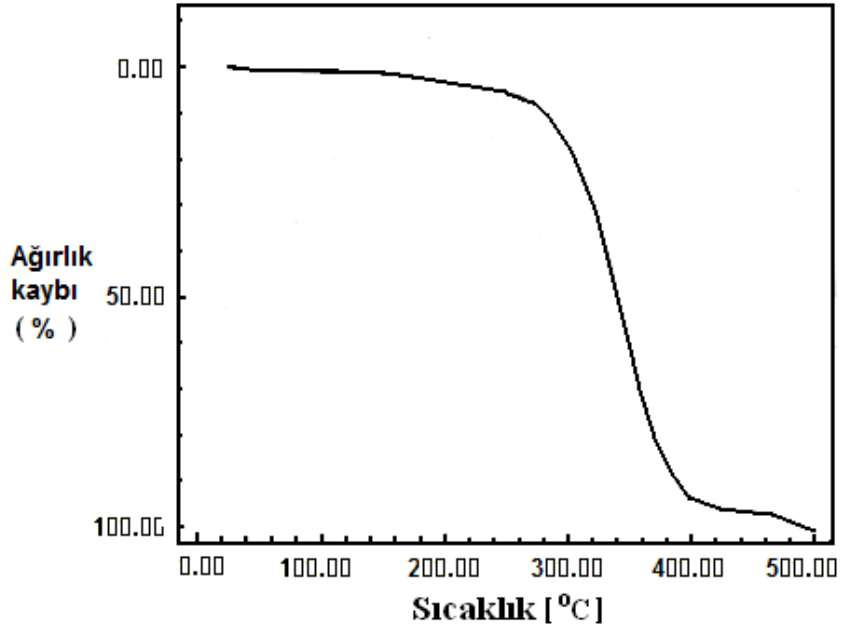
Kumarin uçlu P(BMA) polimerinin DTA ve TGA verileri Tablo 3.29’da, eğrileri ise Şekil 3.39 ve 3.40’da gösterildi.

Tablo 3.29. Kumarin Uçlu P(BMA)’nın TGA verileri

Polimer	$T_{\text{baş}}(^{\circ}\text{C})$	%50($^{\circ}\text{C}$)	350 $^{\circ}\text{C}$ ’de %Ağırlık kaybı	400 $^{\circ}\text{C}$ ’de %Ağırlık kaybı	500 $^{\circ}\text{C}$ ’deki %Artık
P(BMA)	249	340	63	93	3



Şekil 3.39. Kumarin uçlu P(BMA)'ın DTA eğrisi



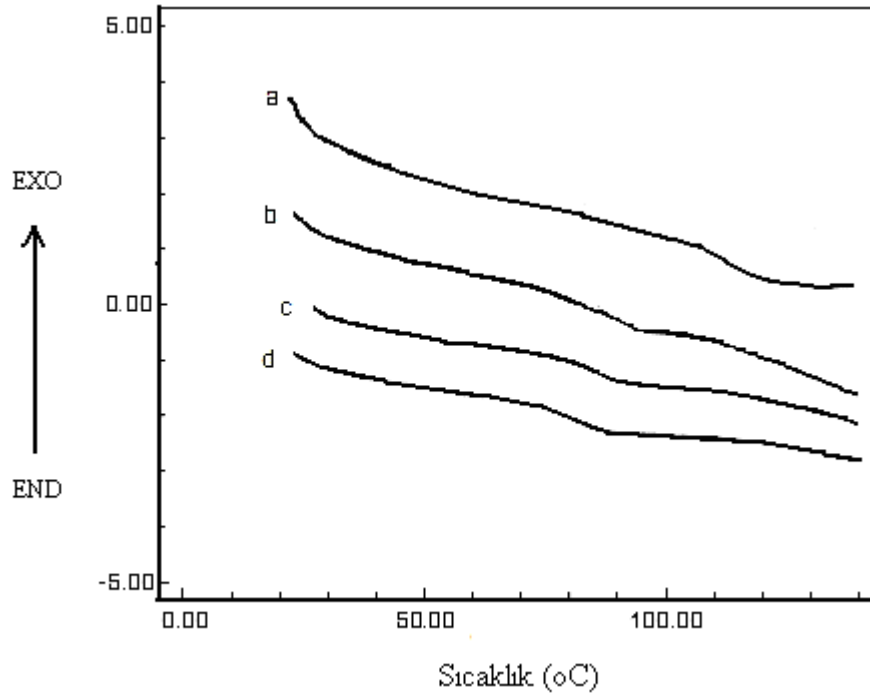
Şekil 3.40. Kumarin uçlu P(BMA)'nın TGA eğrisi (10 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtıldı)

3.12.8. P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşılatıcısı ve P[(MMA-ko-KMS)-g-BMA] Graft Kopolimerinin DSC ve TGA Ölçümleri

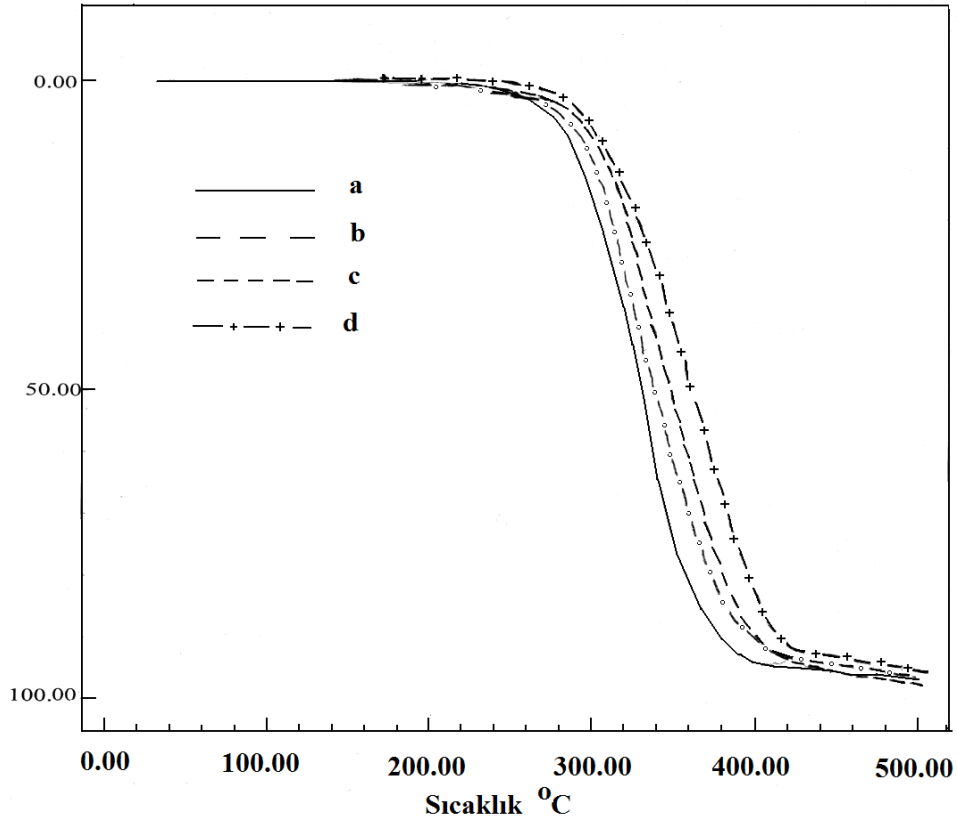
Poli(metilmetakrilat-ko-klormetilstiren%9) makrobaşılatıcısı ve BMA ile hazırlanan graft kopolimerlerinin DSC ve TGA verileri Tablo 3.30'da, DSC ve TGA eğrileri Şekil 3.41, 3.42'de gösterildi.

Tablo 3.30. Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri

Polimerler	T _{baş} (°C)	%50(°C)	350 °C'de %Ağırlık kaybı	400 °C'de %Ağırlık kaybı	420 °C'deki %Artık	T _g
P(MMA-ko-KMS%9)(Makrobaşılatıcı)	223	327	75	92	7	110
P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA% (48 saat graftlaşma reaksiyon süresinden sonra)	235	335	64	89	8	89
P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA%81 (72 saat graftlaşma reaksiyon süresinden sonra)	238	344	55	89	8	86
P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA%87 (96 saat graftlaşma reaksiyon süresinden sonra)	240	357	44	83	10	83



Şekil 3.41. Makrobaşılatıcı ve Graft kopolimerlerin DSC eğrileri a) Makrobaşılatıcı, b) 48 saatte graftlaştırılan kopolimer, c) 72 saatte graftlaştırılan kopolimer, d) 96 saatte graftlaştırılan kopolimer



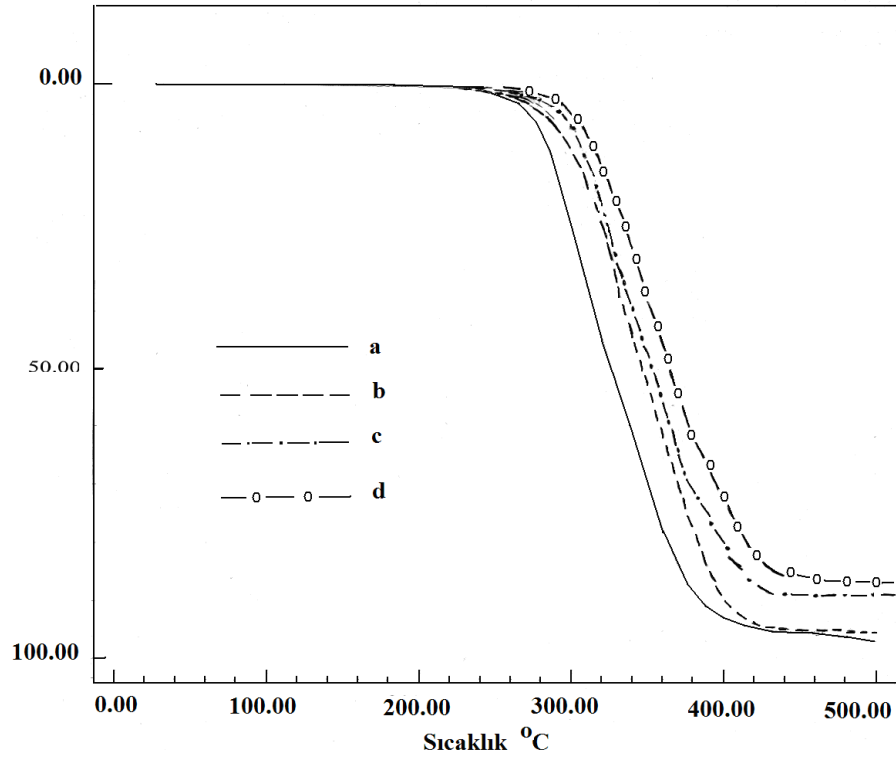
Şekil 3.42. Makrobaşlatıcı ve Graft kopolimerlerin TGA eğrileri a) Makrobaşlatıcı, b) 48 saatte graftlaştırılan kopolimer, c) 72 saatte graftlaştırılan kopolimer, d) 96 saatte graftlaştırılan kopolimer

3.12.9. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft Kopolimerinin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Ölçümleri

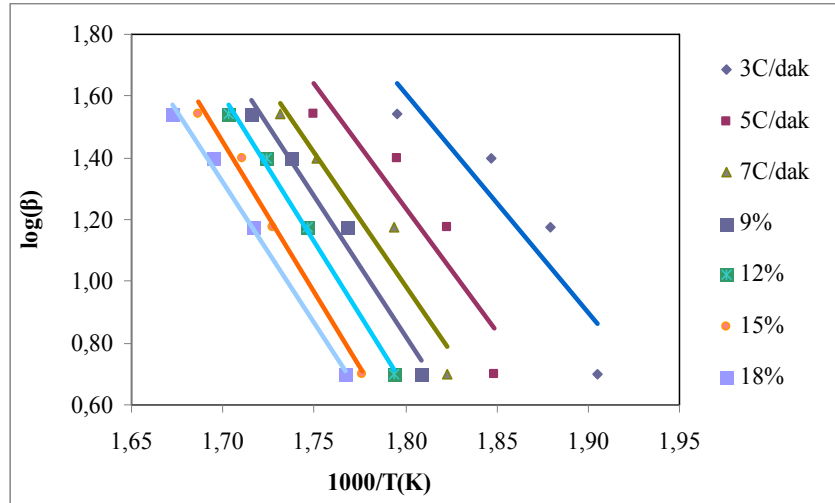
BMA'nın 96 saat sürede graftlaşma reaksiyonu ile hazırlanan P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] örnekleri azot atmosferi altında 5, 15, 25 ve 35 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar Şekil 3.43'de, deneysel veriler ise Tablo 3.31'de verildi. Farklı dönüşümlerde belirlenen Flynn-Wall-Ozawa eğrileri Şekil 3.44'de, Tang eğrileri Şekil 3.45, Kissenger eğrisi Şekil 3.46'da gösterildi.

Tablo 3.31. Graft kopolimer için farklı ısıtma hızlarındaki termogravimetrik veriler

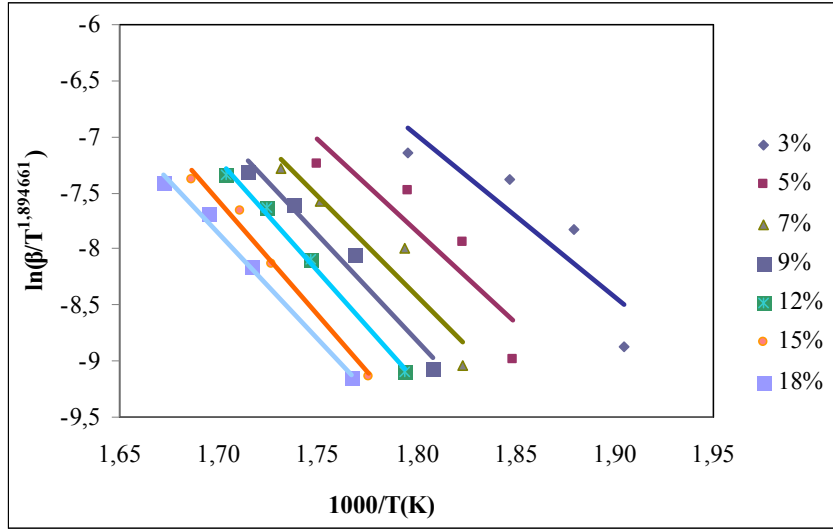
Polimerler	T _{baş} (°C)	%50 (°C)	420 °C'deki %Artık	T _{max}
5 °C/dak	245	326.5	5	328
15 °C/dak	250	348	5.3	350
25 °C/dak	260	354	16	362
35 °C/dak	270	365	18	376



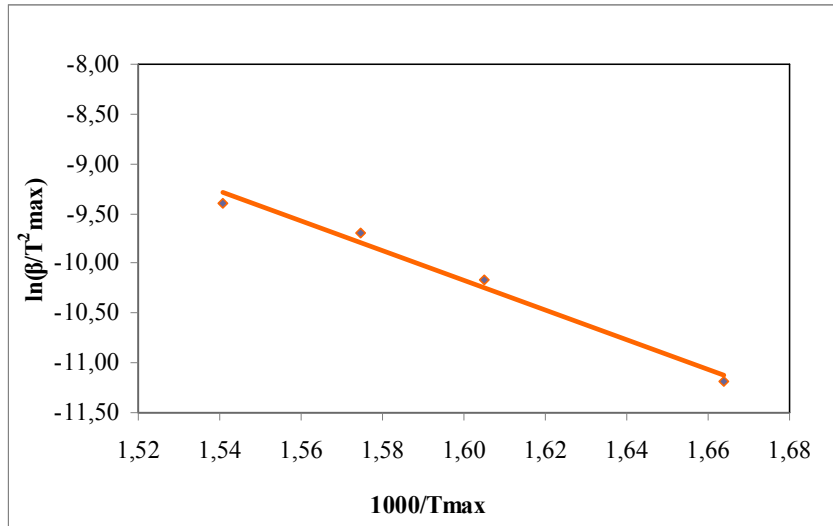
Şekil 3.43. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri
a) 5 °C/dk, b) 15 °C/dk, c) 25 °C/dk, d) 35 °C/dk



Şekil 3.44. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin %3–18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri



Şekil 3.45. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin %3–18 bozunma aralığındaki Tang eğrileri



Şekil 3.46. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin Kissenger eğrisi

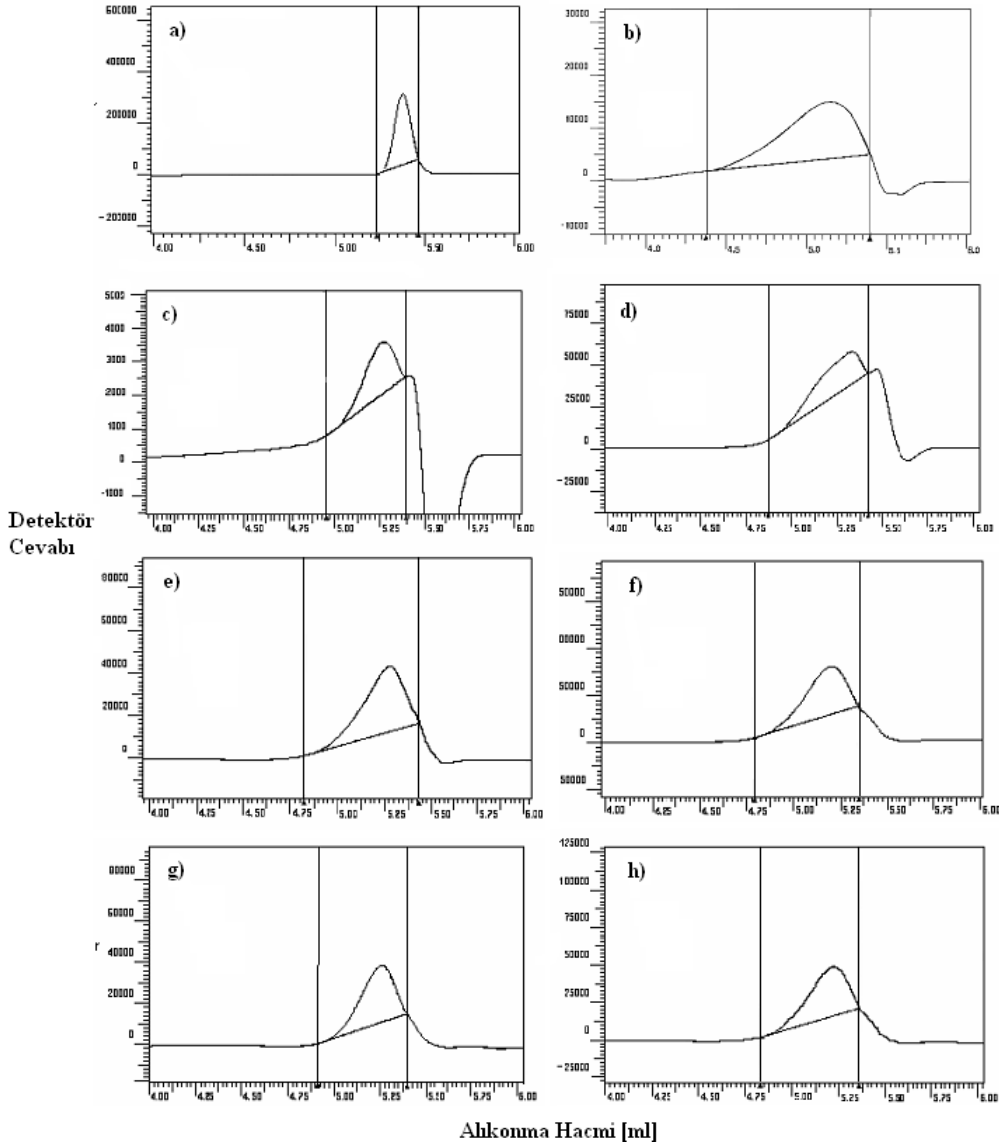
3.13. Polimerlerin GPC Ölçümleri

3.13.1. P(KMA), P(BMA), P(KMA-ko-BMA % 24, 40, 58, 65, 76, 85) Homo ve Kopolimerlerinin GPC Ölçümleri

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25 °C’de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1 mL/dk çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. Homo ve kopolimerlerinin GPC ölçümleri Şekil 3.47’de, verileri ise Tablo 3.32’de özetlendi.

Tablo 3.32. Homo ve kopolimerlerin GPC verileri

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI(=Mw/Mn)
P(KMA)	2049	2115	2185	2115	1.03
P(KMA-ko-BMA %24)	3779	4227	4766	4227	1.18
P(KMA-ko-BMA %40)	3872	4866	6191	4865	1.25
P(KMA-ko-BMA %58)	3774	4813	6427	4813	1.27
P(KMA-ko-BMA %65)	5329	6524	8227	6524	1.22
P(KMA-ko-BMA %76)	4034	4669	5490	4669	1.15
P(KMA-ko-BMA %85)	5009	6055	7520	6055	1.20
P(BMA)	7458	1758	4544	1758	2.35



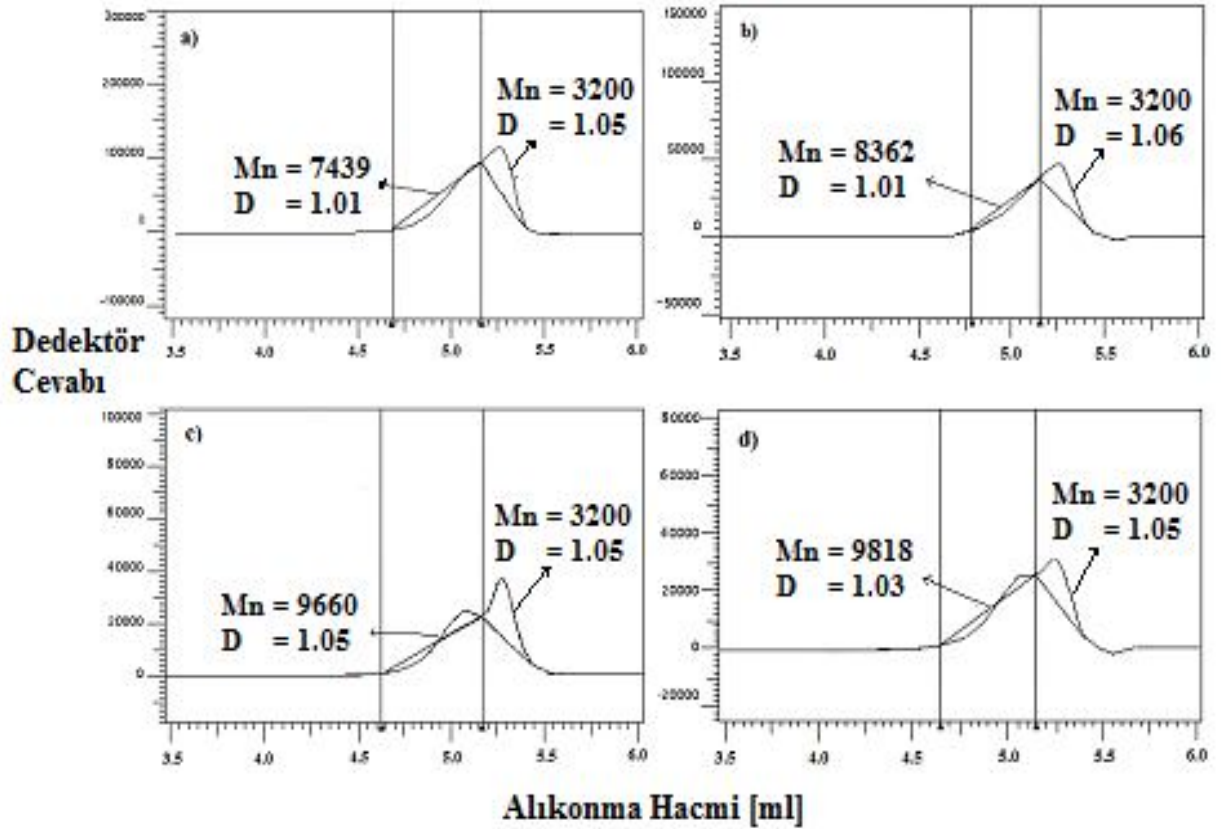
Şekil 3.47. Homo ve kopolimerlerin GPC ölçümleri a) P(KMA), b) P(BMA), c) P(KMA-ko-BMA %24), d) P(KMA-ko-BMA %40), e) P(KMA-ko-BMA %58), f) P(KMA-ko-BMA %65), g) P(KMA-ko-BMA %76), h) P(KMA-ko-BMA %85)

3.13.2. P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısı ve P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft Kopolimerlerinin GPC Ölı ımleri

Poli(metil metakrilat-ko-klormetil stiren) makrobaşlatıcısı ve BMA ile hazırlanan graft kopolimerinin GPC     mleri Şekil 3.48’de, verileri ise Tablo 3.33 ’de verildi.

Tablo 3.33. Makrobaşlatıcı ve graft kopolimerlerin GPC verileri

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI(=Mw/Mn)
P(MMA-ko-KMS%9)	7439	7523	7607	7523	1.31
P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA](48 saat graftlaşma reaksiyonundan sonra)	8362	8466	8568	8466	1.01
P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] (72 saat graftlaşma reaksiyonundan sonra)	9660	10209	10789	10209	1.05
P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] (96 saat graftlaşma reaksiyonundan sonra)	9818	10209	10612	10209	1.03



Şekil 3.48. Makrobaşlatıcı ve graft kopolimerlerin GPC eğrileri: a) P(MMA-ko-KMS%9), b) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA](48 saat), c) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA](72 saat), d) P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA](96 saat)

3.14. Polimerlerin Viskozite Ölçümleri

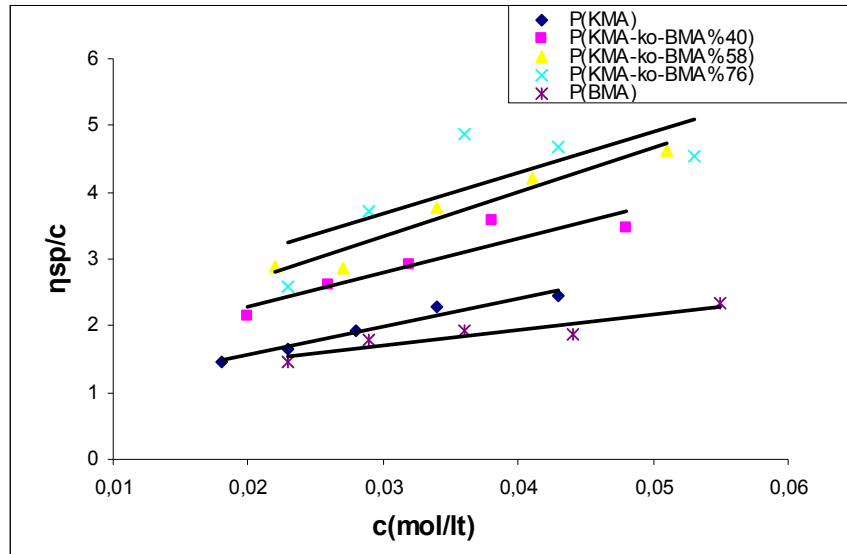
Kopolimerlerin viskozite ölçümleri, Ubbelohde viskozimetresi ile 25 °C’de THF çözücüsü kullanılarak yapıldı. Spesifik viskozite(η_{sp}),

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c^2 \text{ (Huggins Bağıntısı)'} \text{ na göre;}$$

η_{sp} / c ; c grafiği bir doğru verir. Spesifik viskozitenin polimer derişimine oranı, polimer derişimine (c) karşı grafiğe geçirilerek, grafiğin kaymasından polimerlerin intrinsink viskoziteleri ($[\eta]$) belirlendi.

3.14.1. P(KMA),P(KMA-ko-BMA%65), P(KMA-ko-BMA%40) , P(KMA-ko-BMA%85) ve P(BMA) Homo ve Kopolimerlerinin Viskozite Ölçümleri

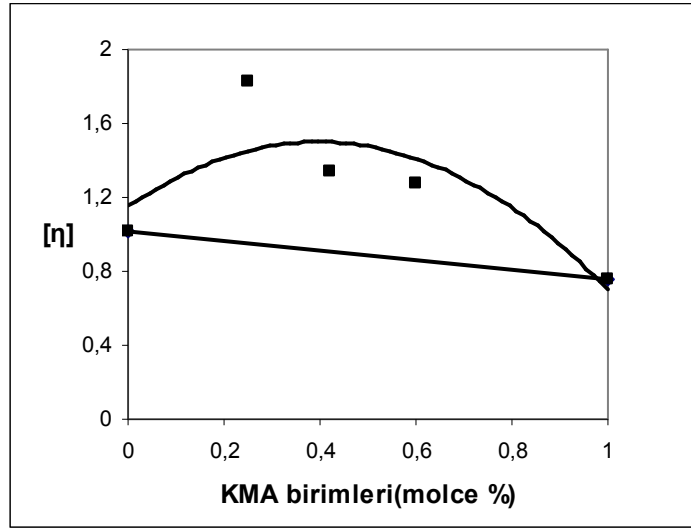
Spesifik viskozitenin polimer derişimine karşı grafiği Şekil 3.49’da, intrinsink viskozite değerleri Tablo 3.34’de ve KMA birimlerinin mol yüzdesiyle intrinsink viskozite değerlerinin değişimi ise Şekil 3.50’de verildi.



Şekil 3.49. Homo ve Kopolimerlerin η_{sp}/c -c grafiği

Tablo 3.34. Kopolimerlerin oda sıcaklığında ölçülen intrinsink viskozite değerleri

Polimerler	İntrinsink viskozite $[\eta]$
P(KMA)	0.754
P(KMA-ko-BMA %40)	1.277
P(KMA-ko-BMA %58)	1.343
P(KMA-ko-BMA %76)	1.823
P(BMA)	1.017

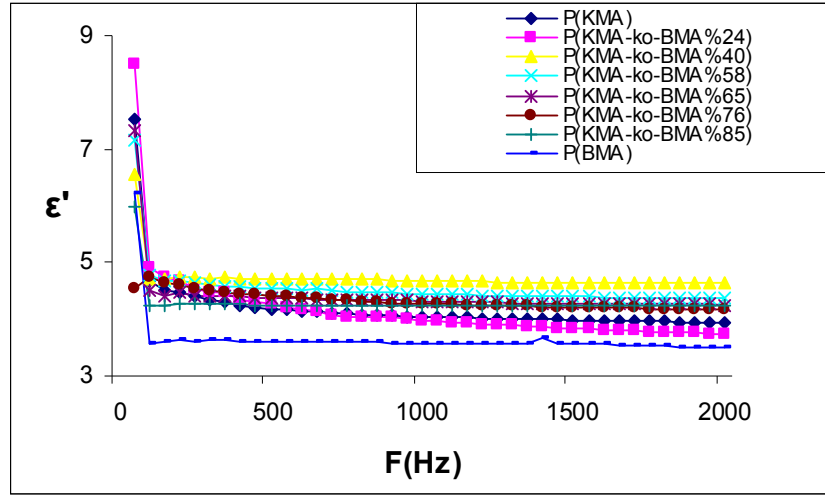


Şekil 3.50. KMA birimlerinin mol yüzdesinin $[\eta]$ ile değişim grafiği

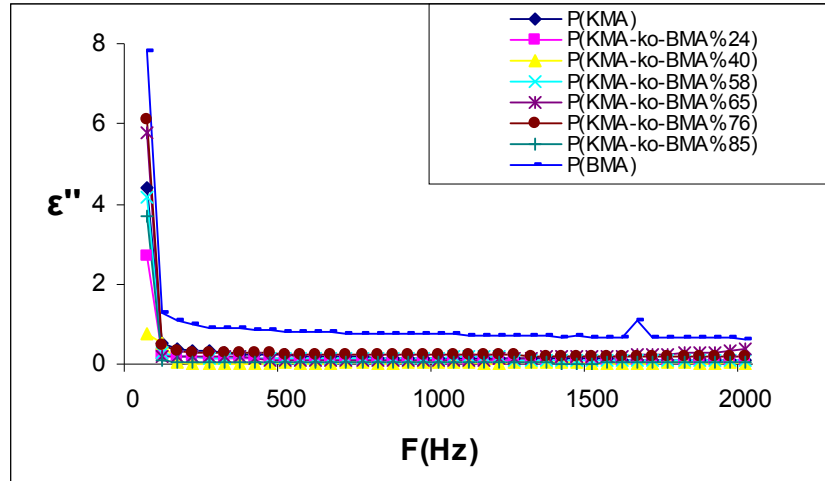
3.15. Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin dielektrik özellikleri incelendi. Bunun için uygun miktardaki polimer örnekleri 4 ton basınç altında pellet haline getirildi. Ayrıca toz halindeki polimer ile toplam bileşimin molce %5, %10 ve %15'i olacak şekilde tartımı alınan EuCl_3 'ün mermer bir havanda iyice karıştırılmasıyla elde edilen katkılı polimer de 4 ton basınç altında pellet haline getirildi. Hazırlanan pelletlerin kalınlığı ölçüldü. Daha sonra pellet yüzeyleri gümüş boyası ile boyanarak, impedans analizörle farklı frekanslarda ve sıcaklıklarda kapasitans, dielektrik kayıp faktörü ve kondüktans gibi dielektrik parametreleri alındı. Bu ölçümlerden dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kaybı (ϵ'') ve iletkenlik(σ) değerleri hesaplanarak frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kaybı (ϵ'') değerlerinin sıcaklık ve frekansa karşı grafikleri BMA ve KMA'nın kopolimer ve homopolimerleri için Şekil 3.51, 3.52, 3.53 ve 3.54'de, farklı oranlarda EuCl_3 içeren kopolimer ve homopolimerleri için Şekil 3.55–3.74'de, makrobaşılatıcı ve graft kopolimer (96 saat) için Şekil 3.75–3.82'de, polimerlerin saf ve EuCl_3 içeren hallerinin $\log\sigma$ - $\log\omega$ grafikleri Şekil 3.83–3.90'da verilmiştir.

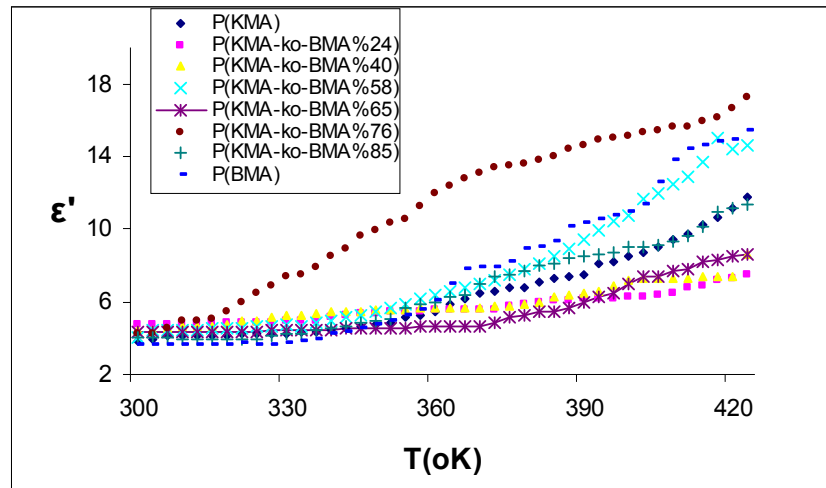
3.15.1. P(KMA-ko-BMA) Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri



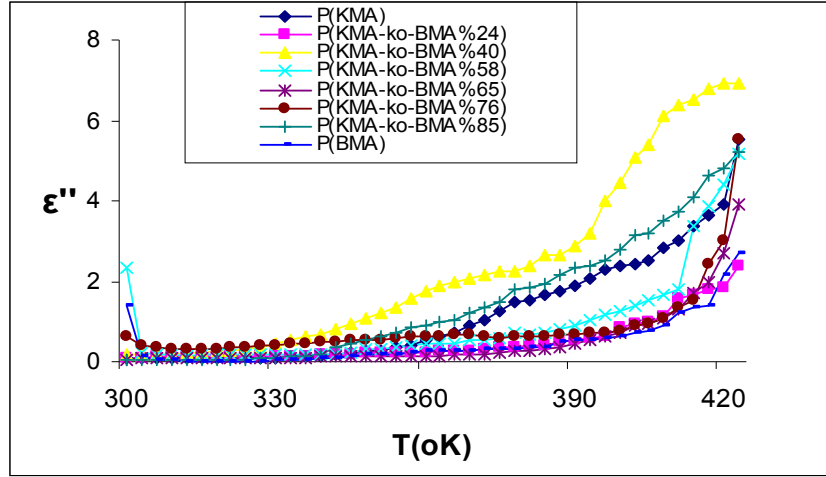
Şekil 3.51. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.52. Polimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

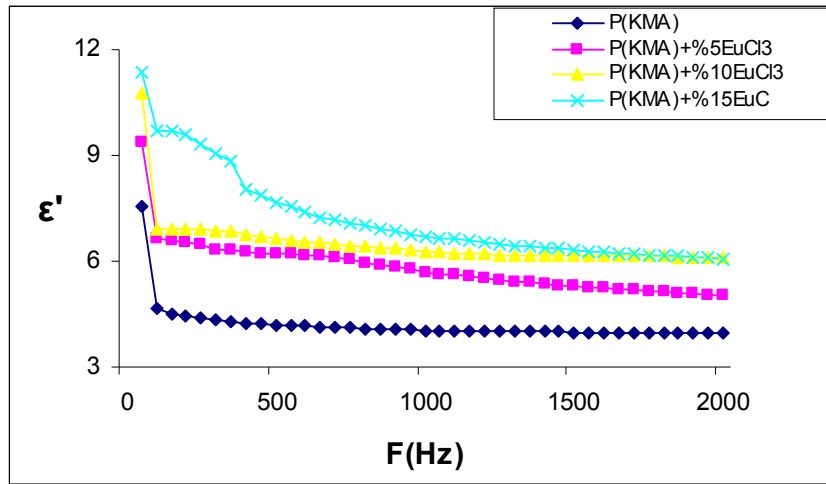


Şekil 3.53. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

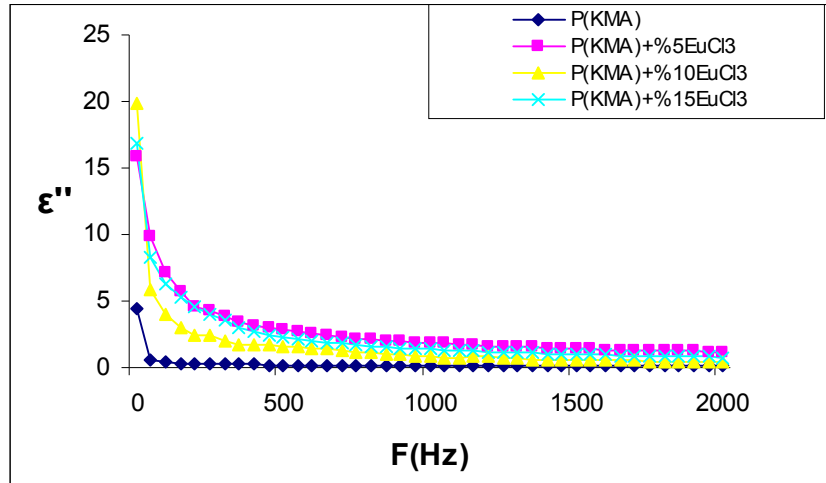


Şekil 3.54. Polimerlerin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği

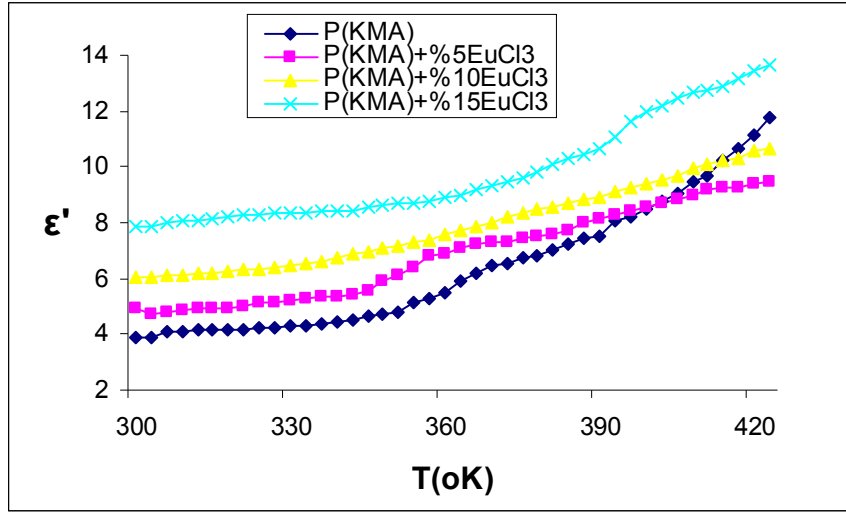
3.15.2. EuCl_3 ile Doplanmış P(KMA-ko-BMA) Kopolimerlerinin Dielektrik Ölçümleri



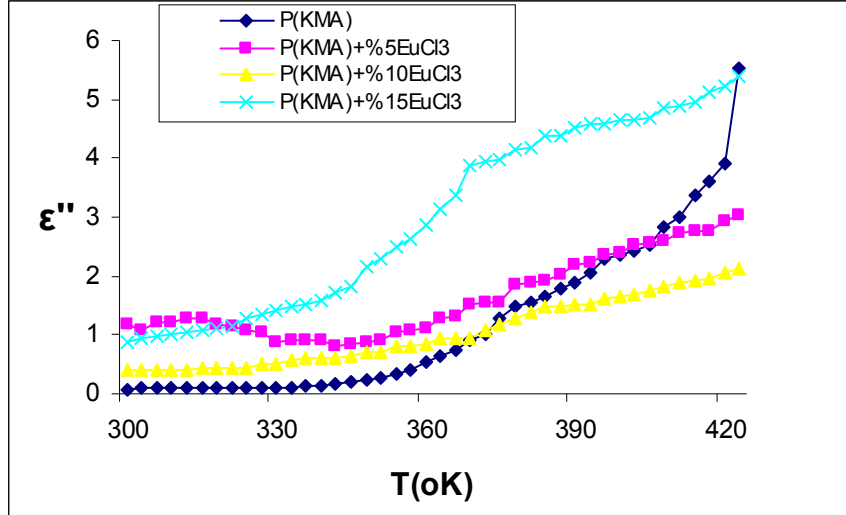
Şekil 3.55. P(KMA) Homopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



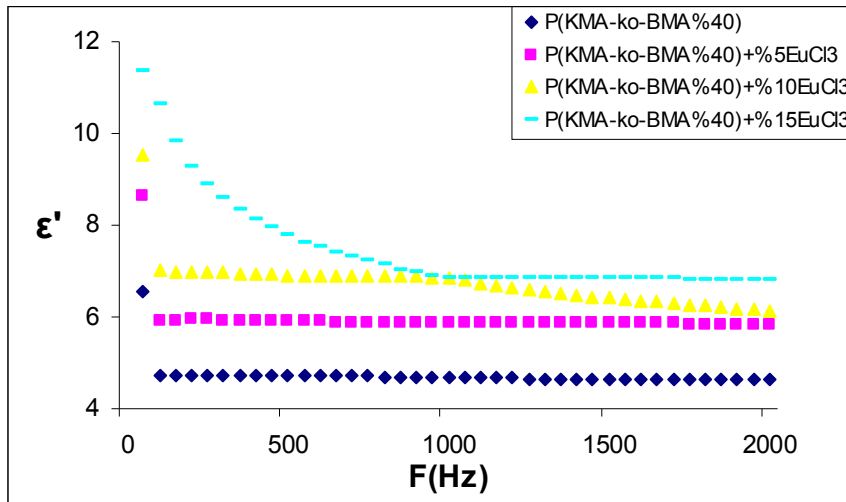
Şekil 3.56. P(KMA) Homopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği



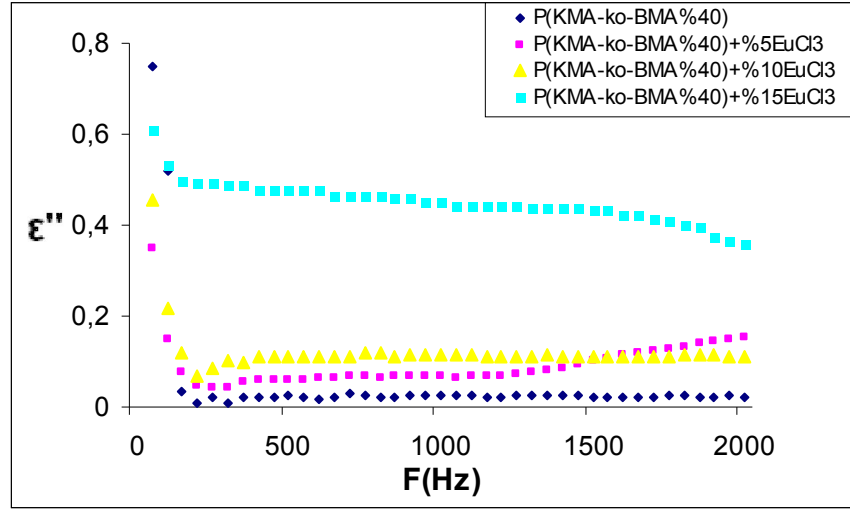
Şekil 3.57. P(KMA) Homopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği



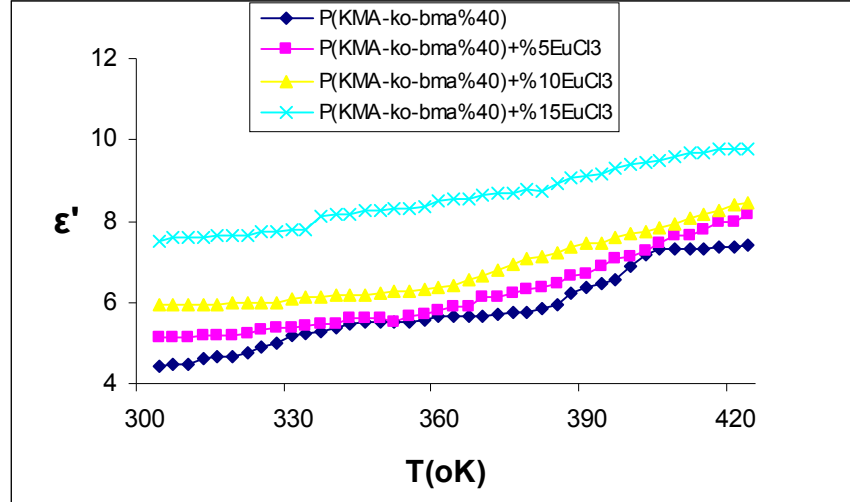
Şekil 3.58. P(KMA) Homopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği



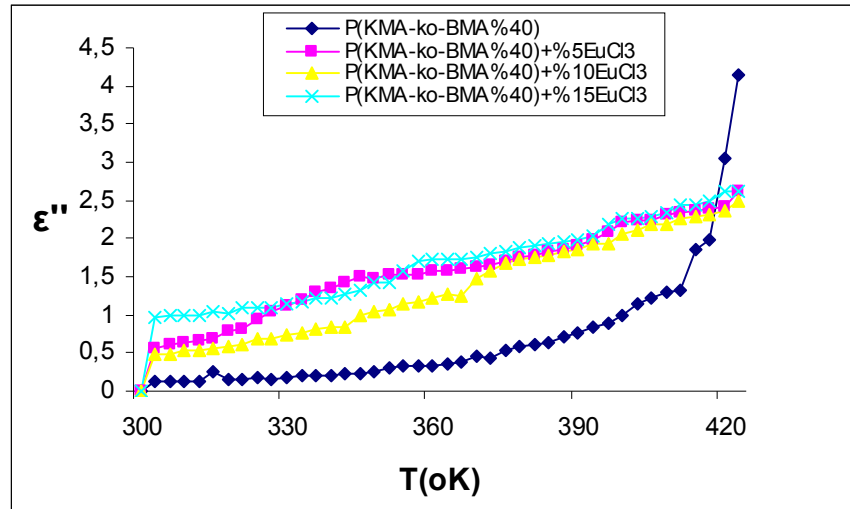
Şekil 3.59. P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



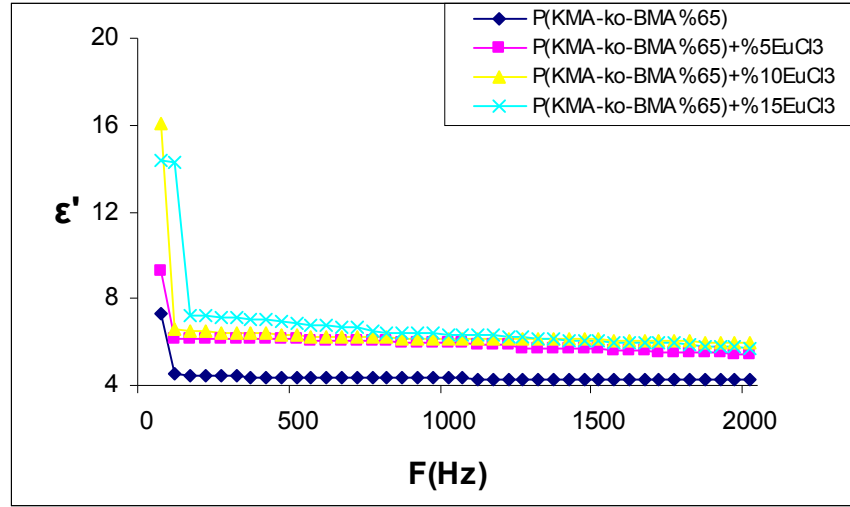
Şekil 3.60. P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği



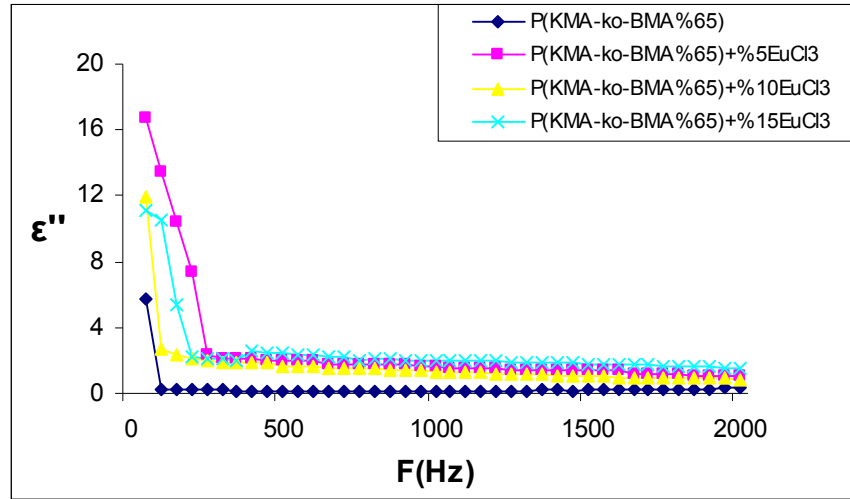
Şekil 3.61. P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği



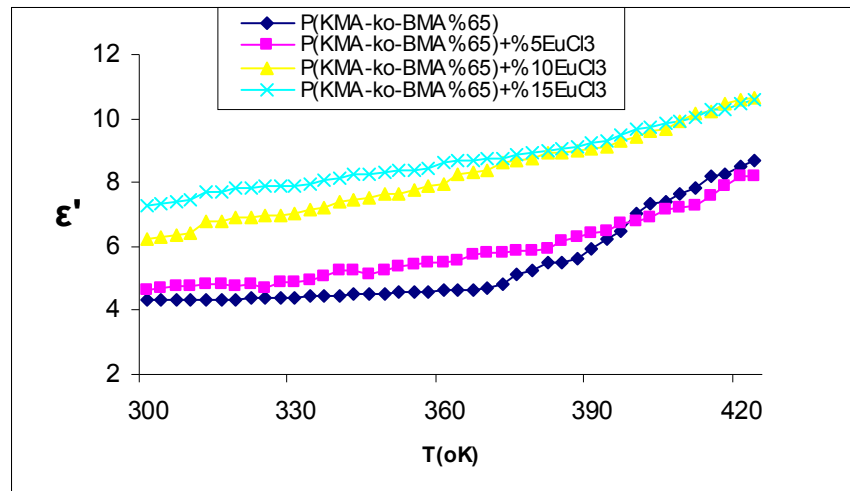
Şekil 3.62. P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği



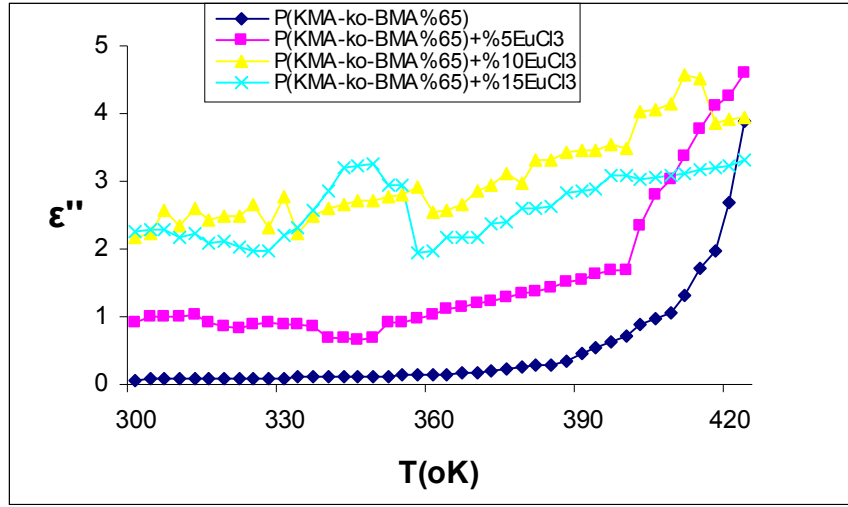
Şekil 3.63. P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



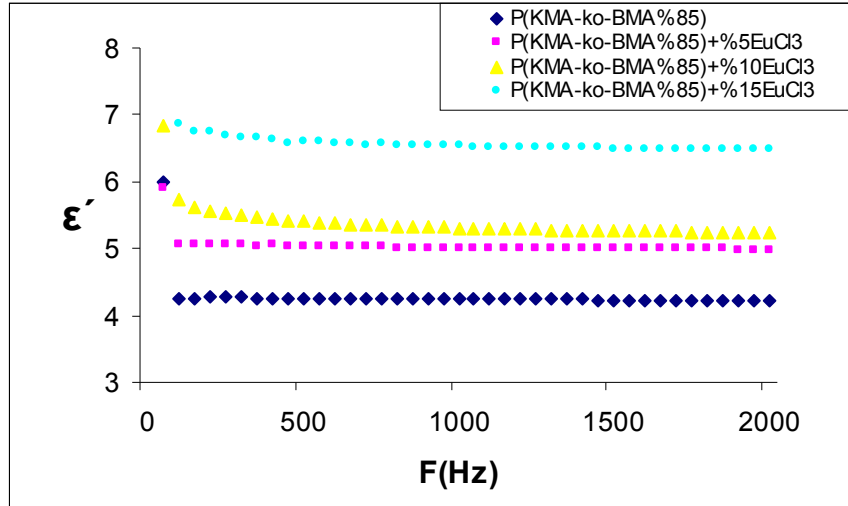
Şekil 3.64. P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği



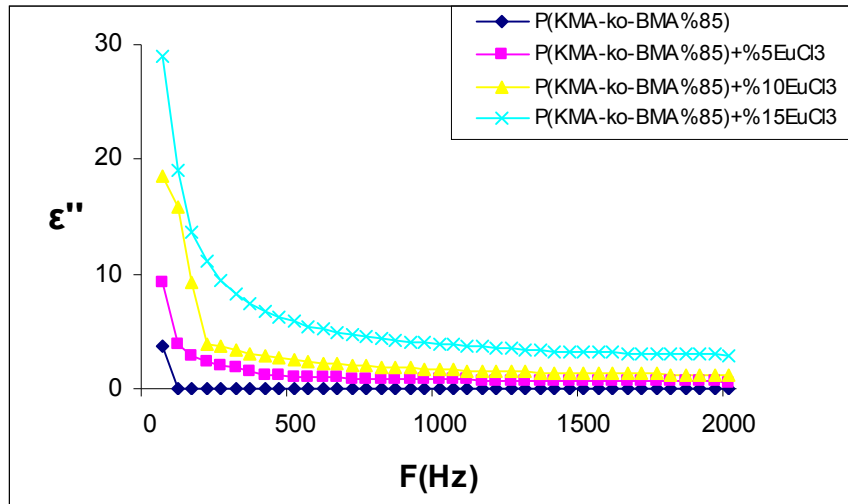
Şekil 3.65. P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği



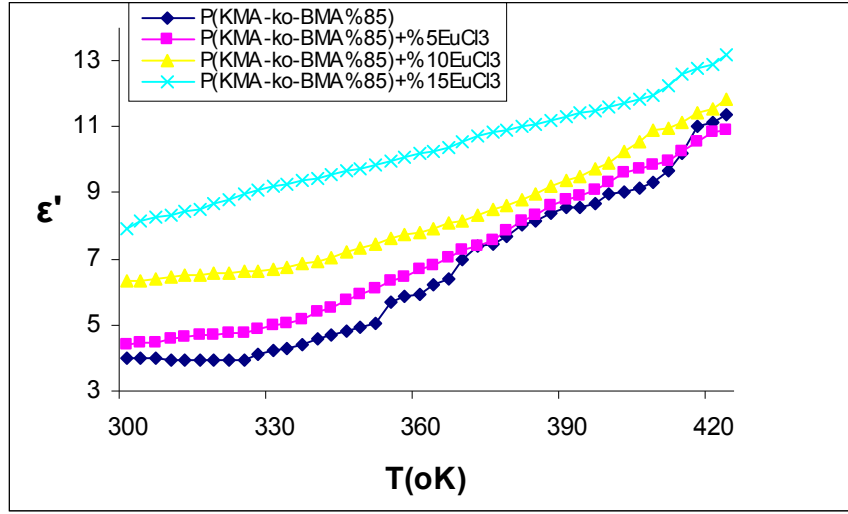
Şekil 3.66. P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği



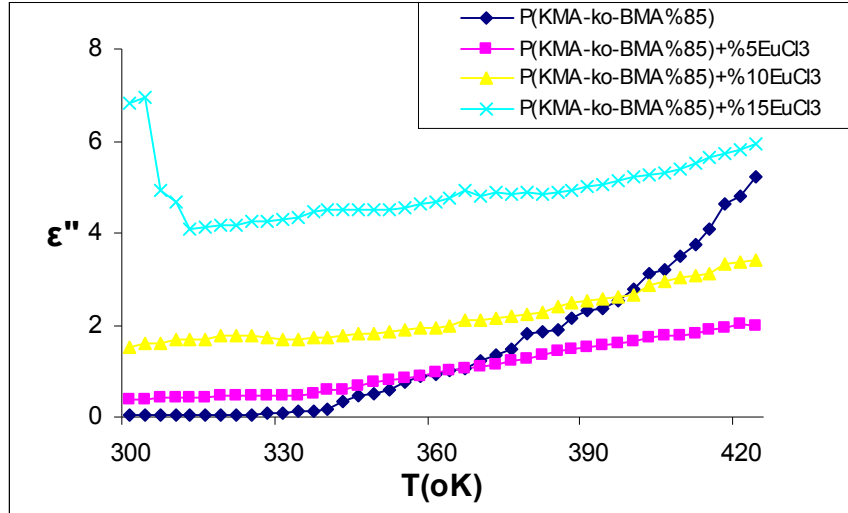
Şekil 3.67. P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



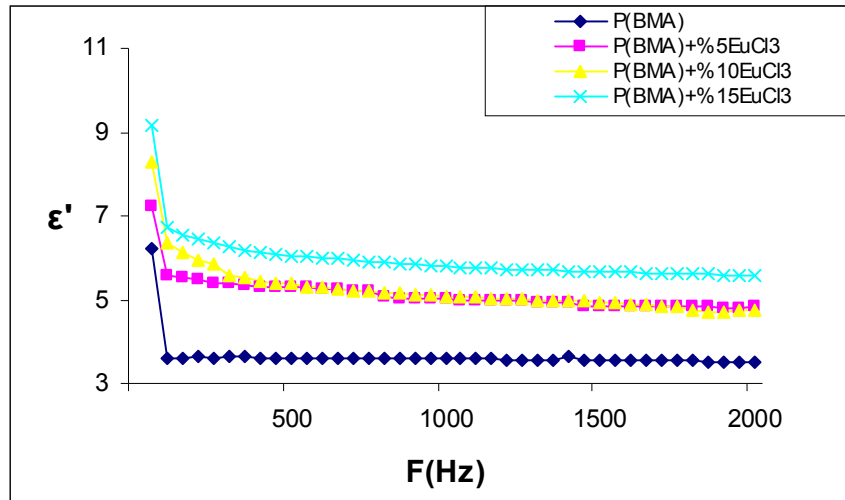
Şekil 3.68. P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği



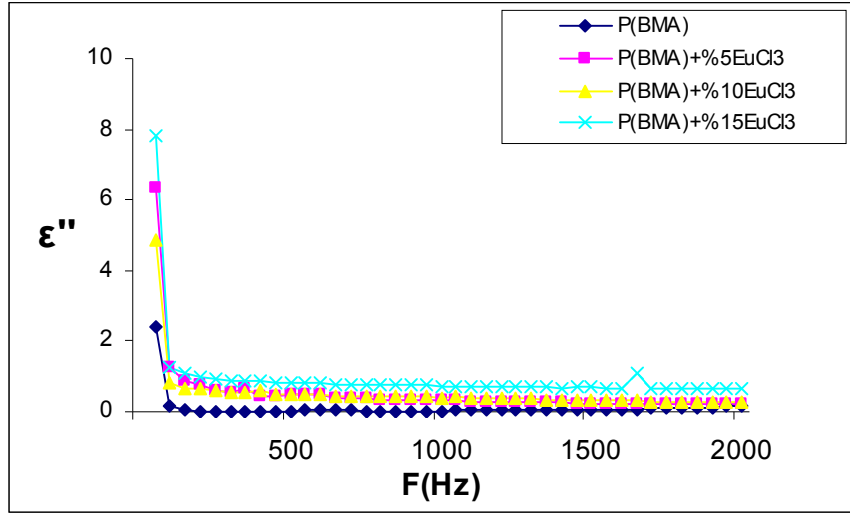
Şekil 3.69. P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği



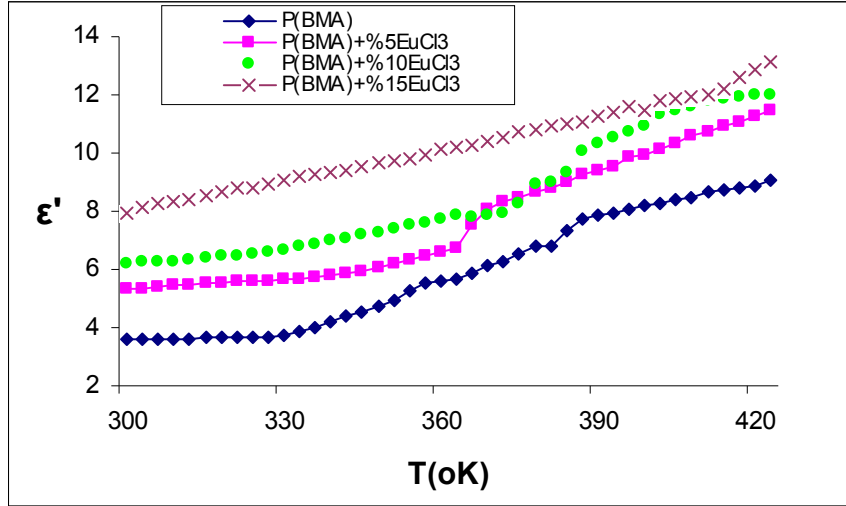
Şekil 3.70. P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği



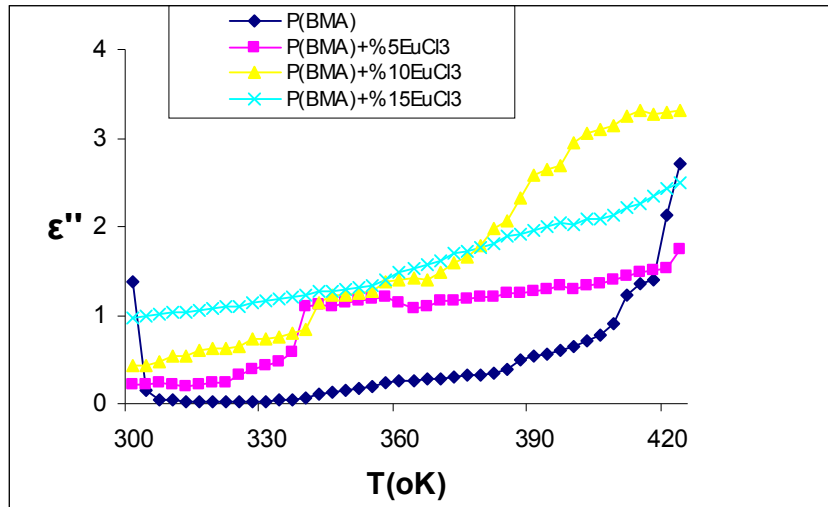
Şekil 3.71. P(BMA) Homopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.72. P(BMA) Homopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

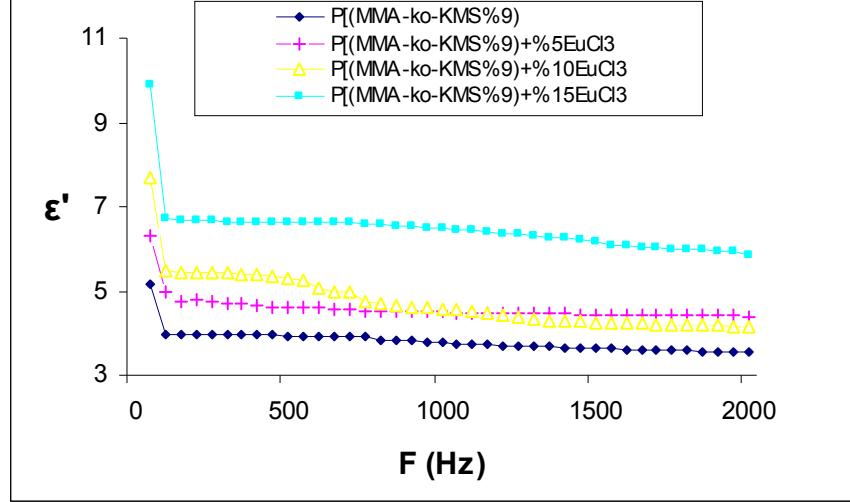


Şekil 3.73. P(BMA) Homopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

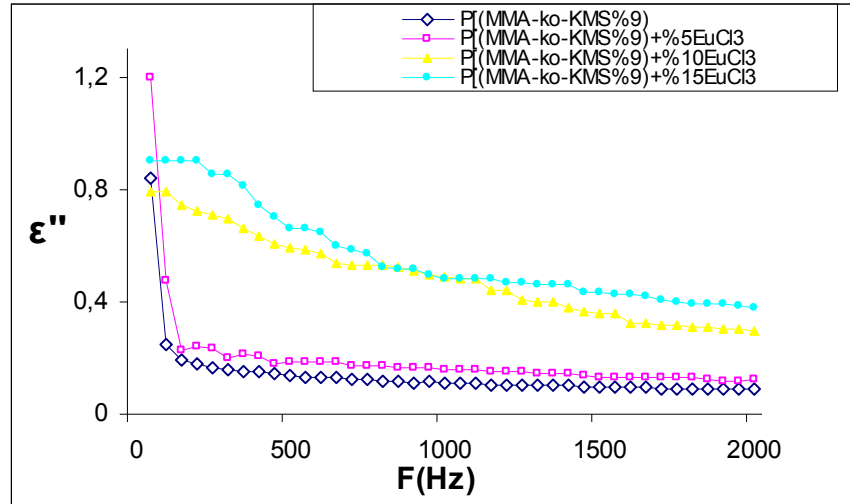


Şekil 3.74. P(BMA) Kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği

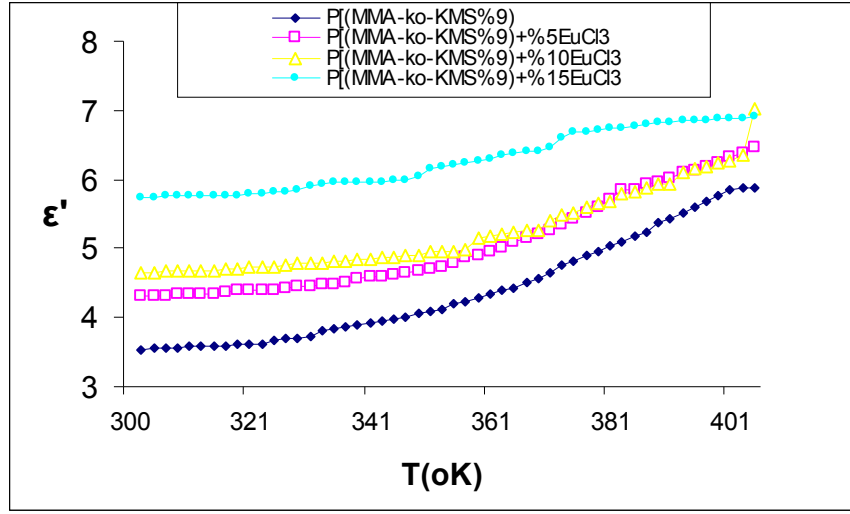
3.15.3. P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşılatıcısının ve Benzilmetakrilat İle Graft Kopolimerinin P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Dielektrik Ölçümleri



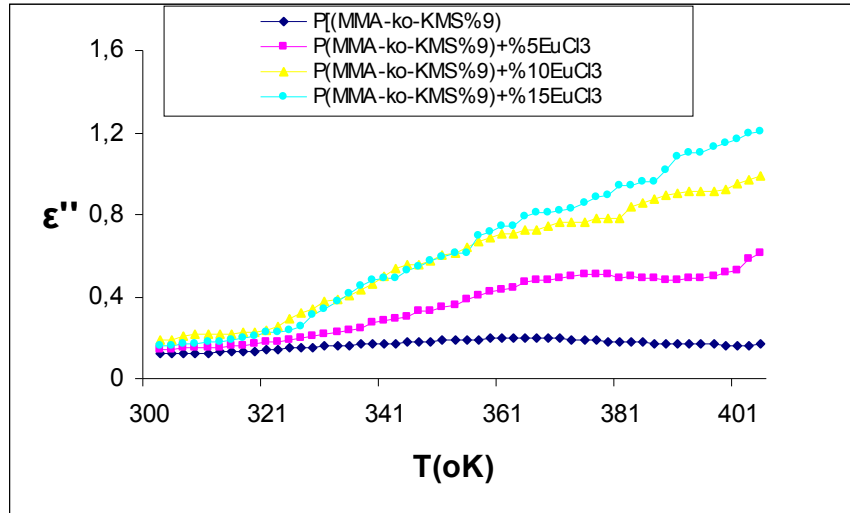
Şekil 3.75. P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşılatıcısının dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



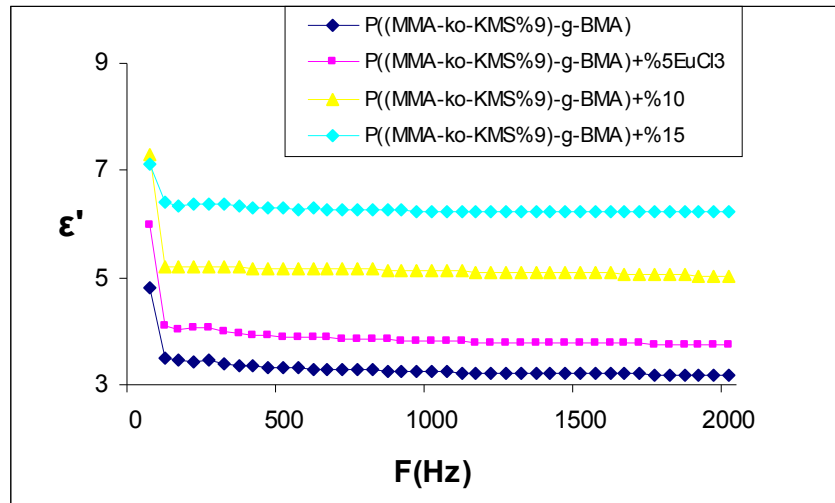
Şekil 3.76. P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşılatıcısının dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği



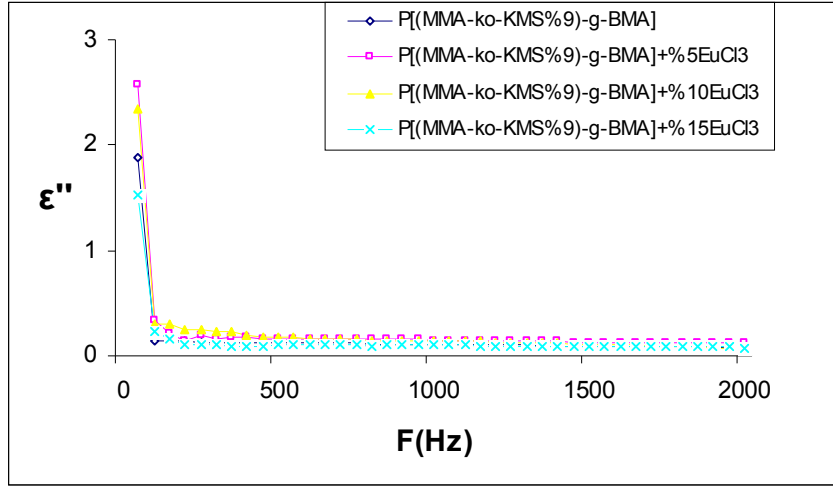
Şekil 3.77. P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısının dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim Grafiği



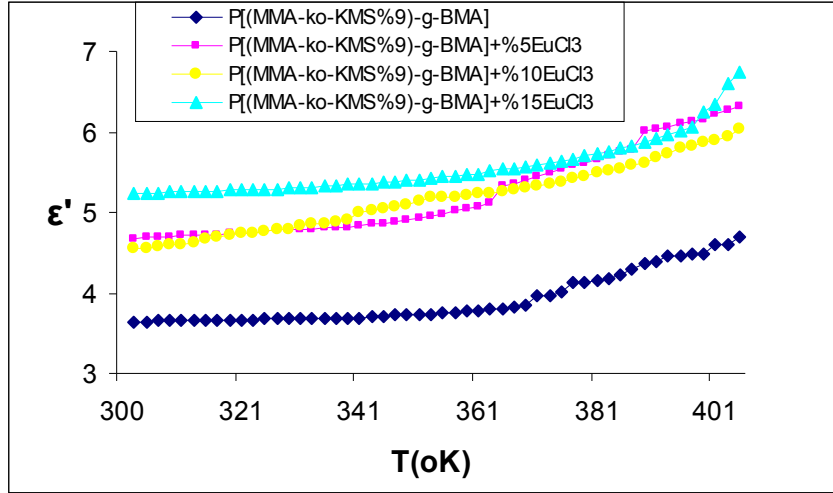
Şekil 3.78. P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısının dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği



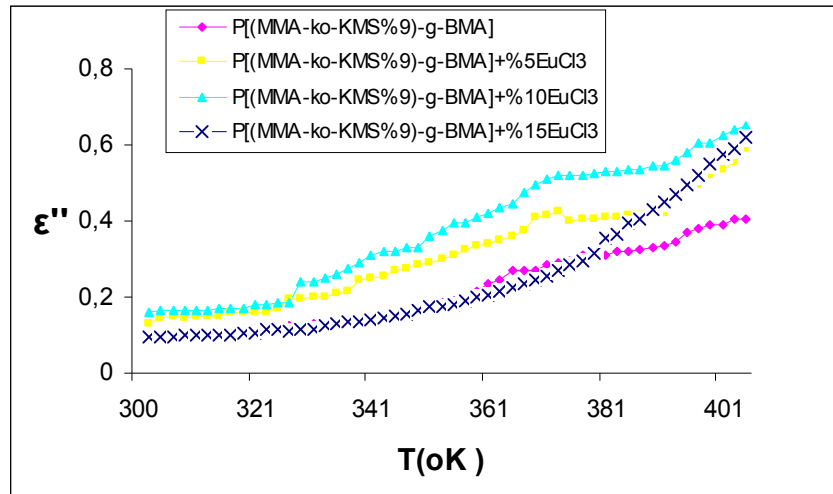
Şekil 3.79. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.80. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

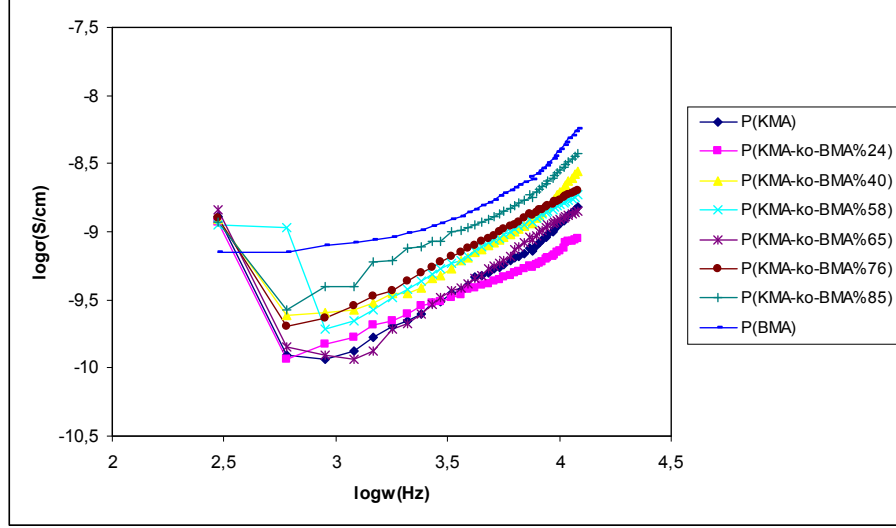


Şekil 3.81. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim Grafiği

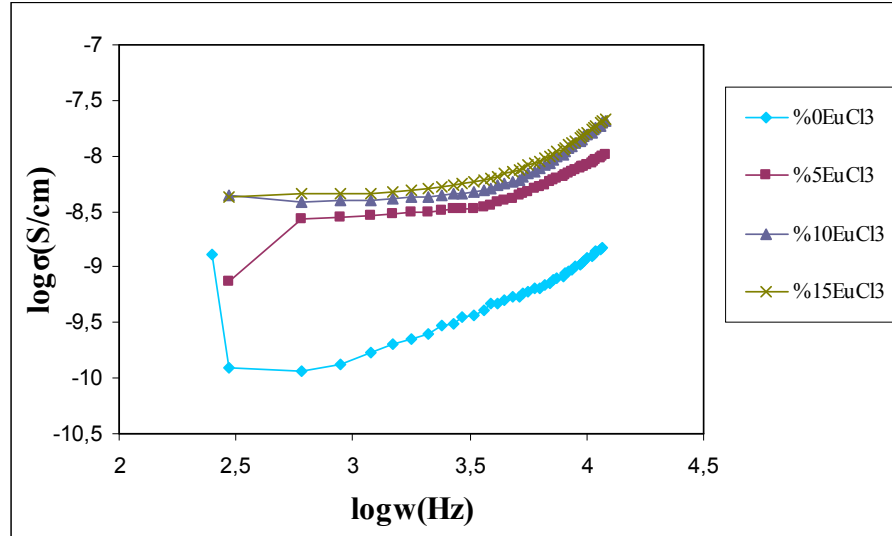


Şekil 3. 82. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği

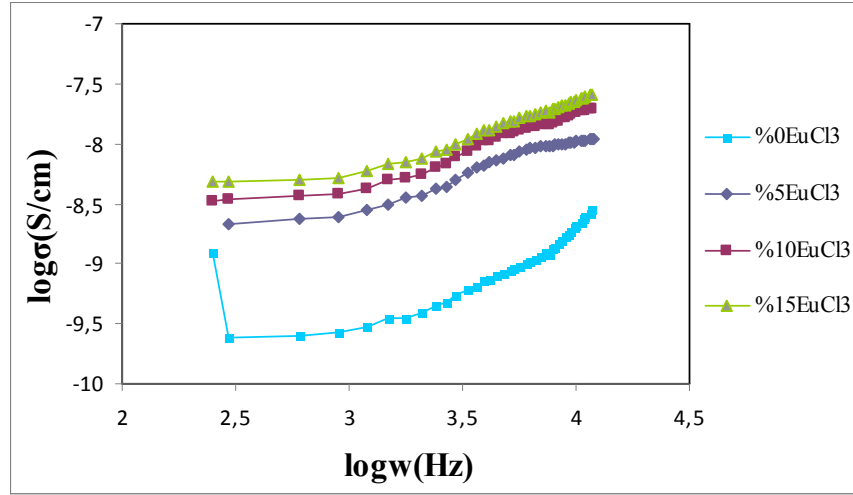
3.15.4. Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri



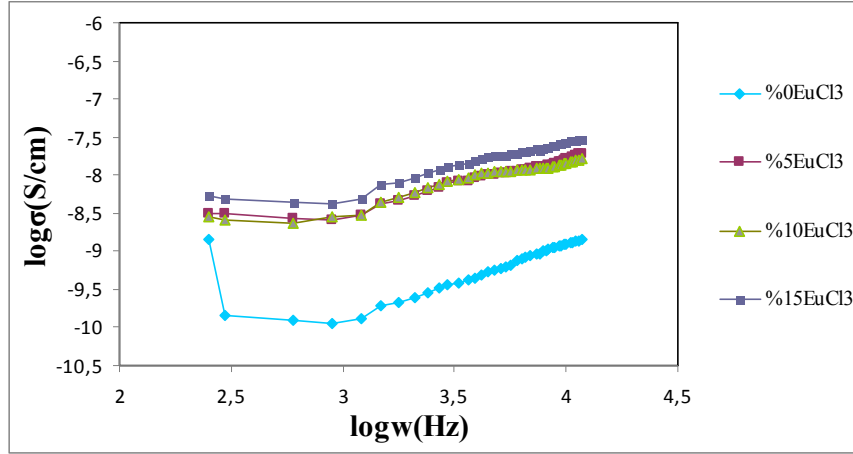
Şekil 3.83. P(KMA-ko-BMA) Kopolimerlerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği



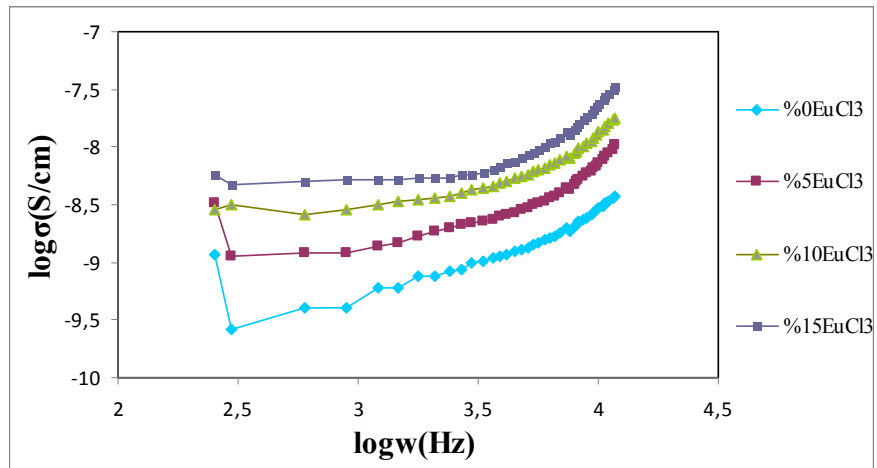
Şekil 3.84. P(KMA) Homopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği



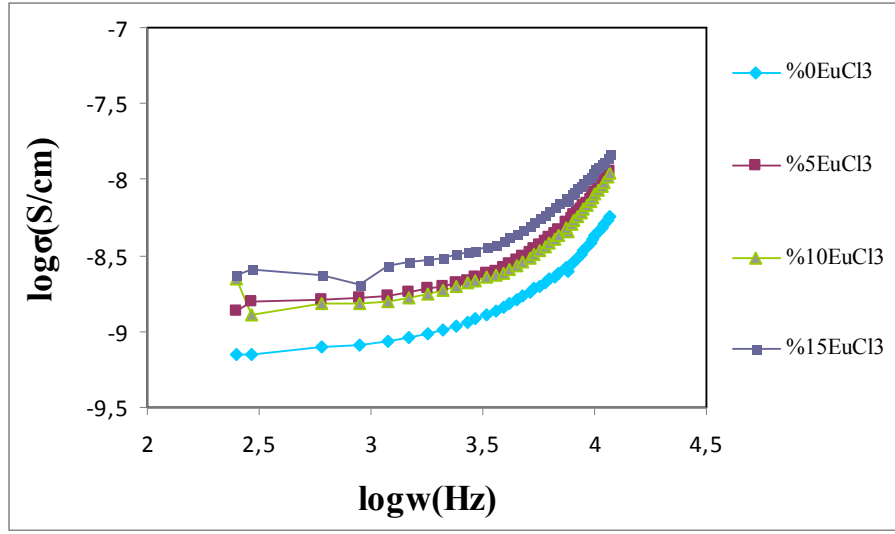
Şekil 3.85. P(KMA-ko-BMA%40) Kopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği



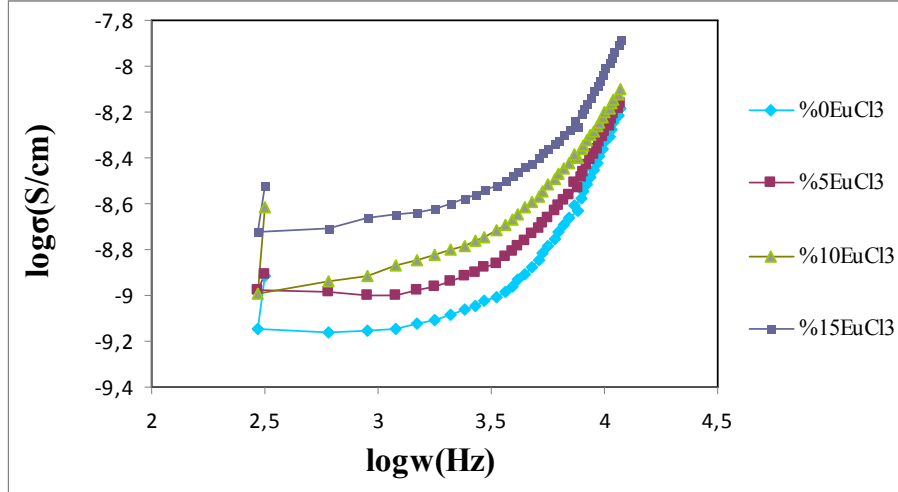
Şekil 3. 86. P(KMA-ko-BMA%65) Kopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği



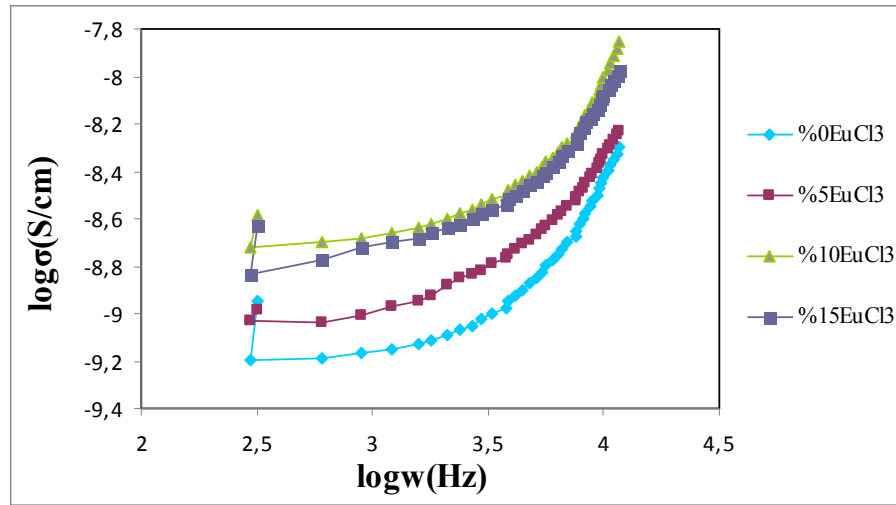
Şekil 3.87. P(KMA-ko-BMA%85) Kopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği



Şekil 3.88. P(BMA) Homopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği



Şekil 3.89. P(MMA-ko-KMS%9) Makrobaşlatıcısının $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği

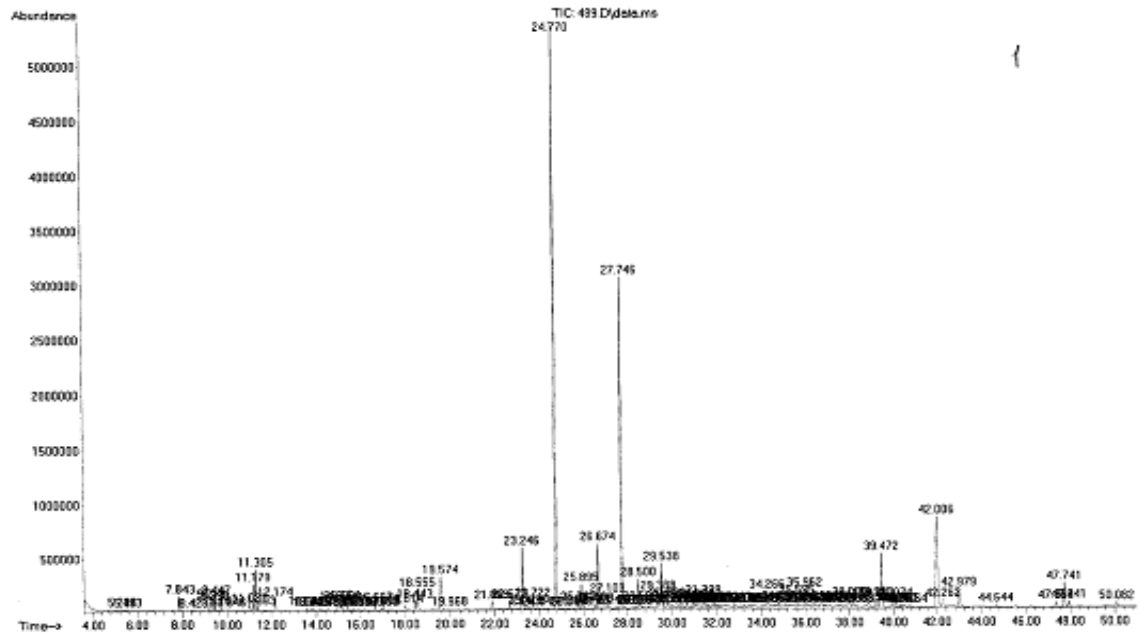


Şekil 3.90. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] Graft kopolimerinin $\log\sigma$ - $\log w$ değişim grafiği

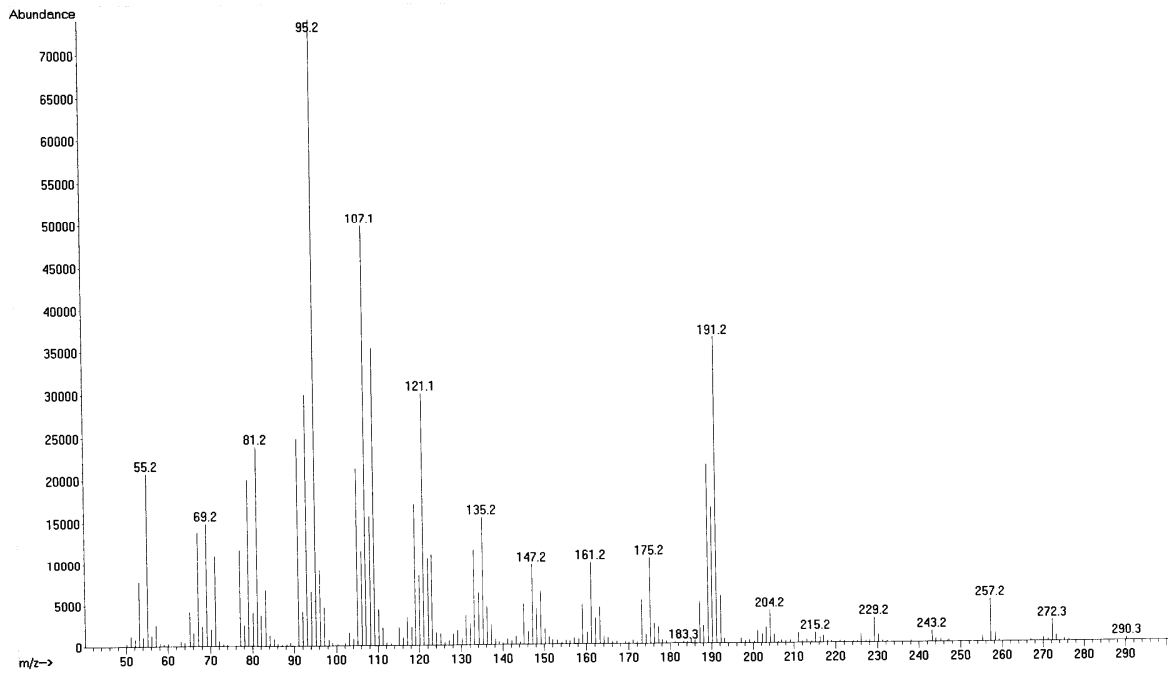
3.16. Polimerlerin Degradasyonuyla Ürün Belirleme Analizleri

3.16.1. Polimerlerin GC-MS ile Ürün Analizi

Serbest radikalik polimerizasyon yoluyla hazırlanan P(BMA) homopolimerinin kontrollü olarak oda sıcaklığından 650 °C'ye kadar ısıtılarak elde edilen fraksiyonunun GC kromatogronu ve MS spektrumu Şekil 3.91, 3.92'de verildi.



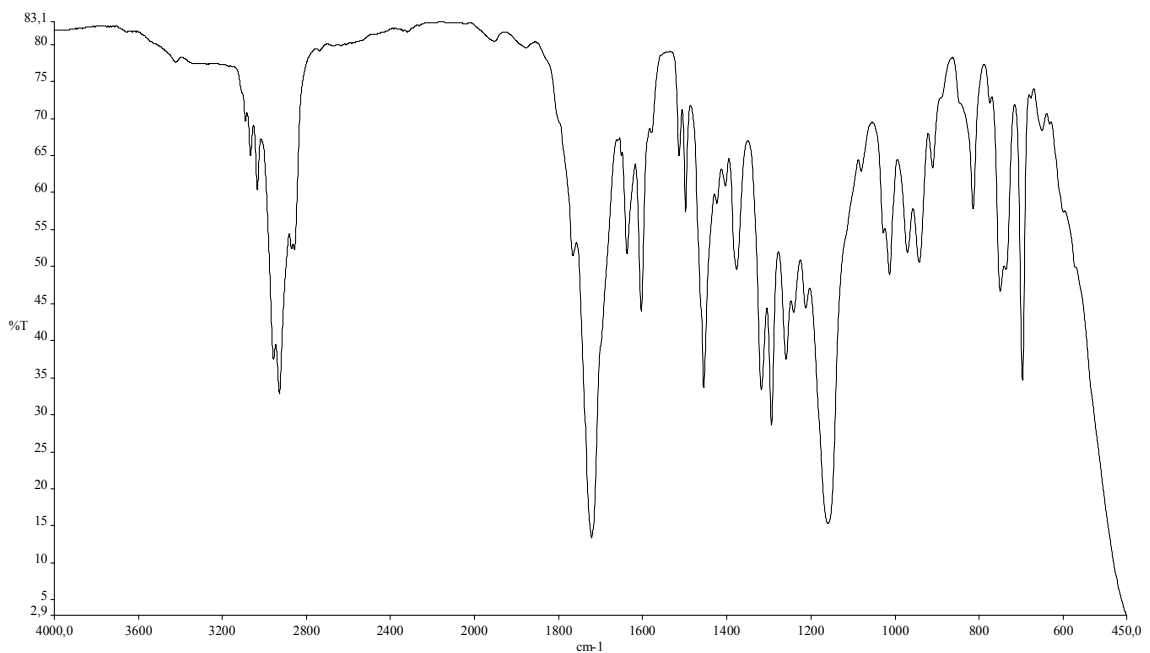
Şekil 3.91. P(BMA)'ın oda sıcaklığından 650 °C'ye kadar oluşan fraksiyonun GC kromotogramı



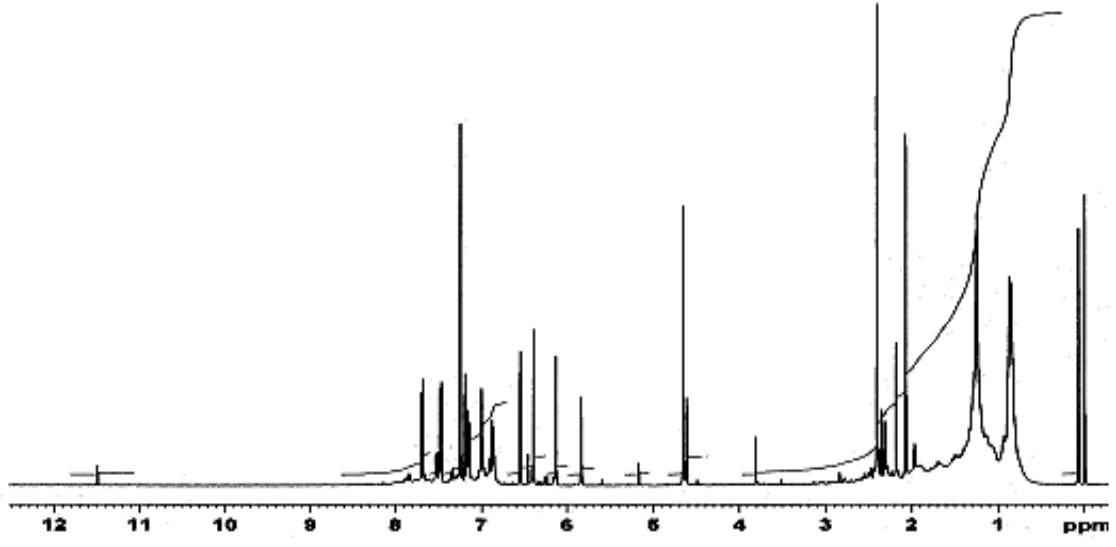
Şekil 3.92. P(BMA)'ın oda sıcaklığından 650 °C'ye kadar oluşan fraksiyonun (CRF) kütle spektrumu (MS).

3.16.2. P(BMA)'ın Degradasyonu ile Elde Edilen Fraksiyonların FT-IR ve NMR Analizleri

Oda sıcaklığından 650°C'ye kadar ısıtılan polimerlerin degradasyonu ile elde edilen soğuk halka fraksiyonunu (CRF) ile oluşan ürünlerin FT-IR, ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.93 ve 3.94'de verildi.



Şekil 3.93. P(BMA)'ın oda sıcaklığından 650°C arasında tutulan degradasyon ürünler(CRF)'in IR Spektrumu



Şekil 3.94. P(BMA)'ın oda sıcaklığından 650°C arasında toplanan degradasyon ürünler (CRF)'in ¹H-NMR Spektrumu

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle metakriloil klorür bileşiği ve ticari olarak alınan kumarin türevi olan 7-hidroksi kumarinin eşit molar miktarları kullanılarak esterleşme reaksiyonu ile KMA monomeri sentezlendi. Oluşan monomerin IR spektrumunda (Şekil 3.1), 3020–3100 cm^{-1} ve 2850–3010 cm^{-1} , de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1732 cm^{-1} –OC=O (ester karbonili), 1620-1566 cm^{-1} C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.2), 7.06–7.71 ppm aromatik halka protonlarını karakterize ederken, 6.41 ppm $\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarından C=O grubuna göre cis konumdaki protonu, 5.81 ppm $\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarından C=O grubuna göre trans konumdaki protonu, 2.06 ppm'deki sinyaller ise $-\text{CH}_3$ protonlarını karakterize etmektedir.

Benzer şekilde metakriloilklorür bileşiği ve benzil alkol bileşiğinin eşit molar miktarları kullanılarak esterleşme reaksiyonu ile benzilmetakrilat (BMA) monomeri sentezlendi. Oluşan monomerin IR spektrumunda (Şekil 3.3), 3008–3100 cm^{-1} ve 2880–3000 cm^{-1} aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1718 cm^{-1} –OC=O (ester karbonili), 1637 cm^{-1} alifatik C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.4), 7.20–7.40 ppm aromatik halka protonlarını karakterize ederken, 6,41 ppm $\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarından C=O grubuna göre cis konumdaki protonu, 5,81 ppm $\text{CH}_2=\text{C}$ protonlarından C=O grubuna göre trans konumdaki protonu, 5.21–5.31 ppm –O– CH_2 protonlarını, 2.06 ppm'deki sinyaller ise $-\text{CH}_3$ protonlarını karakterize etmektedir.

Sentezlenen BMA ve KMA monomerlerinin homopolimerleri serbest radikal polimerizasyon metoduyla gerçekleştirildi. P(KMA)'ın IR spektrumunda (Şekil 3.5), 1734 cm^{-1} 'deki C=O gerilmesi ester grubu ve 1618 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.6), monomerinde gözlenen 6.41–5.81ppm'deki $\text{CH}_2=\text{C}$ protonları sinyallerinin olmaması ve 6.37–7.72 ppm'deki aromatik halkaya ait sinyaller yapıyı desteklemektedir. P(BMA)'ın IR spektrumunda (Şekil 3.7), 1728 cm^{-1} 'deki C=O gerilmesi ester grubu ve 1608 cm^{-1} aromatik C=C çift bağ gerilmesi en karakteristik bandlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.8), monomerinde gözlenen 6.18–5.60 ppm'deki $\text{CH}_2=\text{C}$ protonları sinyallerinin olmaması, 7.26–7.28 ppm'deki aromatik halka protonlarının sinyalleri ve 4.90 ppm'deki –O– CH_2 protonlarının sinyalleri yapının oluştuğunu gösterir.

Sentezlenmiş monomerlerle kopolimer oluşturmak, polimer-polimer karışımları olan blendleri hazırlamak ve bu sistemlerin özelliklerini incelemek, yeni sentezler yapmak

kadar ilgi çekici ve merak uyandırıcı mahiyettedir. Yapılan monomer sentezlerinden yola çıkılarak BMA ve KMA monomerlerinin serbest radikalik polimerizasyon metoduyla bir seri kopolimeri hazırlanırken ayrıca P(BMA) ve P(KMA) homopolimerleri kullanılarak farklı bileşimlerde blendler hazırlandı. P(KMA-ko-BMA%24, 40, 58, 65, 76, 85)'ın IR spektrumlarında (Şekil 3.9), 3000–3100 cm^{-1} ve 2820–3000 cm^{-1} deki sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1729-1737 cm^{-1} -OC=O (ester karbonili) gerilmeleri en karakteristik bandlardır. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.10), 6.36–7.66 ppm deki aromatik halka protonları ve 4.90 ppm'deki sinyaller BMA birimlerine ait –O–CH₂ protonlarını karakterize eden önemli sinyallerdir. ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.11), 177.8 ve 174.3 ppm BMA ve KMA birimlerine ait ester (O–C=O) karbonu, 160.8-110.3 ppm aromatik halka karbonları, 65.9 ppm sinyalleri ise BMA birimlerine ait –O–CH₂ karbonunu karakterize etmektedir.

P(KMA-ko-BMA) kopolimerlerinin, ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.10); KMA birimlerindeki aromatik halkada bulunan C=O 'ya komşu –CH– protonuna ait 6.36 ppm'deki sinyalin integral yüksekliği ile 4.90 ppm'deki BMA birimlerine ait –O–CH₂ protonlarının integral yüksekliklerinden yararlanılarak kopolimer bileşimleri hesaplandı (Bölüm 3.9). BMA ve KMA'nın başlangıçtaki farklı bileşimleri ve kopolimer bileşimleri Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. BMA ve KMA'nın çeşitli monomer bileşimlerindeki başlangıç^a ve deneysel bileşimleri

Örnek ^a No	M ₁ ^b	KMA Birimdeki =CHC=O proton integral yüksekliği	BMA Birimdeki –OCH ₂ – protonları integral yüksekliği	m ₁ ^c
1	0.19	0.9	10	0.15
2	0.37	1.55	10	0.24
3	0.44	2.6	10	0.35
4	0.50	3.5	10	0.42
5	0.77	7.35	10	0.60
6	0.84	15.65	10	0.76

a: Polimerizasyon şartları; SRP, 60°C

b: KMA'nın başlangıç bileşimindeki mol fraksiyonu,

c: Kopolimerde KMA'nın mol fraksiyonu

Monomer reaktivite oranları monomerlerin bağıl reaktivliği hakkında bilgi verir. Serbest radikalik polimerizasyon metoduyla hazırlanan KMA ve BMA kopolimer sisteminin bağıl reaktivliğini değerlendirmek için Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross lineer metotları kullanıldı. KMA ve BMA'a ait K-T ve F-R parametreleri (Tablo 3.19) kullanılarak elde edilen Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross grafikleri Şekil 3.18 ve 3.19'da verilmiştir. Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross yöntemine göre bulunan monomer reaktivite oranları Tablo 4.2'de verilmiştir.

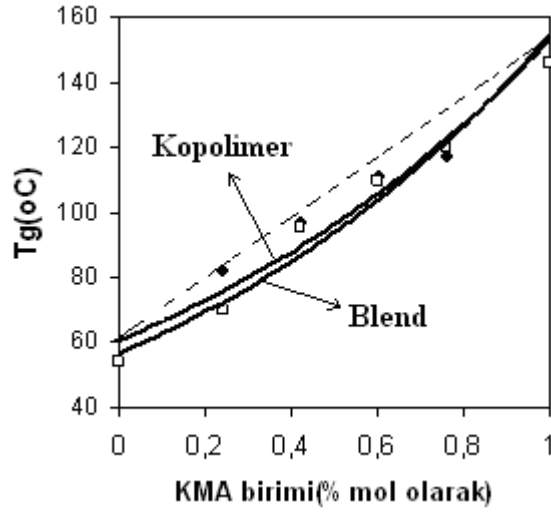
Tablo 4.2. KMA-BMA sistemi için monomer reaktivite oranları

Metod	r_1	r_2	$r_1.r_2$
K-T	0.45	1.29	0.58
F-R	0.46	1.33	0.61

r_1 = KMA'ın, r_2 =BMA'ın monomer reaktivite oranlarıdır

Her iki metotla bulunan reaktivite oranları birbiriyle uyumludur. Bu değerler büyüyen polimer radikallerinin BMA monomerini katma eğiliminin fazla olduğunu göstermektedir.

Serbest radikalik polimerizasyon metoduyla hazırlanan homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DTA ile ölçüldü. DTA eğrileri Şekil 3.30'da verilmiştir. P(KMA) için Tg değeri 146 °C iken P(BMA) için Tg değeri 54 °C olarak ölçüldü. P(KMA-ko-BMA % 24, 40, 65, 85) kopolimerlerinin Tg değerleri artan BMA miktarına göre sırasıyla 117 °C, 111 °C, 97 °C ve 82 °C olarak ölçüldü. Benzer bileşimde hazırlanan blend polimerler için DTA eğrileri Şekil 3.32'de verilmiştir. P(KMA)-P(BMA % 24, 40, 65, 85) blend polimerlerinin Tg değerleri P(BMA) artan miktarına göre sırasıyla 120 °C, 110 °C, 95 °C ve 70 °C olarak ölçüldü. Benzer bileşimlerdeki kopolimer ile blend polimerlerin Tg değerlerinin birbirine çok yakın olduğu Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Blend ve kopolimerlerdeki KMA'nın mol kesrine karşı Tg diyagramı

Blend polimer çalışmalarında tek camsı geçiş sıcaklığının gözlenmesi ve Tg değerlerinin kopolimerinkilere çok yakın olması bileşenlerin birbiriyle uyumlu olduğu anlamına gelmektedir. Kopolimer ve blend çalışmalarında artan BMA birimleriyle Tg değerlerinin düşmesi BMA birimlerinin zincir hareketliliğini ve serbest hacmi artırdığını göstermektedir.

KMA ile BMA homo ve kopolimerlerinin TGA eğrileri, Şekil 3.30 da gösterilmiştir. Bunlardan P(KMA)'ın bozunması 271 °C'de başlarken, P(BMA) ise 176 °C'de bozunma gösterdi. %40, 65, 85 BMA içeren kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 227 °C, 190 °C, 180 °C olarak iki homopolimerinki arasında görüldü ve kopolimerlerde KMA bileşimine bağlı olarak termal kararlılıkta artış olduğu gözlemlendi.

Seyreltik çözeltilerin taşıma ve termodinamik özellikleri çözünen-çözünen ve çözünen-çözücü etkileşimleri hakkında bilgi verir [67]. KMA ve BMA monomerleriyle hazırlanan homopolimer ve kopolimerlerin viskozite ölçümleri, Ubbelohde viskozimetresi ile 25 °C'de THF çözücüsü kullanılarak yapıldı. Spesifik viskozitenin derişime oranı, polimer derişimine karşı grafiğe geçirilerek, elde edilen doğruların kaymasından polimerlerin intrinsink viskoziteleri belirlendi (Şekil 3.49 ve Tablo 3.34). Kopolimerde artan KMA birimleri ile $[\eta]$ de azalma görüldü. Bu sonuçlardan kopolimerdeki bileşim oranının çözünürlüğü etkilediğini ve BMA birimlerinin çözücü viskozitesini daha fazla artırdığı söylenebilir.

Serbest radikalik polimerizasyon metoduyla hazırlanan P(BMA)'ın termal degradasyonunu incelemek amacıyla programlanabilir bir fırın, özel bir cam malzeme ve

vakum pompasından oluşan bir düzenek hazırlandı. Bu düzenekle oda sıcaklığından 650°C'ye kadar ısıtılan polimerin bozulmasıyla oluşan degradasyon ürünleri halka fraksiyonu (cold ring fraction=soğuk halka fraksiyonu, CRF yöntemi) olarak özel bir düzenekte toplandı. IR spektrumu(Şekil 3.93) ısıtılmamış polimerinkinden farklı olarak 3450 cm⁻¹ OH gerilim bandı ve 1634 cm⁻¹ C=C gerilim bandının ortaya çıkması en çok dikkat çeken noktalar oldu. ¹H NMR spektrumunda (Şekil 3.94) 5.6 ppm–6.2 ppm monomerdeki vinil grubuna ait =CH₂ protonlarını karakterize ederken Şekil 3.92 deki kütle spektrumundan da m/e: 175.2 molekül iyonunun görülmesi monomerin yapısıyla tamamen uyumluluk göstermektedir. IR spektrumundaki 3450 cm⁻¹ OH gerilim bandı ve yine kütle spektrumunda m/e: 107.1 molekül iyonunun görülmesi P(BMA)'ın depolarizasyon eğilimini ve benzil alkol bileşiği oluşumunu göstermektedir.

Kumarin grubu içerikli bir ATRP başlatıcısı sentezlemek amacıyla 7-hidroksi kumarin ve klor asetil klorür bileşiğinin eşit mol miktarları alınarak esterleşme reaksiyonu gerçekleştirildi ve kumarin asetatı klorür bileşiği sentezlendi. Bileşiğin IR spektrumunda (Şekil 3.12), 3000–3050 cm⁻¹ ve 2830–3000 cm⁻¹ aromatik ve alifatik C–H gerilmesi, 1769 cm⁻¹ CH₂–Cl birimine komşu olan OC=O (ester karbonili), 1735 cm⁻¹ aromatik OC=O (ester karbonili), 835 cm⁻¹ C–Cl gerilmesi en karakteristik bandlardır. ¹H-NMR spektrumunda; (Şekil 3.13), 6.48–7.71 ppm kumarindeki aromatik halka protonlarını, 4.34 ppm'deki sinyaller ise -CH₂–Cl protonlarını karakterize etmektedir.

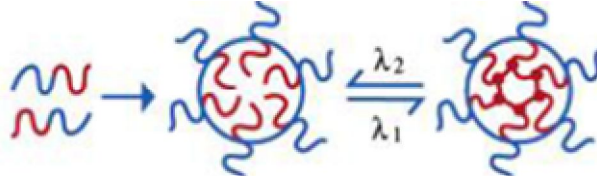
Yapısında aktif klorür atomu bulunduran KAK bileşiğinin, ATRP yönteminde başlatıcı olarak kullanılmasıyla BMA monomeri polimerleştirildi. ATRP yöntemi ile elde edilen P(BMA) 'ın IR spektrumunda (Şekil 3.14), 3000–3100 cm⁻¹ ve 2880–3000 cm⁻¹ deki sırasıyla aromatik ve alifatik C–H gerilmesi, 1728 cm⁻¹ alifatik OC=O (ester karbonili), 1777 cm⁻¹ de OC=O bandı görüldü. Serbest Radikalik Polimerizasyon ile hazırlanan P(BMA)'ın IR spektrumunda gözlenmeyen ancak ATRP metoduyla hazırlanan polimerde gözlenen 1777 cm⁻¹ deki düşük şiddetteki bandın beş C'lu bir lakton halkasının oluşumunu karakterize ettiği önerildi [9].

100 °C'de hazırlanan P(BMA)'ın ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.15), 6.95–7.48 ppm kumarin ve benzil birimlerindeki aromatik halka protonlarını, 4.90 ppm BMA birimine ait olan O–CH₂ protonlarını, 5.10 ppm'deki sinyaller ise önerilen lakton birimlerindeki O–CH₂ protonlarını karakterize eden ve önerilen yapıyı destekleyen sinyallerdir. ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 3.15), 128.30–135.23 ppm C=O aromatik halka karbonlarını, 66.60 ppm BMA birimlerindeki O-CH₂ karbonunu, 65.80 ppm BMA

birimlerine ait -O-CH₂ karbonunu, 54.28 ppm lakton halkasındaki -CH₂- karbonunu karakterize eden sinyallerdir.

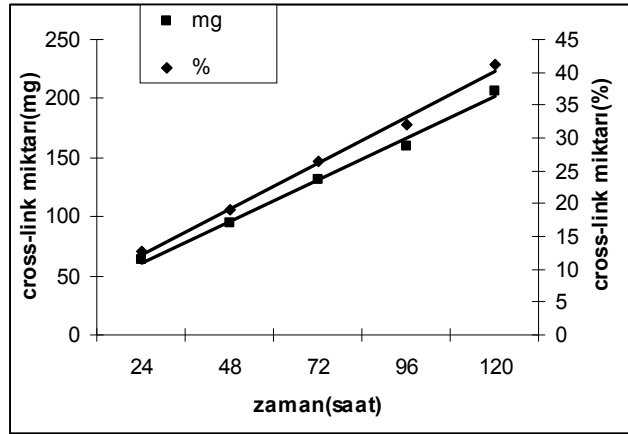
ATRP metoduyla hazırlanan P(BMA) polimerinin camsı geçiş sıcaklığı DTA ölçümü (Şekil 3.39) ile 67 °C olarak belirlendi. SRP ile hazırlanan P(BMA) ile kıyaslandığında Tg değerindeki artış kumarin grubundan kaynaklanmaktadır.

Kumarin gruplarının güçlü floresans özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [6]. Kumarinlerin bu güçlü floresansı karboniloksi grubuna yük transferine dayandırılmaktadır[67]. Sentezlediğimiz maddelerin UV (>300nm) ışınlanmasıyla değişimini gözlemlemek amacıyla kumarin grubu taşıyan P(KMA-ko-BMA%65) kopolimerinin ve kumarin asetil klorürün başlatıcı olarak kullanıldığı P(BMA)’ın elektromanyetik spektrumun (>300nm) UV bölgesinde ışınlanmasıyla fotodimerleşmesi ve kopolimerin zamana karşı kross-link oluşum miktarı incelendi. Bunun için oda sıcaklığında seyreltik polimer çözeltileri hazırlanarak polimerler (>300nm) UV ışını altında tutuldu ve istenilen sürelerde çıkarılarak FT-IR spektrumları (Şekil 3.22, 3.26) alındı. Ayrıca P(BMA)’ın ¹H-NMR spektrumu (Şekil 3.27) alındı. Kumarin grupları dalga boyu >300nm UV ışınına maruz kaldığında 2pi+2pi siklo ekleme olmaktadır. 7-hidroksi kumarin türevleri de elektromanyetik spektrumun (>300nm) UV bölgesinde ışınlandığı zaman fotodimerize olurlar [74]. Bir siklobütan halkasından oluşan dimer 260 nm’den daha kısa dalga boylarında ışınlandığı zaman geri dönüşüm reaksiyonları meydana gelir [70]. IR spektrumuna göre, C=C bölgesindeki 1620 cm⁻¹ (Şekil 3.22) ve 1609cm⁻¹(Şekil 3.26) band şiddetlerindeki azalma ile P(BMA)’ın ¹H-NMR spektrumundaki (Şekil 3.27) kumarin halkasındaki çift bağ etrafındaki hidrojenlere ait 6.48 ppm sinyalindeki azalmalar ışındıktan sonra kumarin halkasındaki çift bağın kırılarak doymuş siklobütan yapısı oluşturmak için birbiri ile reaksiyona girdiğini ve beklenildiği gibi dimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. P(KMA-ko-BMA%65)kopolimer Dimerinin yapısı Şekil 3.20’de gösterilmiştir. P(BMA) için ¹H-NMR spektrumundan yararlanılarak, dimerleşmeyen moleküllerin sayısı $I_{\text{ışınlama öncesi}}/I_{\text{ışınlama sonrası}} = (0.007/0.020) \times 100 = \%35$ (ortamdaki kumarin uçlu polimer moleküllerinin sayısı) bağıl oranından hesaplandı. Bu sonuca göre; ışınlama ile polimer moleküllerinin yaklaşık %65’ inin dimerleşmeye katıldığı anlaşıldı. GPC verilerine bakıldığında ışınlama sonrasında polimerin molekül ağırlığı 3513’den 3855’a çıktı. Polidispersitenin de ışınlama ile 1.15’den 1.42’ye arttığı gözlemlendi [86].



Şekil 4.2. Kroslink yapısı

Kros-link oluşumu için genelde kararsız katyonlar veya radikaller gibi reaktif türler kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlar kros-link oluşumunu başlatmak için termal enerji eklenmesine ve başlatıcı kullanımına ihtiyaç duyarlar. Fotoaktif kros-link metodunda ise ısıнын kullanımı ve özel başlatıcılara ihtiyacı gidermek için çalışılmaktadır [74]. Fotoaktif kros-link metodu ile ($>300\text{nm}$) UV ışını altında belirli sürelerde tutulan P(KMA-ko-BMA%65) kopolimer çözeltisinde bir kısım polimer filmlerinin oluştuğu ve UV ışınından uzaklaştırıldığında çözünür hale geri gelmediği gözlemlendi. Polimerin yapısında UV ışınının etkisi ile çarpaz bağların oluştuğu anlaşıldı.



Şekil 4.3. P(KMA-ko-BMA%65)'ın kross-link miktarı- zaman grafiği

Oluşan kross polimer filmleri kurutularak tartımları yapıldı ve zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.3' de olduğu gibi grafiğe alındı. Uzun süre ışık altında tutulan polimer çözeltilerindeki kross-link yapı polimer miktarında artış olduğu görüldü.

Makrobaşlatıcı olarak kullanmak amacıyla P(MMA-ko-KMS%9) kopolimeri serbest radikalik polimerizasyon metoduyla sentezlendi. Bileşiğin IR spektrumunda (Şekil 3.16a), $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ve $2840\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1728 cm^{-1} OC=O (ester karbonili), 736 cm^{-1} C-Cl gerilim bandını karakterize etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.17a), 6.98–7.26 ppm klormetilstiren birimlerindeki aromatik halka

protonlarını, 4.53 ppm klormetilstiren birimlerindeki $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ protonlarını ve 3.67 ppm'deki sinyaller ise metilmetakrilat birimlerindeki O-CH_3 protonlarını karakterize etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda klormetilstiren birimleri için karakteristik olan 4.53 ppm'deki $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ protonları sinyallerinin integral yüksekliği ile metilmetakrilat birimleri için karakteristik olan 3.67 ppm'deki O-CH_3 protonları sinyallerinin integral yüksekliğinin karşılaştırılmasından $\text{CH}_2\text{-Cl}$ gruplarının kopolimerdeki bileşimi %9(mol) olarak hesaplandı. Elde edilen kopolimerin yan dallarında transfer edilebilir aktif klorür bulunduğundan benzilmetakrilatın (BMA) ATRP ile graft kopolimerlerinin sentezinde makrobaşılatıcı olarak kullanıldı ve benzil metakrilat graftlaştırıldı. Graft kopolimerin IR spektrumunda (Şekil 3.16b, c, d) makrobaşılatıcıda gözlenmeyen 1777 cm^{-1} de bir OC=O bandının görülmesi, P(BMA)'ın oluşumuna benzer şekilde P(MMA-ko-KMS%9) başlatıcısı ile de beş C'lu bir lakton halkasının oluşumunu ve graftlaşmanın gerçekleştiğini karakterize etmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.16 b, c, d), makrobaşılatıcıya ait 4.53 ppm'deki $\text{CH}_2\text{-Cl}$ protonlarının sinyallerindeki azalma, 5.10 ppm'de BMA birimlerine ait O-CH_2 protonları sinyallerinin ortaya çıkması ve 4.85 ppm'de lakton halkasına ait O-CH_2 protonları sinyallerinin ortaya çıkması graftlaşmanın gerçekleştiğini gösterir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.16e), 177.95 ppm de lakton halkasındaki C=O karbonu, 66.6–67.47 ppm'deki BMA birimlerine ait O-CH_2 karbonu sinyalleri ile reaksiyon süresi 48 saatten 96saate çıkarıldığında 1777 cm^{-1} deki bandın ve 4.85 ppm'deki sinyallerin şiddetindeki artış da yapıyı destekler.

Oluşan graft kopolimer GPC ile de karakterize edildi. Şekil 3.48'de ve Tablo 3.33'de verilen GPC ölçümlerinde sayıca ortalama molekül ağırlığı, makrobaşılatıcı için $M_n=7439$ iken, reaksiyon süresi 48 saat olan graft kopolimer için 8362 ve reaksiyon süresi 96 saat olan graft kopolimer için 9818 g/mol olarak ölçüldü. Graft kopolimer oluşumunda molekül ağırlığındaki artış Şekil 4.2 de görüldüğü gibi polimer molekülleri arasında bazı lakton uçlu moleküller dışında brom zincir uçlu moleküllerin de olduğunu kanıtlamaktadır.

Burada 96 saatte zincir başına yaklaşık 8 BMA biriminin bağlı olduğu ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan 96 saat için zincirlerin molce %13'ünün lakton uçlu molekül olduğu anlaşıldı. Sonlanma ve diğer yan reaksiyonların ATRP'de de olduğu bilinmektedir [67]. Bir kısım zincir uçlarındaki lakton halkasının oluşumu aynı zamanda ölü polimer oluşumu demektir. Bu sonlanma şekli polimerizasyonun yaşayan karakterini azaltmaktadır ve ATRP süresi 48 saatten 96 saate çıkarıldığında molekül ağırlığının önemli ölçüde niçin artmadığını da açıklamaktadır.

Graft kopolimerler bağıl olarak dar polidispersite ($1.01 < M_w/M_n < 1.05$) gösterdi. Bu sonuç yüksek dönüşümlerin olmamasından kaynaklanmış olabilir. Graft kopolimerlerin camısı geçiş sıcaklığı DSC ölçümleri ile belirlendi. DSC eğrileri Şekil 3.41’de verilmiştir. P(MMA-ko-KMS%9) makrobaşılatıcısı için Tg değeri 110 °C iken P[(MMA-ko-KMS%9)-g-(BMA)]’ın 48, 72, 96 saat reaksiyon süreci için Tg değerleri sırasıyla 89 °C, 86 °C, 83 °C olarak ölçüldü. Kopolimer çalışmasında artan BMA birimleriyle Tg değerlerinin düşmesi BMA birimlerinin makrobaşılatıcıya göre zincir hareketliliğini ve serbest hacmi artırdığını göstermektedir.

Makrobaşılatıcı ve graft kopolimerlerin TGA eğrileri, Şekil 3.42’de gösterilmiştir. Bunlardan makrobaşılatıcının bozunması 223 °C de başlarken, 48, 72, 96 saat reaksiyon süreci için graft kopolimerlerin bozunması sırasıyla 235, 238, 240 °C de başlamaktadır. Kopolimerlerde artan BMA birimleri ile termal kararlılıkta artış gözlemlendi. Graft kopolimerler arasındaki bozunmaya başlama sıcaklıklarında küçük farklar olması, Tg değerlerindeki düşüşün düşük olması GPC, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR verileri ile uyumlu olarak yapıda lakton uçlu sonlanmalar olduğunu desteklemektedir.

Seri ve paralel kapasitans, dielektrik sabiti, kondüktans ve admittans gibi parametreler dielektrik parametreleri olarak tanımlananlar arasındadır. Dielektrik parametreleri polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında önemli bilgiler ortaya koymaktadır. Bu özellikler polimerdeki bir dopant veya diğer polimerin varlığı ile önemli ölçüde değişir [87].

Çalışmamızda öncelikle BMA ve KMA homopolimerleri ile bu iki birimin farklı oranlardaki kopolimerlerinin saf hallerinin dielektrik ölçümleri yapıldı. Daha sonra homopolimer ve kopolimerlerin farklı oranlarda EuCl_3 katkılı örneklerinin kapasitans ve iletkenlik gibi bazı dielektrik özelliklerinin frekans ile değişimi ve kapasitans özelliklerinin sıcaklıkla değişimi incelendi. Paralel kapasitans (cp), dielektrik kayıp faktörü (Df) ve kondüktans (Gp) değerleri oda sıcaklığından 423 K ‘e kadar 50 Hz–2 kHz aralığında farklı frekanslar için impedans analizör ile alındı.

Dielektrik sabiti(ϵ'), Dielektrik Kaybı (ϵ'') ve iletkenlik(σ) değerleri aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplandı.

$$\epsilon' = C_p(d/\epsilon_0 A) \quad \epsilon'' = \epsilon' D_f \quad \sigma = G_p(d/A)$$

Burada, C_p = paralel kapasitans değeri, d = polimer örneğinin kalınlığı, A = örneğin yüzey alanı, ϵ_0 boşluğun geçirgenliği ve ϵ' = dielektrik sabiti, ϵ'' = dielektrik kaybı ve G_p =kondüktans'dır.

Kopolimer ve homopolimerlerin dielektrik sabitinin, frekansla değişimi Şekil 3.51'de 1000 Hz de sıcaklıkla değişimi Şekil 3.53 'de verilmiştir. Tüm polimerler için ϵ' artan frekansla azaldı ve artan sıcaklıkla artış gösterdi. Homo ve kopolimerlerin dielektrik sabiti 1kHz de 3.58–4.686 değerleri arasında ölçüldü. Dielektrik sabitindeki bu eğilim benzer polimetakrilat sistemler için uyumludur [5]. Polimerlerin oda sıcaklığında 1 kHz frekansta ölçülen dielektrik özellikleri ile ilgili bilgiler Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Polimerlerin 1 KHz Frekansta Ölçülen ϵ' ve ϵ'' Değerleri

Polimer	%0 EuCl ₃ ϵ'	%0 EuCl ₃ ϵ''	%5 EuCl ₃ ϵ'	%5 EuCl ₃ ϵ''	%10 EuCl ₃ ϵ'	%10 EuCl ₃ ϵ''	%15 EuCl ₃ ϵ'	%15 EuCl ₃ ϵ''
P(KMA)	4.041	0.149	5.700	1.808	6.290	0.877	6.710	1.358
P(KMA-ko-BMA%40)	4.686	0.027	5.868	0.068	6.840	0.115	6.860	0.450
P(KMA-ko-BMA%65)	4.310	0.107	5.958	1.608	6.176	1.290	6.348	1.960
P(KMA-ko-BMA%85)	4.240	0.038	5.015	0.802	5.310	1.690	6.530	3.920
P(BMA)	3.580	0.021	5.010	0.325	5.090	0.407	5.790	0.736

Kopolimerlerin (3.987–4.686) ve P(KMA) (4.041) için dielektrik sabitinin P(BMA)(3.58) için ölçülen değerlerden daha büyük olması kopolimer ve P(KMA) için moleküler polarite ve yüzey polarizasyonunun daha güçlü olmasının sonucudur. Dielektrik sabitinin, doplanmış veya saf haldeki tüm polimerler için özellikle 50Hz–200 Hz arasındaki düşük frekanslarda ve yüksek sıcaklıklarda daha büyük hale geldiği Şekil 3.53–3.82 'de verilen grafiklerden görülmektedir. Düşük frekanslardaki yüksek dielektrik sabiti değerleri sadece tek bir faktöre bağlı kalmamaktadır. Hem elektriksel ve hem de yüzeysel polarizasyon mevcut olabilir. Elektrik alanın uygulanmasıyla polimer yüzeyinde hareket eden yüklerin oluşumu söz konusu olacaktır. Bunlar yüzey yükleridir. Yüzey yükleri elektrik alan uygulandığında, dielektrik yüzeyinde birikirler ve yüzeysel polarizasyona neden olurlar. Frekans arttıkça dipollerin de etkisi artacağından polarizasyon meydana gelmiş ve dielektrik sabitinde düşme görülmüştür. Dielektrik sabitindeki bu düşüş, o noktada bir yüzeysel polarizasyonun da var olduğunu göstermektedir [88]. Sıcaklık ile

yükselen dielektrik sabiti ise dipollerden ortaya çıkan toplam polarizasyonun yükselmesinden ileri gelmektedir. Polimerdeki yük hareketliliği polimerdeki boşlukla arttığında ϵ' -T grafiğinde bir pik vermektedir. Bu pik veya ani artışın olduğu sıcaklık hacmin arttığı veya boşluğun olduğu sıcaklık olabilir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda, iyonik ve elektronik bileşenlerin toplam polarize edilebilirliğe katkısı küçük olacaktır. Şekil 3.53'de P(BMA) için 336°K, P(KMA-ko-BMA%85) için 357 °K ve P(KMA-ko-BMA%65) için 372 °K'de ϵ' nin daha fazla yükselmesi dönüm noktaları olarak gözlenmiştir. Bu sıcaklıklar polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarına yakınlaşmış değerlerdir. (327, 355, 370°K) EuCl₃ katkılı örneklerin ϵ' değerlerinin frekans ile değişimi Şekil 3.55, 59, 63, 67, 71'de gösterilmiştir. Tablo 4.3'de oda sıcaklığında 1000 Hz'de polimerlerin saf halleri ile EuCl₃ katkılı örneklerinin ϵ' ve ϵ'' değerleri verilmiştir. Katkılı polimerlerde de dielektrik sabitinin artan frekansla azalırken, artan sıcaklıkla arttığı gözlemlendi. Tüm polimerlerin yapısındaki EuCl₃ oranı arttıkça ϵ' değerinde bir artış görülmüştür. Benzer çalışmalarda aynı bulguya rastlanmıştır [2]. Frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik sabitindeki bu eğilimler, dielektrik özellikleri zayıfça polar bir polimerin güçlü polar bir dopant ile karıştırılarak çok açık bir şekilde değiştiğini ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca, doplanan polimerlerde EuCl₃ oranı artarken polimerin artan polar yapısı ile dielektrik sabitinde genel olarak paralel bir artış görülmüştür. Mesela oda sıcaklığında 1000 Hz de saf P(KMA-ko-BMA%65) için 4.318 F iken, kopolimer %15 oranında EuCl₃ ile karıştırıldığında bu değer, 6.348 F'a yükselmiştir.

Polimerlerin dielektrik ölçümlerinde dikkati çeken başka bir husus, doplamayla ϵ'' kayıplarda oluşan artıştır. ϵ' dielektrik materyallerin bir polarizasyonunu meydana getiren elektrik enerjisini depolanmış potansiyel enerjiye çevirdiğini tanımlayan bir niceliktir. Bu enerji depolama prosesi her zaman bir kayıp akım eşliğindedir. Bu depolanamayan enerjiyi göstermektedir. Fakat ısı şeklinde materyalde dağılma olur. Bu nicelik dielektrik kayıp olarak temsil edilir.

ϵ'' kayıplarda artan doplama ile artmaktadır. Fakat artan kayıplar aynı zamanda doplanmış filmlerdeki ac iletkenliğinin arttığının bir göstergesidir [61]. İncelenen polimerlerdeki karbonil grubunun (C=O) varlığı, Lewis kavramına göre bir elektron verici grup olarak hareket edebilir, dolayısıyla kopolimerlerdeki elektrik iletimi enerji şerit

açıklığında yerleşen dolu ve boş şeritler arasında sıçrayan elektronlar tarafından meydana getirilebilir [66].

Tüm polimer örneklerinde dielektrik sabiti artan frekans ile bir düşüş sergilemekte, ancak iletkenlik değerlerinde ise artan frekans ile bir artış görülmektedir. Frekans ile ac iletkenlik değişiminde yük taşıyıcıların sayısı daha yüksek enerji gerektirmekte ve düşük frekansa tepki olarak daha az sayıda olabilir. Böylece iletkenlik daha düşük frekanslarda daha küçüktür. Ancak yük taşıyıcıların sayısı yüksek frekansa kolaylıkla cevap verebildiğinden yüksek frekansta daha yüksek iletkenlik gözlenmiştir. Aynı zamanda frekansla ac iletkenliğindeki artış yük taşıyıcıların zincirler boyunca eksik veya kusur yerlere doğru sıçrama yaparak taşındığını, farklı bir ifadeyle frekansla ac iletkenliğinin yakın bir lineer bağımlılığı bir sıçrama prosesi vasıtasıyla elektronik iletim olduğunu açıklamaktadır.

AC iletkenliğinin frekansa bağımlılığı birçok örnekte $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n$ şeklinde ifade edilmektedir. Burada A genelde sıcaklığa bağlı olarak değişen bir sabit, ω açılal frekans ($\omega=2\pi f$), n parametresi ise $\log \sigma$ değerlerinin $\log \omega$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır. Şekil 3.83.-3.90. n parametrelerinin hesaplanabilmesi için, $\log \sigma$ değerlerinin $\log \omega$ ile değişimini göstermektedir. Doğruların eğiminden hesaplanan n parametre değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Bu değerler literatürde 0.5 ile 1.0 aralığında değişmektedir. Polarizasyon esnasında, bütün yüklü türler arasında var olan çekim, n parametrelerinin büyüklüğü ile karakterize edilir. Daha düşük n değerleri, örnek içindeki kusurlardan ve safsızlıklardan ötürü kaynaklanan yük taşıyıcılarının oranının artmasından elde edilir [49]. Polimer örnekleri içindeki EuCl_3 oranı arttıkça yük taşıyıcılarının da oranı artmaktadır. Bu etki, n değerlerinin düşmesine neden olmuştur.

AC iletkenlik ölçümleri iletim prosesinin yapısını karakterize etmek için çok önemlidir [51]. n üssünün 0.5 ile 1.0 aralığında değişen değerleri CBH (correlated barrier hopping) modeli s katsayısıyla uyumlu olduğundan sıçrama mekanizmasının ağır bastığını belirtmektedir [49, 51].

Kompozit sistemlerde metal klorürler ile polimer arasındaki moleküler etkileşimlerin varlığından dolayı iletkenlik ölçümlerinde değişiklikler olmuştur. Saf ve EuCl_3 katkılı polimer örneklerinin, uygulanan frekans aralığında, polimer yapısında EuCl_3 oranı arttıkça iletkenlik değerinde de bir artış gözlemlenmiştir. Bu artış bütün örnekler için birbirine yakın değerler göstermiştir. Elde edilen sonuçlardan, bu polimerlerin uygulanan

elektiriksel alandan etkilendiği söylenebilir. Elektronlar ve atomlar uygulanan frekans bölgesinde elektiriksel alanın etkisinde yöneldiğinden elektiriksel yük merkezleri hareket etmekte ve elektiriksel polarizasyon oluşmaktadırdır. Böylece oluşan elektiriksel dipoller, polimer yüzeyinde bir elektiriksel yk birikimine neden olurlar [89].

Tablo 4.4. Polimer iletkenliklerinin frekansa bağımlı n parametreleri

Polimer	%0 EuCl ₃ n	%5 EuCl ₃ n	%10 EuCl ₃ n	%15 EuCl ₃ n
P(KMA)	0.609	0.558	0.531	0.509
P(KMA-ko-BMA%40)	0.578	0.551	0.550	0.520
P(KMA-ko-BMA%65)	0.580	0.571	0.549	0.571
P(KMA-ko-BMA%85)	0.584	0.519	0.510	0.511
P(BMA)	0.576	0.564	0.541	0.529

İletkenlik lmleri şekil 3.89., 3.90. ve dielektrik ölçümleri şekil 3.75-3.82.’de verilen saf ve EuCl₃ katkılı makrobaşlatıcı ve graft kopolimer için de benzer değişimler gözlenmiştir.

Sonuç olarak kompozit sistemlerde metal klorrlr ile polimer arasındaki moleküler etkileşimlerin varlığından dolayı dielektrik ölçümlerinde değişiklikler olmuştur.

Reaksiyon süreci 96 saat olan P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] graft kopolimerinin, P(KMA-ko-BMA%65) kopolimerinin ve %10EuCl₃ içeren doplanmış P(KMA-ko-BMA%65) kopolimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla bir TGA–50 tekniği kullanıldı. Bu amaçla alınan belirli miktarlardaki P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA] graft kopolimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 15, 25 ve 35 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C’ye kadar ısıtıldı. TGA lmleri esnasında, başlangıç bozunma sıcaklıklarının üst üste çakışmalarının önlenebilmesi için, ısıtma hızları arasında 10 °C/dk farklar uygulandı [90]. Elde edilen TGA eğrilerinden (şekil 3.43) polimerlerin farklı ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları, bitiş bozunma sıcaklıkları, %50 bozunmanın olduğu sıcaklık, 300 ve 350 °C’deki bozunma yüzdeleri belirlendi. Graft kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri Tablo 3.31’de verildi. Polimerin aktivasyon enerjisini hesaplamak için Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger ve Tang metotları kullanıldı [91]. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak, Flynn-Wall-Ozawa ve Tang metoduna göre polimerlerin bozunma aktivasyon enerjileri tayin edildi. Bu metoda göre aktivasyon enerjisinin tayininde ancak %3 ile %20 arası dönüşümlerde iyi sonuç

alınabildiğinden, bu çalışmada %3, 5, 7, 9, 12, 15 ve %18 ağırlık kaybı değerlerinden yararlanıldı [90]. Farklı dönüşümlerde tespit edilen $1/T$ sıcaklık değerlerine karşı Flynn-Wall-Ozawa metodu için $\log\beta$, Tang metodu için $\ln(\beta/T^{1.894661})$ değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen doğruların eğiminden (Şekil 3.44 ve 3.45) her bir dönüşümdeki E_a aktivasyon enerji değeri hesaplandı. Kissinger metodunda ise 5, 15, 25, 35 °C/dk ısınma hızları için maksimum bozunma oranları ile ilgili olan sıcaklıklar 328, 350.05, 362, 376 °C olarak bulundu. Farklı ısınma hızları için $1/T_{max}$ sıcaklık değerlerine karşı $\ln(\beta/T_{max}^2)$ değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen doğrunun eğiminden (Şekil 3.46) E_a aktivasyon enerji değeri hesaplandı. E_a aktivasyon enerji değerleri Tablo 4.5’de özetlendi. Bu değerler arasında Flynn–Wall–Ozawa metoduna göre ortalama aktivasyon enerji değeri 158.99 kJ/mol olarak bulundu. %7 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (157.22 kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değeri ile yakın ilişkilidir. Tang metoduna göre graft kopolimer için ortalama aktivasyon enerji değeri ise; 149.82 kJ/mol olarak bulundu. %7 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (147.94 kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değeri ile yakın ilişkilidir. Kissinger metoduna göre aktivasyon enerji değeri 123.87 kJ/mol olarak bulundu. Üç metoda göre bulunan aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın değerler olduğu görüldü. Literatürde ise; pPoly(4-metoksibenzilmetakrilat-ko-izobornil metakrilat) kopolimeri için ortalama aktivasyon enerji değerleri Kissinger, Flynn–Wall–Ozawa ve Tang metotları ile hesaplanmış ve 166.38, 167.54 ve 167.47 kJ/mol olarak verilmiştir. Bu üç metot termodegradasyon mekanizma modellerini kontrol etmek için kullanılmaktadır [90] .

Tablo 4.5. P[(MMA-ko-KMS%9)-g-BMA]’ın farklı metotlar kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri

α (%)	Flynn-Wall-Ozawa metodu		Tang metodu		Kissinger Metodu	
	Ea(kJ/mol)	R	Ea(kJ/mol)	R	Ea(kJ/mol)	R
3	129.48	0.9111	118.80	0.8880	123.87	0.9908
5	146.38	0.9206	136.56	0.9023		
7	157.22	0.9662	147.94	0.9584		
9	164.75	0.9889	155.91	0.9865		
12	165.89	0.9979	164.79	0.9975		
15	176.03	0.9943	167.69	0.9932		
18	173.23	0.9974	157.07	0.9968		
ORT.	158.99		149.82			

P(KMA-ko-BMA%65) kopolimerinin ve %10 EuCl_3 içeren doplanmış P(KMA-ko-BMA%65) kopolimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla polimer örnekleri azot atmosferi altında 5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak, (Şekil 3.35 ve 3.37) Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerlerin bozunma aktivasyon enerjileri tayin edildi. Bu çalışmada da benzer şekilde %3, 5, 7, 9, 12, 15 ve %18 ağırlık kaybı değerlerinden yararlanıldı. Farklı dönüşümlerde tespit edilen $1/T$ sıcaklık değerlerine karşı $\log\beta$ değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen doğruların eğiminden (Şekil 3.36 ve 3.38) her bir dönüşümdeki E_a aktivasyon enerji değeri hesaplandı ve Tablo 4.6'da özetlendi. P(KMA-ko-BMA%65) polimeri için bu değerler arasında ortalama aktivasyon enerji değeri 377.32 kJ/mol olarak bulundu. %9 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (328.92 kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değeri ile yakın ilişkilidir P[(KMA-ko-BMA%65) + %10 EuCl_3] polimeri için ortalama aktivasyon enerji değeri ise; 54.64 kJ/mol olarak bulundu. %12 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri (55.12 kJ/mol), ortalama aktivasyon enerji değeri ile yakın ilişkilidir.

Tablo 4.6. Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri

α (%)	P(KMA-ko-BMA%65)		P[(KMA-ko-BMA%65) + %10 EuCl_3]	
	E_a (kJ/mol)	R	E_a (kJ/mol)	R
3	569.79	0.9732	10.75	0.1519
5	496.83	0.9804	40.06	0.3311
7	573.24	0.9537	11.27	0.5350
9	328.92	0.8970	30.72	0.6401
12	293.26	0.8740	5.12	0.5307
15	199.93	0.8507	112.15	0.7190
18	179.28	0.8716	122.38	0.7064
ORT.	377.32		54.64	

5. KAYNAKLAR

1. İyibakanlar G., Oktay, A., 2007. Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, Havacılık ve uzay teknolojileri dergisi, 3, 1, 11-19.
2. Svorcik, V., Podgabsinski, T., Nahlik, J., Rybka, V., Hnatowicz, V., 2005. Dielectric properties of doped polymethylmethacrylate, Materials Letters, 59, 341–344.
3. Dubey, N., Leclerc, M., 2011. Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 49, 467–475.
4. Mohamed, R.I., 2000. AC Conductivity and dielectric constant of Poly (vinyl alcohol) Doped with MnSO₄, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61, 1357-1361.
5. Ayaz, N., Bezgin, F., Demirelli, K., 2012. Polymers Based on Methacrylate Bearing Coumarin Side Group: Synthesis via Free Radical Polymerization, Monomer Reactivity Ratios, Dielectric Behavior and Thermal Stabilities, ISRN Polymer, 2012 kabul edildi.
6. Wagner, B.D., 2009. The Use of Coumarins as Environmentally-Sensitive Fluorescent Probes of Heterogeneous Inclusion Systems, *Molecules*, 14, 210-237.
7. Yua, T., Yang, S., Zhao, Y., Zhang, H., Han, X., Fan, D., Qiu Y., Chen L., 2010. Synthesis, crystal structures and fluorescence properties of 3-(2-pyridyl)coumarin derivatives, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 214, 92–99
8. Alonso, M.T., Brunet, E., Juanes, O., Rodriguez-Ubis, J-C., 2002. Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chem., 147, 113
9. Demirelli, K., Coşkun, M., Kaya, E., 2004. Polymers Based on Benzyl Methacrylate: Synthesis via Atom Transfer Radical Polymerization, Characterization, and Thermal Stabilities, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 42, 5964–5973
10. Matyjaszewski, K., 1998. Controlled Radical Polymerization, Ed.; *American Chemical Society: Washington, DC*, 13, 685.
11. Matyjaszewski, K. ve Müller, A. H. E., 1997. Naming of Controlled, Living, and "Living" Polymerizations, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 38, 1, 6-9.
12. Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R. ve Hawker, C. J., 1999. Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations, J. Am. Chem. Soc., 121, 3904-3920.
13. Hawker, C. J., Barclay, G. G. ve Dao, J., 1996. Radical Crossover in Nitroxide Mediated "Living" Free Radical Polymerizations, J. Am. Chem. Soc., 118, 11467-11471.

14. **Hawker, C. J., Barclay, G. G., Orellana, A., Dao, J. ve Devonport, W., 1996.** Initiating Systems for Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation, *Macromolecules*, 29, 5245-5254.
15. **Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Wei, M. ve Woodworth, B. E., 1997.** Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization, *Macromolecules*, 30, 7348-7350.
16. **Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Wei, M. ve Woodworth, B. E., 1998.** Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen, *Macromolecules*, 31, 5967-5969.
17. **Angot, S., Murthy, K. S., Taton, D. ve Gnanou, Y., 1998.** Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined Polystyrene Stars, *Macromolecules*, 31, 7218-7225.
18. **Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H., 1998.** Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *Macromolecules*, 31, 5559-5562.
19. **Chong, Y. K., Le, T. P. T., Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H., 1999,** A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process, *Macromolecules*, 32, 2071-2074.
20. **Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Krstina, J., Moad, G., Postma, A. Ve Thang, S. H., 2000.** Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps, *Macromolecules*, 33, 243-245.
21. **Goto, A., Fukuda, T., 2004.** Kinetics of Living Radikal Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 329-385.
22. **Wang, J. S., Matyjaszewski, K., 1995.** Controlled/Living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5614-5615.
23. **Patten, T. E., Xia, J., Abernathy, T. ve Matyjaszewski, K., 1996.** Polymers with very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization, *Science*, 272, 866-868.
24. **Coessens, V., Pintauer, T. ve Matyjaszewski, K., 2001.** Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 337-377.
25. **Wang, J.S. ve Matyjaszewski, K., 1995.** Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, *Macromolecules*, 28, 7901-7910.

26. **Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. ve Higashimura, T., 1995.** Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine) Ruthenium (II) / Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butyl phenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 28, 1721-1723.
27. **Teodorescu, M., Gaynor, S. ve Matyjaszewski, K., 2000.** Halide Anions as Ligands in Iron-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 33, 2335-2339.
28. **Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., 1996.** Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, *Macromolecules*, 29, 8576- 8582.
29. **Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P. ve Jerome, R., 1997.** Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, *Macromolecules*, 30, 7631- 7633.
30. **Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., 1998.** Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by an Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst, *Macromolecules*, 31, 542-544.
31. **Matyjaszewski, K., Wang, J.L., Grimaud, T. ve Shipp, D. A., 1998.** Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems, *Macromolecules*, 31, 1527-1534.
32. **Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. ve Gaynor, S. G., 1998.** Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 2289-2292.
33. **Matyjaszewski, K. ve Xia, J., 2001.** Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101, 2921-2990.
34. **Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M., 2004.** Atom Transfer Radical Polymerization of 1-Phenoxycarbonyl Ethyl Methacrylate Monomer, *European Polymer Journal*, 40 (3), 451- 457.
35. **Pan, C.Y., Lou, X.D., 2000.** Living free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-4-phenyl-1,3-dioxolane by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 1115.
36. **Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M., 2004.** Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization , *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 43, 4, 1245-1263.
37. **Matyjaszewski, K., Jo, S. M., Paik, H. J. ve Shipp, D. A., 1999.** An Investigation into the CuX/2,2'-Bipyridine (X = Br or Cl) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile, *Macromolecules*, 32, 6431-6438.

38. **Zhu, S., Yan, D., Zhan, G., Li, M., 2000.** Macromol. Chem. Phys., 201, 2666.
39. **Becker, M., Heinemann, F. W., Knoch, F., Donaubauer, W., Liehr, G., Schindler, S., Golub, G., Cohen, H. ve Meyerstein, D., 2000.** Syntheses, Structures and Properties of Copper(I) and Copper(II) Complexes of the Ligand *N,N* -Bis[2 - (dimethylamino)ethyl]-*N,N* -Dimethylethane1,2-Diamine (Me6trien), European Journal of Inorganic Chemistry, 719-726.
40. **Xia, J., Zhang, X. ve Matyjaszewski, K., 1999.** Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine, Macromolecules, 32, 3531-3533.
41. **Mihalla, C.I., Norah G.M., Selwyn, F.M., 2003.** Evalvation of bis(2-pyridinal)ethylenediimine as ligend for atom transfer radical polymerization of methylmetacrylate: influence of polar solvents, *Polm. In.,t* 52: 889-907 Chemistry Department, University of Western/Cape South Africa.
42. **Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J. C. ve Zhao, M., 1996.** Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, Macromolecules, 29 3665- 3668.
43. **Matyjaszewski, K., 2000.** Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series), Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C.
44. **Davis, K., Paik, H.j., Matyjaszewski, K., 1999.** Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Macromolecules, J. Am. Chem. Soc, 32, 1767
45. **Matyjaszewski, K., Patten, T. E. ve Xia, J., 1997.** Controlled"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, J. Am. Chem. Soc., 119 674-680.
46. **Akar, A., 1981.** Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü. Fen Edeb. Fak. Yayınları.
47. **Kelen, T., Tudos, F., 1975.** Analysis Of Linear Methods For Determining Copolymerization Reactivity Ratios .1. New Improved Linear Graphic Method, Macromol. Sci.Chem., A 9 (1), 1-27.
48. **a) Stretz, H.A., Paul, D.R., 2005.** Cassidy, P.E. Poly (styrene-co-acrylonitrile)=montmorillonite organoclay mixtures: a model system for ABS nanocomposites. Polymer, 46 (11), 3818–3830.

b) Balart, R., Lopez, J., Garcia, D., Salvador, M.D., 2005. Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends. Eur. Polym. J., 41 (9), 2150–2160.

c) Qi, R., Chen, Z., Zhou, C., 2005. Thermal properties of maleic anhydride grafted onto acrylonitrile butadiene-styrene-terpolymer (ABS), Polymer, 46 (12), 4098.

49. **Fahmy, T., 2007.** Dielectric Relaxation Spectroscopy of Poly (Vinyl Chloride-co-Vinyl Acetate-co-2-Hydroxypropyl Acrylate)/Poly (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) Polymer Blend, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46: 7–18
50. **Yang, Z., 2007.** Rheology of Miscible Polymer Blends with Hydrogen Bonding, The Graduate Faculty of The University of Akron for the Degree Doctor of Philosophy.
51. **Abd El-kader, F.H., Osman, W.H., Mahmoud, K.H., Basha, M.A.F., 2008.** Dielectric investigations and ac conductivity of polyvinyl alcohol films doped with europium and terbium chloride, *Physica B*, 403, 3473– 3484.
52. **Suarez-Herrera M. F., 2005.** Electrochemistry.
53. **Trung, T., Trung, T.H., Ha, C., 2005.** Preparation of cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures. *Electrochimica Acta*, 51, 984-990.
54. **Bernasik, A., Haberko, J., Włodarczyk-Miskiewicz J., Raczkowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K., Rysz, J., 2005.** Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyrene thin films, *Synthetic Metals*, 53, 516-522.
55. **Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S., Chevrot, C., 2005.** Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.
56. **R.B., Aich, N., Blouin, A., Bouchard, M., Leclerc, 2009.** Electrical and Thermoelectrical Properties of Poly(2,7 Carbazole), *Chemistry Materials*, 21, 751-757.
57. **Levesque, I.; Bertrand, P. O.; Blouin, N.; Leclerc, M.; Zecchin, S.; Zotti, G.; Ratcliffe, C. I.; Klug, D. D.; Gao, X.; Gao, F.; Tse, J. S., 2007.** *Chemistry Materials*, 19, 2128–2138.
58. **Cambra, A., Redondo, M.I., Gonzalez-Tejera, M.J., 2003.** Influence of counterion concentration on properties of electrochemically generated poly-N-methylpyrrole (PNMPy/C104), *Synthetic Metals*, 139, 21-27.
59. **G.V., Kumar, R., Chandramani, 2008.** Study of the Semiconducting Behavior of [La(NO₃)₃] Polyvinyl Alcohol Films with and without Gamma γ -Irradiation, *Journal of Applied Sciences Research*, 4(11), 1603-1609.
60. **S. Ü., Çelik, Ü., Akbey, A., Bozkurt, R., Graf, H. W., Spiess, 2008.** Proton-Conducting Properties of Acid-Doped Poly(glycidyl methacrylate)-1,2,4-Triazole Systems, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209, 593-603.
61. **A., Tanwar, K.K., Gupta, P. J., Singh, Y. K., Vijay, 2006.** Dielectric parameters and ac conductivity of pure and doped poly(methyl methacrylate) films at microwave frequencies, *Bull. Material Science*, 29, 397-401.

62. **R., Singh, R., Singh, J., Kumar, R., Kant, V., Kumar, 2010.** The Orijin of dc electrical conduction and dielectric relaxation in piritsine and doped poly(3-hexylthiophene) films, *Journal of Polimer Science Part: B Polymer Physics*, 48, 1047-1053.
63. **C., Özdemir, H., Kaplan Can, N., Çolak, A., Güner, 2006.** Characterization, and Comparison of self-doped, Doped, and Undoped Forms of Polyaniline, Poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)], *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2182-2192.
64. **V., Ali, R., Kaur, G.B.V.S., Lakshmi, A., Kumar, K., Kumar, S., Kumar, 2011.** Electrical Conductivity and Dielectric Parameters of Polyaniline Doped with CuClO₄.4BN in Aqueous DMSO Solvent, *Adv. Polymer Technology*, 00, 1-6.
65. **Vikram, S., Yadov, Devendra, K.S., 2011.** Dielectric Investigation of Doped Poly(metyl acrylate) (PMA) Conducting Polymer Films, *Proceeding of the World Congress on Engineering and Computer Science*, 2, 19-21.
66. **Reda, S.M., 2007.** Electric and dielectric properties of some limunescent solar collectors based on phthalocyanines and hematoporphyrin doped PMMA, *Dyes and Pigments*, 75, 526-532.
67. **Zafarani-Moattar, M. T., Khoshsima, Zh., 2008.** Measurement and correlation of density and viscosity of polyvinylpyrrolidone solutions in alcohols at different temperatures, *Journal of Chemistry Thermodynamics*, 40, 1569–1574
68. **S.L., Oswal, S.P., Ijardar, 2009.** Studies of viskosites of dilute solutions of alkylamines in non-electrolyte solvents:IV. Alkylamines in 1,4-dioxane and oxolane at 303.15 K, *Thermochimica Acta*, 496, 97-104.
69. **Trenor, S.R., Shultz, A.R., Love, B.J., Long, T.E., 2004.** Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds, *Chemistry Review*, 104, 3059-3077.
70. **Geelen, P.A.P., 2008.** Light switchable coatings, Dutch Polymer Institute (DPI) program research, Eindhoven University of Technology Publishing.
71. **Smyth, T., Ramachandran, V.N., Smyth, W.F., 2009.** A study of the antimicrobial activity of selected naturally occurring and synthetic coumarins, *International Journal of Antimicrobial Agents* , 33, 421–426.
72. **Parvez, A., Meshram, J., Tiwari, V., Sheik, J., Donge, R., Youssoufi, M. H., Hadda, T. B., 2010.** Pharmacophores modeling in terms of prediction of theoretical physico-chemical properties and verification by experimental correlations of novel coumarin derivatives produced via Betti's protocol, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 4370-4378
73. **Bulut, M., Erk, Ç., 1996.** *Dyes and Pigments*, 30, 99

74. **Trenor, S. R., Long, T.E., Love, B.J., 2005.** Development of a Light-Deactivatable PSA Via Photodimerization, *The Journal of Adhesion*, 81, 213–229.
75. **Zhao, Y., Tremblay, L., Zhao, Y., 2011.** Phototunable LCST of Water-Soluble Polymers: Exploring a Topological Effect, *Macromolecules*, 44, 4007–4011.
76. **Sun, Y.F., Xu, S., Wu, R., Wang Z., Zheng Z., Li J., Cui Y., 2010.** The synthesis, structure and photoluminescence of coumarin-based chromophores, *Dyes and Pigments*, 87, 109-118.
77. **He, J., Zhao, Y., 2010.** Light-responsive polymer micelles, nano- and microgels based on the reversible photodimerization of coumarin, *Dyes and Pigment*, 87, 1-6.
78. **Dragojevic, S., Sunjic, V., Bencetic-Mihaljevic, V., Ralic, J., Mesic, M., Elenkov, I. J., Sucic A. F., Klunkay, A. C., Lerman, L., Ilijas, M., Markovic, V.G., Malnar, I., 2011.** Determination of aqueous stability and degradation products of series of coumarin dimers, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 54, 37–47
79. **Kiskan, B., Yagci, Y., 2007.** Thermally Curable Benzoxazine Monomer with a Photodimerizable Coumarin Group, *Polymer Chemistry*, . 45, 1670–1676.
80. **Danko, M., Szabo, E., Hrdlovic, P., 2011.** Synthesis and spectral characteristics of fluorescent dyes based on coumarin fluorophore and hindered amine stabilizer in solution and polymer matrices, *Dyes and Pigments*, 90, 129-138.
81. **Li H., Cai, L., Li, J., Hu, Y., Zhou, P., Zhang, J., 2011.** Novel coumarin fluorescent dyes: Synthesis, structural characterization and recognition behavior towards Cu(II) and Ni(II), *Dyes and Pigments*, 91, 309-316.
82. URL-1, <http://www.ecem.com./sales/data/BZMA.HTM> (28.11.2011).
83. **Zhang, C., , Lessard, B., Maric, M., 2010.** Synthesis and Characterization of Benzyl Methacrylate/styrene Random Copolymers Prepared by NMP, *Macromolecular Reaction Engineering*, 4, 415-423.
84. **Manirasu, S., , Karunakaran, R.G., R  he, J., Dhamadharan, R., 2011.** Synthesis and Morphological Study of Thick Benzyl Methacrylate-Styrene Diblock Copolymer Brushes, *Langmuir*, 27, 13284-13292.
85. **Manirasu, S., , Karunakaran, R.G., R  he, J., Dhamadharan, 2006.** Ambient Temperature ATRP of Benzyl Methacrylate as a Tool for the Synthesis of Block Copolymers with Styrene, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 9, 2848–2861
86. **Liu Cheng-Mei, Bao Rui, Qiu Jin-Jun, HU Fen, Xu Yan, Zhao Chen, Zhou Yun, 2006.** Coumarin end-capped polystyrene by ATRP and photodimerization reaction *Polymer Bulletin* 57, 139–149.

87. V., Rao, Ashokan, P.V., Shridhar, M.H., 2000. Studies of dielectric relaxation and a.c. conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate-poly(methyl methacrylate) blends, *Materials Science and Engineering A*, 281, 213-220.
88. Belakere, N.N., Misra, S.C.K., Ram, M.K., Rout, D.K., Gupta, R., Malhotra, B.D., Chandra, S., 1992. Interfacial polarization in semiconducting polypyrrole thin-films, *J. Phys.: Condens. Matter*, 4, 5747-5756.
89. Yakuphanoglu, F., Okutan, M., Zhuang, Q., Han, Z., 2005. The dielectric spectroscopy and surface morphology studies in a new conjugated polymer poly(benzobisoxazole-2,6-diylvinylene), *Physica B*, 365, 13–19.
90. Ma, S., Hill, J.O., Heng, S., 1991. A kinetic-analysis of the pyrolysis of some Australian coals by nonisothermal thermogravimetry, *J Therm Anal.*, 37, 1161-1177.
91. A., Kurt, E., Kaya, 2010. Synthesis, Characterization, and Thermal Degradation Kinetics of the Copolymer Poly(4-methoxybenzyl methacrylate-co-isobornyl methacrylate), *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 2359–2367.

ÖZGEÇMİŞ

04.11.1982 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlköğrenimimi 1993 yılında Elazığ Mehmet Zeki İlköğretim Okulu'nda, ortaöğrenim ve lise öğrenimi 1993–1999 yıllarında Elazığ İmam Hatip Lisesi'nde tamamladım. 1999 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitime başladım. 2003 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl içinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitime başladım. 2005 yılında aynı enstitüde doktora programına kaydoldum. 2009 yılında Malatya Adli Tıp Grup Başkanlığı'na kimyager olarak atandım ve halen görevime devam etmekteyim. Evli ve bir çocuk annesiyim.