

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

**KUMARİN ESASLI AKRİLAT MONOMERİNDEN  
KOPOLİMER SENTEZİ  
TERMAL VE DİELEKTRİK ÖLÇÜMLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Betül TUNCEL**

**Anabilim Dalı: Kimya  
Programı: Fizikokimya**

**ŞUBAT-2010**

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

**KUMARİN ESASLI AKRİLAT MONOMERİNDEN  
KOPOLİMER SENTEZİ  
TERMAL VE DİELEKTRİK ÖLÇÜMLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Betül TUNCEL  
( 00117112 )**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
Programı: Fizikokimya**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Ocak 2010**

**ŞUBAT-2010**

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

**KUMARİN ESASLI AKRİLAT MONOMERİNDEN  
KOPOLİMER SENTEZİ  
TERMAL VE DİELEKTRİK ÖLÇÜMLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Betül TUNCEL  
( 00117112 )**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Ocak 2010  
Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Şubat 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (F.Ü)**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet COŞKUN (F.Ü)**

**Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN (F.Ü)**

**ŞUBAT-2010**

## **ÖNSÖZ**

Bu araştırmanın planlamasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım çok kıymetli Hocam Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan Doç. Dr. Hülya TUNCER, Yrd. Doç. Dr. Fatih COŞKUN ve Arş. Gör. Feride BEZGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Benden hiçbir zaman destek ve ilgisini esirgemeyen eşime teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans Çalışmalarına FÜBAP-1832. nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

**Betül TUNCEL**  
**Elazığ-2010**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET .....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XI
ŞEMALAR LİSTESİ.....	XIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	2
1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu .....	2
1.1.2. Katılma Polimerizasyonu .....	3
1.1.2.1.Serbest Radikal Polimerizasyonu .....	3
1.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu .....	8
1.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon.....	9
1.4. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri .....	9
1.5. Polimerlerin Dielektrik Özellikleriyle İlgili Literatür Bilgisi .....	12
1.6. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi.....	15
1.7. Viskozite.....	16
1.7.1. Viskozite ile Ortalama Molekül Ağırlığı.....	17
1.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	18
1.8.1. Isısal Geçişler.....	18
1.8.1.1.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	19
1.8.1.2.Termogravimetrik Metod (TGA).....	19
1.8.1.3.Diferansiyel Termal Analiz (DTA) .....	20
1.9. Kumarin .....	20
1.9.1. Kumarinin Toksisitesi .....	21
2. METARYAL ve METOT .....	22
2.1. Kullanılan Cihazlar .....	22
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
2.3. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat Monomerinin Hazırlanması .....	23

2.4.	<b>Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)’ın Hazırlanması.....</b>	<b>23</b>
2.5.	<b>Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)’ın Hazırlanması.....</b>	<b>24</b>
2.6.	<b>Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobutil metakrilat)’ın Hazırlanması.....</b>	<b>24</b>
2.7.	<b>Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-klorometil stiren)’ın Hazırlanması.....</b>	<b>25</b>
2.8.	<b>ATRP Metoduyla Graft Kopolimerizasyon.....</b>	<b>25</b>
2.8.1.	<b>Poli(Stiren-ko-4-klormetil stiren), p(St-ko-KMS 0,07) Makrobaşlatıcısının Hazırlanması.....</b>	<b>25</b>
2.8.2.	<b>ATRP Metoduyla 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat’ın P(St-ko-KMS0,07) Makrobaşlatıcısı ile Graft Kopolimerizasyonu.....</b>	<b>26</b>
3.	<b>SONUÇLAR .....</b>	<b>27</b>
3.1.	<b>2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat Monomerinin Karakterizasyonu .....</b>	<b>27</b>
3.2.	<b>Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko- metil metakrilat)’ın Karakterizasyonu .....</b>	<b>29</b>
3.3.	<b>Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)’ın Karakterizasyonu .....</b>	<b>31</b>
3.4.	<b>Poli(2-okso-2H-kromen-7-il-akrilat-ko- izobütil metakrilat)’ın Karakterizasyonu .....</b>	<b>33</b>
3.5.	<b>Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-klorometil stiren)’ın Karakterizasyonu .....</b>	<b>35</b>
3.6.	<b>Poli (stiren-ko-klorometil stiren 0,07) Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu .....</b>	<b>37</b>
3.7.	<b>Poli(St-ko-KMS-0.07) Makrobaşlatıcısı ile Hazırlanan 2-okso-2H-kromen-7-il akrilatın Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu .....</b>	<b>39</b>
3.8.	<b>Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Ölçümleri .....</b>	<b>41</b>
3.9.	<b>UV Ölçümleri.....</b>	<b>43</b>

	<u>Sayfa No</u>
3.9.1. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat)'ın Kısmi Isıtma ile UV Ölçümleri .....	45
3.10. Floresans Ölçümleri .....	47
3.11. Polimerlerin Viskozite Ölçümleri .....	49
3.11.1. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-4-klormetil stiren)'ın Viskozite Ölçümü .....	49
3.11.2. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat- ko-metil metakrilat)'ın Viskozite Ölçümü .....	49
3.12. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri.....	50
3.13. TGA Ölçümleri.....	53
3.13.1. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın TGA ölçümleri .....	53
3.13.2. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın TGA Ölçümleri .....	56
3.14. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat)'ın degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler .....	59
3.15. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Ölçümü.....	59
3.15.1. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişiminin Ölçülmesi .....	62
3.15.1.1. Isıtılan Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat) 'ın Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişiminin Ölçülmesi.....	63
3.15.2. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişiminin Ölçülmesi .....	64
4. TARTIŞMA.....	65
5. KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ	

## ÖZET

Bu çalışmada önce, tiretilamin ortamında 7-hidroksi kumarin'in akriloilklorür ile reaksiyonundan 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri sentezlendi. Sentezlenen monomer <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR teknikleriyle karakterize edildikten sonra metil metakrilat (MMA), etil metakrilat (EMA), izobütil metakrilat (IBMA), klorometil stiren (KMS) monomerleriyle serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak kopolimerleri sentezlendi. Klorometil stiren ile stiren'in serbest radikalik polimerizasyonu ile makro başlatıcı, p(St-ko-KMS0,07), sentezlendi. Hazırlanan makrobaşlatıcı ile 90°C'de CuBr/bpy katalizörlüğünde Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) metoduyla 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat'ın graft kopolimeri hazırlandı. Hazırlanan makro başlatıcı ve kopolimerlerin yapısı <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC tekniği ile belirlendi. Kopolimerlerden bazılarının UV ve florimetri ölçümleri yapıldı. Ostwald vizkozimetresi kullanılarak kopolimerlerin intrinsik vizkozite katsayısı hesaplandı. Kopolimerlerin DSC eğrileri alınarak camısı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) belirlendi.

2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat'ın metil metakrilat, etil metakrilat, izobütil metakrilat ile sentezlenen kopolimerlerinin termal kararlılıkları TGA eğrileri alınarak incelendi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre kopolimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjileri tayin edildi.

Kopolimerlerin 100 Hz'de oda sıcaklığında dielektrik sabitleri ölçüldü. Oda sıcaklığında kopolimerlerin frekansa karşı dielektrik davranışları incelendi. Ayrıca polimerlerin sıcaklığa karşı da dielektrik davranışları incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Kumarin, atom transfer radikal polimerizasyonu, termal davranışlar, dielektrik özellikler, floresans ölçümler

## SUMMARY

### **Copolymer Synthesis of Coumarin Based Acrylate Monomer, And Its Thermal And Dielectric Measurements**

In this study, firstly, 2-oxo-2H- chromic-7-yl acrylate monomer was synthesized by reaction of 7-hydroxy coumarine and akryloilchloride in presence of triethylamine at 0-5 °C. After the synthesized monomer had been characterized with <sup>1</sup>H-NMR and FT-IR techniques, some copolymers were synthesized by methyl methacrylate, ethyl methacrylate, isobutyl methacrylate and chloromethyl styrene by using free radical polymerization. The macroinitiator, p(St-co-KMS 0,07), was synthesized from styrene and chloromethyl styrene by using free radical polymerization method. The graft copolymer of 2-oxo-2H- chromic-7-yl acrylate was synthesized by ATRP method at 90 °C in presence of CuBr/bpy as catalyst. The structures of macroinitiator and copolyme prepared were characterized by <sup>1</sup>H-NMR and FT-IR techniques.

Polidispersities and average-molecular weights of copolymers were measured by GPC technique. The UV and flourimetry measurements of some copolymers were carried out. The intrinsinc viscosity coefficients of some copolymers were determined by Ostwald viscozimetry. The glass transition temperatures (T<sub>g</sub>) of copolymers were determined from Differential Scanning Calorimetry (DSC) curves.

Thermal stabilities of copolymers prepared with methyl methacrylate, ethyl methacrylate, isobutyl methacrylate of 2-oxo-2H-chromic-7-yl acrylate were determined by the TGA curves. The thermal decomposition activation energy of copolymers were calculated according to the method Flynn-Wall-Ozawa by using decomposition curves at different heating rates. Dielectric constants of copolymer were measured at 100 Hz and room temperature. The dielectric behavior of the copolymers versus frequency were investigated at room temperature. In addition, the dielectric behavior of polymers versus temperature were also examined.

**Key Words:** Coumarin, atom transfer radical polymerization, thermal behavior, dielectric properties, fluorescent measurements.

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri'nin IR spektrumu .....	27
Şekil 3.2. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	28
Şekil 3.3. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat)'in IR spektrumu .....	29
Şekil 3.4. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko metil metakrilat)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	30
Şekil 3.5. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat)'in IR spekturumu .....	31
Şekil 3.6. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)' in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	32
Şekil 3.7. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'in IR spektrumu .....	33
Şekil 3.8. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat )'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	34
Şekil 3.9. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-klorometil stiren)'in IR spektrumu .....	35
Şekil 3.10. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il-akrilat-ko-klorometil stiren) <sup>1</sup> H-NMR spektrum .....	36
Şekil 3.11. Poli (stiren-ko-klorometil stiren-0,07)'in IR spektrumu.....	37
Şekil 3.12. Poli (stiren-ko-klorometil stiren-0,07)'in <sup>1</sup> H-NMRspektrum .....	38
Şekil 3.13. Poli(stiren-g-2-okso-2H-kromen-7-il akrilat)'in IR spektrumu .....	39
Şekil 3.14. Poli(stiren-g-2-okso-2H-kromen-7-il akrilat)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	40
Şekil 3.15. GPC ölçümleri: a) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat), b) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat), c) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat ) .....	42

Şekil 3.16.	Kopolimerlerin UV ölçümleri: a) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat), b) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütül metakrilat), c) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat) .....	44
Şekil 3.17.	Kopolimerlerin UV ölçümleri: a) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat), b) 290 <sup>0</sup> C'ye kadar ısıtılmış Poli(2-okso-2H-kromen -7-il akrilat -ko-metil metakrilat) ,c) 320 <sup>0</sup> C'ye kadar ısıtılmış Poli(2-okso - 2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat), d) 360 <sup>0</sup> C'ye kadar ısıtılmış Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat) .....	46
Şekil 3.18.	Kopolimerlerin floresans ölçümleri: a) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat), b) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat), c) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-klorometil stiren) .....	48
Şekil 3.19.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il-akrilat-ko-klorometil stiren)' nin spesifik viskozite-derişim grafiği .....	49
Şekil 3.20.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat)'ın spesifik viskozite-derişim grafiği .....	50
Şekil 3.21.	2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat'ın DSC eğrisi .....	50
Şekil 3.22.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın DSC eğrisi.....	51
Şekil 3.23.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat)'ın DSC eğrisi.....	51
Şekil 3.24.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütül metakrilat)'ın DSC eğrisi .....	52
Şekil 3.25.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il-akrilat-ko-klorometil stiren)'ın DSC eğrisi.....	52
Şekil 3.26.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri .....	54
Şekil 3.27.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat) 'ın %10-40 termal bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri .....	55
Şekil 3.28.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko- metil metakrilat) 'ın %50 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri.....	55

Şekil 3.29.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri .....	57
Şekil 3.30.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın %10-40 termal bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri .....	58
Şekil 3.31.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın %50 termal bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri .....	58
Şekil 3.32.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın kısmi ısıtma ile kaydedilen IR spektrumu .....	59
Şekil 3.33.	Kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği .....	60
Şekil 3.34.	Kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği .....	60
Şekil 3.35.	Kopolimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği.....	61
Şekil 3.36.	Kopolimerlerin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği .....	61
Şekil 3.37.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği .....	62
Şekil 3.38.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği.....	62
Şekil 3.39.	Isıtılan polimerlerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği .....	63
Şekil 3.40.	Isıtılan polimerlerin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği.....	63
Şekil 3.41.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği .....	64
Şekil 3.42.	Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği.....	64

## TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Aktivasyon enerjisi bulmada kullanılan kinetik metodlar .....	16
Tablo 3.1. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri'nin IR spektrum değerlendirmesi .....	27
Tablo 3.2. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerlendirmesi .....	28
Tablo 3.3. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko- metil metakrilat)'in IR spektrum değerlendirmesi .....	29
Tablo 3.4. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerlendirmesi .....	30
Tablo 3.5. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'in IR spektrum değerlendirmesi .....	31
Tablo 3.6. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerlendirmesi .....	32
Tablo 3.7. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'in IR spektrum değerlendirmesi .....	33
Tablo 3.8. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerlendirmesi .....	34
Tablo 3.9. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-klorometil stiren)'in IR spektrum değerlendirmesi .....	35
Tablo 3.10. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-klorometil stiren)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerlendirmesi .....	36
Tablo 3.11. Poli (stiren-ko-klorometil stiren-0,07)'in IR spektrum değerlendirmesi.....	37
Tablo 3.12. Poli(stiren-ko-klorometil stiren-0,07)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerlendirmesi .....	38
Tablo 3.13. Poli(stiren-g-2-okso-2H-kromen-7-il-akrilat)'in IR spektrum değerlendirmesi .....	39
Tablo 3.14. Poli(stiren-g-2-okso-2H-kromen-7-il-akrilat)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerlendirmesi .....	40

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 3.15. Kopolimerlerin GPC verileri.....	41
Tablo 3.16. Kopolimerlerin UV verileri.....	43
Tablo 3.17. Isıtılan Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın UV verileri.....	45
Tablo 3.18. Kopolimerlerin Floresans spektrum verileri .....	47
Tablo 3.19. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri .....	53
Tablo 3.20. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın % 10- 40 termal bozunma aralığındaki termal bozunma verileri.....	54
Tablo 3.21. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri.....	56
Tablo 3.22. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın %10-40 termal bozunma aralığındaki termal bozunma verileri.....	57
Tablo 4.1. Flynn-Wall-Ozawa Metodu kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri .....	68
Tablo 4.2. Polimerlerin oda sıcaklığında 1KHz Frekansta ölçülen dielektrik sabiti değerleri .....	69

## ŞEMALAR LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şema 1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun genel mekanizması .....	9
Şema 2.1. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinin sentezi.....	23
Şema 2.2. Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın reaksiyonu .....	24
Şema 2.3. Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın reaksiyonu .....	24
Şema 2.4. Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'ın reaksiyonu .....	24
Şema 2.5. Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-kloro metil stiren)'in reaksiyonu .....	25
Şema 2.6. P(St-ko-KMS-0,07) makrobaşlatıcısının sentezi.....	25
Şema 2.7. ATRP metoduyla 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat'ın graft kopolimerizasyonu.....	26

## 1. GİRİŞ

İnsanoğlu var oluşundan beri polimer türü maddelerle ilgilenmiştir. Öyle ki, ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğdayın ve patatesin yapısındaki nişasta vb. maddeler polimerik maddelerdir. Yine bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler, ülke ekonomilerinde büyük yer tutarlar.

Polimerler çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Monomerin polimer içindeki haline de mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı  $10^2$ - $10^6$  civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise, genellikle makro molekül kelimesi kullanılmaktadır. O halde polimerler, büyüklük düşünüldüğünde, oligomerden makro moleküle kadar olan bölge için genel bir adlandırma şekli olmaktadır [1].

Organik kimyacılar 19. yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın 2. yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers Naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlar da sentezlemiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanılmıştır. Son 35 yıl içinde ise çok büyük gelişmeler oldu. 1978 yılında, dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon tona çıktı. 1990'lı yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon ton civarında olmuştur.

## 1.1. Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüştürülmesi iki yolla yapılır.

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

2. Katılma Polimerizasyonu

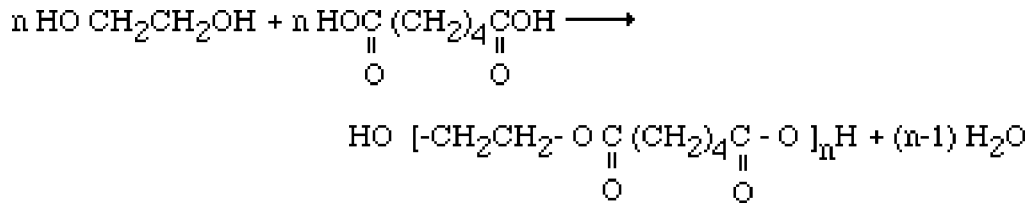
a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

c) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

### 1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu tür reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller birbirlerine kondenzasyon reaksiyonu ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında, çoğu kez, su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlara bir örnektir.



Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde tekrarlanmaktadır. Buna “tekrarlanan birim” denir. Tekrarlanan birimin bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden biraz farklıdır. Yukarıda gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonu olup, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarlarını denetlemekle istenilen yöne kaydırılabilir [1].

### 1.1.2. Katılma Polimerizasyonu

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

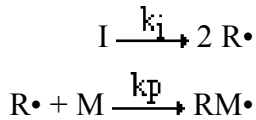
#### 1.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal yada radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom yada atom gruplarına denir. Radikaller pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir [1].

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

#### **Başlama basamağı:**

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



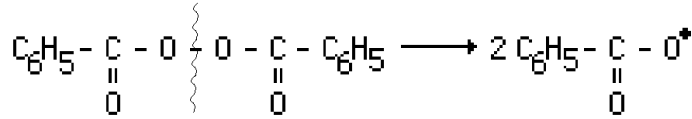
şeklinde olur. Burada I ve R• ; sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM• ; sırasıyla monomer ve monomer radikali, k<sub>i</sub> ve k<sub>p</sub> de ilgili hız sabitleridir. İlk radikalın oluşum hızı; r<sub>i</sub> = 2 k<sub>i</sub> (I) ve ilk polimerik radikalın oluşum hızı ise; r<sub>p</sub> = k<sub>p</sub>[R•].[M].

#### **Başlatıcılar:**

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

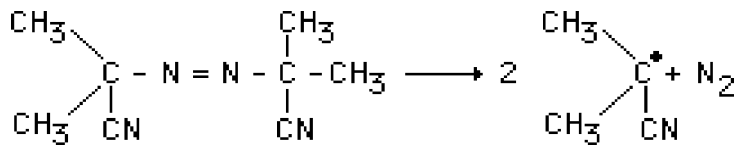
- a. Benzoil peroksit : Benzoil peroksit 60°C'de ısıtılınca iki radikal verir.
- b. Azo-bis-izobütironitril (AIBN) : 60-70°C arasında ısıtılınca iki radikal verir.
- c. Tetrafenil süksinonitril
- d. N - Nitrosoakrilanilit,
- e. p-Brombenzen diazo hidroksit,
- f. Trifenilmetil azobenzen,
- g., Di-t-bütil peroksit
- h. t-Bütil hidroperoksit

a) Peroksitlerden benzoilperoksit oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu madde kendiliğinden serbest radikale parçalanır. Yaklaşık 50 ile 140°C arasında ,bu parçalanma olayı belli bir hızla cereyan eder. Benzoilperoksit 60°C'de, benzen içinde, iki radikale aşağıdaki gibi ayrılır.



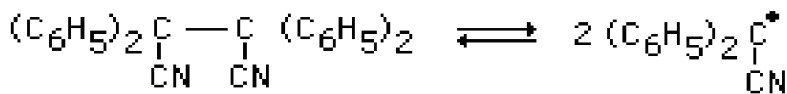
Oluşan benzoil-oksi radikali ya fenil radikali ile CO<sub>2</sub>'ye parçalanır ya da çözücü ile yahut ortamdaki benzoil peroksit molekülleri ile tepkimeye girebilir.

- b) Azo-bis-izobütironitril (AIBN): Bu organik bileşikten,

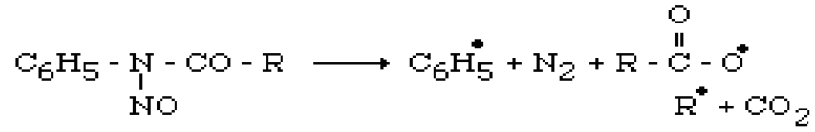


reaksiyonuna göre oluşan radikal, monomer ile tepkimeye girer.

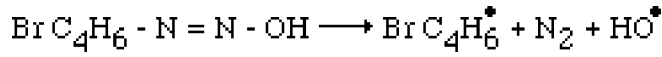
- c) Tetrafenilsüksinonitril



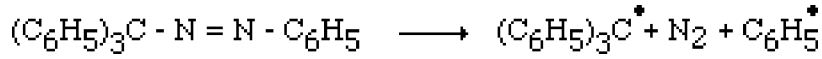
d) N-Nitrosoakrilanilit



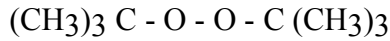
e) p-Brombenzen diazohidroksit



f) Trifenilmetil azobenzen



g) Di-t-bütil peroksit



h) t-bütil hidroperoksit



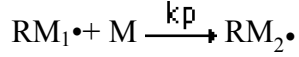
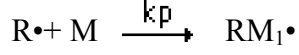
### Başlatıcının Etkinliği:

Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk difüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindedir.

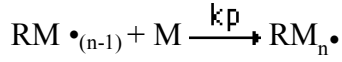
Başlatıcıların parçalanma yüzdesi, çözücünün cinsine ve ortamdaki aktif merkezler tarafından parçalanarak zarara uğratılmasına bağlıdır.

### Gelişme Basamağı:

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



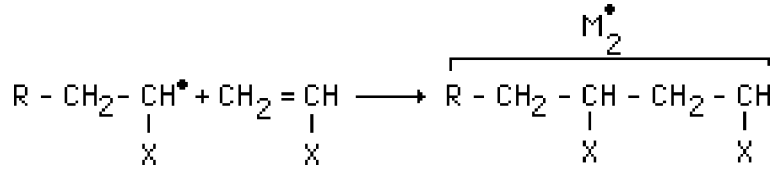
.....  
.....  
.....



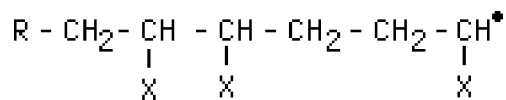
Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir  $10^{-2} - 10^{-3}$  saniyede oluşur.

Stiren  $373^\circ\text{K}$ 'de sıcaklığın etkisiyle kendi kendine polimerleşir. 1650 monomerli bir zincirin 1.24 saniyede oluştuğu hesaplanmıştır.

Vinil halojenür türündeki bir monomer için ilk tepkime şöyle yazılabilir:

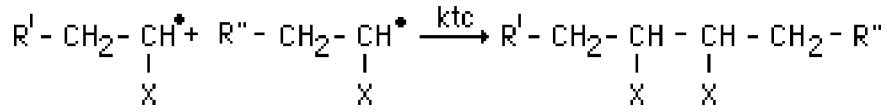


Bunu izleyen tepkimelerde aynı şekilde gösterilebilir. Tepkimenin yukarıda yazıldığı şekilde sürdürülmesine "baş- kuyruğa bağlanma" denir. Büyüme basamağında bu tür bağlanma yanında "baş- başa, kuyruk-kuyruğa" bağlanma da olabilir. Aşağıdaki şekilde gösterilen "kuyruk-kuyruğa" bağlanma şekli daha az gözlenir.

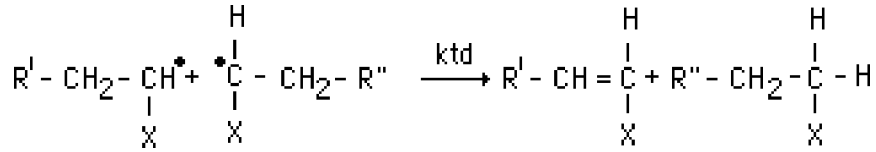


### Sonlanma Basamağı:

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



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



Burada R' ve R'' çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zinciridir.

Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşınmasına karşı, disproporsiyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir.

Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir.

- 1) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma
- 2) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar
  - Monomere transfer
  - Polimer zincirine transfer

- Başlatıcıya transfer
- Çözücüye transfer

3) Safsızlıklarla sonlanma şeklinde olabilir.

## 1.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Polimer endüstrisinin yıllık üretiminin önemli bir kısmı için Serbest Radikal polimerizasyonu kullanılır. Çünkü saf monomer içinde, sulu süspansiyon yada emülsiyonda kolay kopolimerizasyon ve başka ortamlarda radikal polimerizasyon yapılabilir. Serbest Radikal polimerizasyon için en önemli dezavantaj kontrolsüz molekül ağırlığı ve nispeten yüksek polidispersite indeksli polimerler elde etmektir. Hızlı büyüyen radikaller ve geri dönüşü olmayan sonlanma reaksiyonları nedeniyle şimdi radikal polimerizasyon yerini kontrollü/yaşayan polimerizasyon almaktadır [2]. Son yıllarda da kontrollü radikal polimerizasyon üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

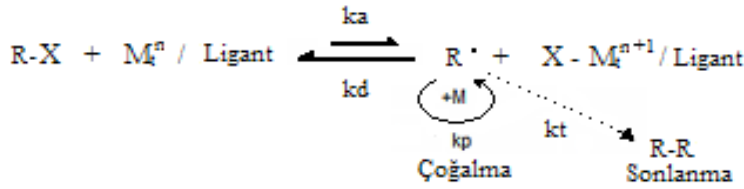
Bileşimi, yapısı ve fonksiyonlitesi iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi polimer kimyasında oldukça ilgi gören bir konudur. Genellikle kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonları gibi yan reaksiyonların olmadığı polimerizasyon proseslerinde kullanılır [5]. Endüstriyel uygulamaların hemen hemen hepsinde anyonik, kationik ve grup transfer polimerizasyonu (Yüksek saflıkta monomerlerin, çözücülerin, başlatıcıların, susuz reaksiyon şartlarında) yaşayan polimerizasyon sistemleri olarak tanımlanır. Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonlu (CRP) metotlarının geliştirilmesi polimer kimyasının uzun zamandır devam eden bir amacıdır. Son yıllarda yeni birçok CRP metodu geliştirildi. Bütün bu metotların temel ilkesi, yavaş büyüyen serbest radikallerle, inaktif uykudaki zincirler arasında dinamik bir denge kurmaktadır [4].

Bu metotlar; atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), dejeneratif transferlerde (DT) uyuyan türler alkil halojenürler, tersinir zincir polimerizasyonunda (RAFT) tiyoesterler, nitroksit araçlı polimerizasyonlarda (NMP) aminlerdir.

### 1.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu(ATRP), 1995 yılında Matyjeszewski ve gurubu tarafından çalışılan bir kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemidir [6].

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, transfer edilebilir bir halojene sahip alkil halojenür ile başlatılan ve bir geçiş metali (Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru) ile uygun bir ligantın oluşturduğu komplekslerle katalizlenen, inaktif türler (RX) ile büyüyen zincir radikalleri(R•) arasında dinamik bir dengenin kurulduğu kontrollü ve yaşayan karakterli bir polimerizasyon yöntemidir [7]. ATRP için genel bir mekanizma Şema 1.1'de gösterilmiştir.



Şema 1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun genel mekanizması

(M<sub>t</sub>=Metal, n=Metalin yükü, M=Monomer, k<sub>a</sub>=Aktivasyon basamağı hız sabiti, k<sub>d</sub>=Deaktivasyon basamağı hız sabiti)

Başarılı bir ATRP'de sonlanma çok az, başlama basamağı ve deaktivasyon çok hızlıdır. Ayrıca bütün zincirler yaklaşık eş zamanlı büyür.

ATRP yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamid, metakrilamid ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesinin polimerleşmesinde ve random kopolimer, blok kopolimer, graft kopolimer, star kopolimer gibi fonksiyonel kopolimerlerin sentezlenmesinde ayrıca kullanılmaktadır.

### 1.4. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

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

Polarizasyon, elektrik ızalasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini,  $\epsilon'$  (dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1.9-2.0'dan büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [5].

Polar gruplar içeren polimerler dielektrik özelliği gösterirler. Bir polimerin dielektrik özellikleri  $\epsilon = 4\pi lC / A$  (birimsiz) ile tanımlanan dielektrik sabiti ile karakterize edilir. Burada,  $l$  polimer örneğinin kalınlığı (cm),  $A$  örneğin alanı (cm<sup>2</sup>) ve  $C$  kondenserin kapasitansı olup  $C = q / V$  (cm) dir. Burada  $q$  kondenser levhaları üzerindeki yük ve  $V$  kondenser levhaları arasındaki potansiyeldir. Vakumun 20 °C' deki dielektrik sabiti  $\epsilon = 1.0000$  ve havanınki 1.0005 dir.

Dielektrik sabiti daha çok polimer varlığında kondenserin kapasitansının vakumdaki kapasitansına oranı olarak ifade edilir.

$$\epsilon = C_{\text{Polimer}} / C_{\text{Vakum}}$$

Polimerler için dielektrik davranışı tahmin eden uygun bir teori yoktur. Deneylemlerden bulunan bütün veriler fiziksel, mekanik ve moleküler özelliklerle deneysel ortalamalar yardımıyla ilişkilendirilir.

Dielektrik deneylerinde, bir alternatif yüksek frekans elektrik alanı polar katılar halinde bir alternatif elektrik polarizasyonu oluşturur. Bu durumda kompleks dielektrik sabiti iki bileşenden ibarettir:

1.  $\epsilon'$ , örneğin gerçek dielektrik sabiti

## 2. $\epsilon''$ , dielektrik kayıp faktörü

Bu iki bileşenin oranı,  $\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$ , kayıp tanjantı veya dağılma faktörü olarak adlandırılır.

$\epsilon''$  ve  $\epsilon'$  faktörleri aşağıdaki eşitliklerle dielektrik relaksasyon olaylarını tanımlarlar.

$$\epsilon' = \epsilon_0 + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2\tau^2)$$

$$\epsilon'' = \omega\tau + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2\tau^2)$$

Burada,  $\epsilon_0$ ; makromolekülün gerçek dipol momentine bağlanan statik dielektrik sabiti,  $\epsilon_\infty$ ; yüksek frekanslarda ölçülen dielektrik sabiti,  $\omega$ ; açısal frekans ( $\omega=2\pi f$ , f:lineer frekans) ve  $\tau$ ; dielektrik relaksasyon zamanı (sn), yani uygulanan elektrik alanında sürekli dipollerin yönelmesi için gerekli zamandır.

Bir relaksasyon bölgesinde,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon_0$  'm bir değerinden  $\epsilon_\infty$  'a frekansla düşer. Bu düşüş dielektrik dağılımı ( $\Delta\epsilon$ ) olarak adlandırılır ve polimerlerde bu bazı relaksasyon olaylarına karşı gelir. Polimerlerdeki relaksasyon olayları, polimer moleküllerinin moleküler segmentlerinin hareketleri olarak düşünülebilir. Amorf haldeki polimerler için  $T_g$  nin her iki tarafındaki sıcaklık bölgesinde, genellikle üç iyi tanımlanmış moleküler relaksasyon olayı gözlenir:

1.  $\alpha$ -Relaksasyon:  $T_g$  nin üzerindeki bir olaydır. Birincil olay olarak düşünülür ve cam-elastik dönüşüm olayına işaret eder. Bu olay, ana zincir bağları etrafında engellenmiş dönmenin etkisi altında olan polimer ana zincir iskeletinin konformasyonel olarak yeniden düzenlenmesiyle sonuçlanır.
2.  $\beta$ -Relaksasyon:  $T_g$  nin altındaki bir olaydır. İkincil olay olarak düşünülür ve camsı geçiş olayına işaret eder. Bu relaksasyon olayı, polimer zincir iskeletinden bağımsız yan grupların engellenen dönmeleriyle sonuçlanır.
3.  $\gamma$ -Relaksasyon:  $T_g$  nin altında polimerin düzensiz bölgeleriyle birlikte olan bir olaydır.

Dielektrik dispersiyonu,  $\epsilon''-1/T$  grafiğinin altındaki alandan aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

$$\Delta\epsilon = 2E/\pi R \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon'' d(1/T)$$

Burada, E aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabitidir. ( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ) farkı relaksasyon büyüklüğü olarak bilinir ve yönelme polarizasyonunun bir ölçüsüdür. Relaksasyon bölgesinde  $\epsilon''$ , bir  $\omega_r$  frekansında maksimumdan geçer.

### 1.5. Polimerlerin Dielektrik Özellikleriyle İlgili Literatür Bilgisi

1997 yılında Tatiana Pop ve arkadaşları poli (etilen tereftalat)(PET) farklı mikro örneklerinin (yarı-kristal, amorf, amorf odaklı)  $10^2$  ile  $10^5$  Hz. frekans, 80–300 K sıcaklık aralığında dielektrik relaksasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Veri olarak gevşeme  $\beta$  gevşeme için Cole-Cole ( $\epsilon''$  ve  $\epsilon'$ ) fenomenolojik denklemler, hangi relaksasyon gücü, ortalama aktivasyon enerjisi ve relaksasyon zamanının, sıcaklık-bağımlı dağılım fonksiyonları elde edilmiştir. Sonuç olarak temel ilke, kısaca  $\beta$  relaksasyon kökenli ve  $\beta$  hareketleri kooperativite ele almaktadır [8].

Vijayalakshmi Rao ve ark. (1999) yılında yaptığı çalışmada selülöz hidrojen ftalat (CAP) ve poli(metil metakrilat) PMMA'nın farklı poliblendlerinin 300–430 K sıcaklık ve 50–100 KHz frekans aralığında dielektrik sabitleri, dielektrik kayıpları AC iletkenlikleri ölçülmüştür. Farklı bileşimli blendlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değiştiği görüldü. Blendlerin ve saf polimerlerin dielektrik kayıpları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığına bağlı olarak tek bir pik verdiği görüldü. AC iletkenlik değerleri dielektrik veri ve iletim mekanizmadan tartışıldı, hesaplandı [9].

Akihito Suzuki ve ark.(2002) yılında poli (propil glikol)'un farklı moleküler ağırlıklı (400-3000) ve terminal gurupları (OH ve CH<sub>3</sub>)'nin dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıpları 100 Hz ile 1,5 MHz frekans aralığında ölçülmüştür. Ölçümler atmosfer basıncı altında 202–293 K ve 600 MPa basınç altında 283-320 K yapılmıştır. OH sonlandırılmalı molekül ağırlıkları 2000 yukarı olan örnekler ve CH<sub>3</sub> sonlandırılmalı tüm örnekler için iki relaksasyon süreci gözlemlendi. Biri yüksek frekans bölgesinde zayıf ( $\alpha$ -relaksasyon), diğeri düşük frekans bölgesinde zayıf ( $\alpha$ -relaksasyon). Deneysel veriler, yüksek basınç altında artan baskı ile maksimum dielektrik kaybı, logaritmik doğrusal olmayan bir azalma gösterdi [10].

2001 yılında R.J Sengwa ve arkadaşları tarafından proplen glikol (PG), poli (propilenglikol) (PPG-2000) ve 25,50,75% konsantrasyonlu karışımlarının 10 MHz  $\pm$  4 GHz frekans aralığında 258 °C dielektrik sabitleri reflektometri (TDR) kullanılarak ölçüldü. Bunların karışımları ve molekülleri için dielektrik kayıpları, tek bir pik vermiştir.

Bu sistemler için relaksasyon zamanı Debye modeli kullanılarak açıklanmıştır. PG için relaksasyon zamanı PG ± PPG karışımları ve PPG moleküllerinin relaksasyon sürelerine göre daha küçük olduğu ve konsantrasyon ile arttığı gözlemlendi. Gözlenen relaksasyon zamanının değişimi çözücü-çözücü, çözücü-polimer etkileşimidir [11].

R. Diaz Calleja ve arkadaşları 2001 yılında, poli (2-norbornil metakrilat)(P2NBM) ve poli(3-metil-2norbornil metakrilat) (P3M2NBM) 'nin dielektrik davranışlarını inceledi. Sonuç olarak, norbornil halkası üzerinde yerine geçen metil'in etkisi ile 50K deki dinamik camsı geçiş sıcaklığını azalttığı ve ayrıca bu çalışmalar altında iki polimerde zayıf ikincil relaksasyonlar gözlenmiştir [12].

2002 yılında A. Kanapitsas ve arkadaşları poli (imid-amid) – poli (etilen adipat) hibrit malzemelerin çoklu moleküler hareketliliği araştırmak için Dielektrik teknikleri kullanılmıştır. ( $\bar{M}_n \frac{1}{4} 1:300g.mol^2$ ) tekniklerle birlikte  $10^2$  ile  $10^6$  Hz frekans aralığı kullanıldı. İkincil relaksasyon, PEA bileşenlerinin birincil relaksasyonları, DC ara yüzey kutuplaşma ve iletkenlik incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar morfolojik karakterizasyon açısından analiz edilmiştir. %60–70 arasında PEA içerikli melez PEA bileşenlerinin uzun menzilli bağlantı görünümü önerildi [13].

R Vijayalakshmi Rao ve MH Shridhar'ın 2002 yılında yaptığı çalışmada P-toluen sülfonik asit (PTSA) dopedli poli (4-vinilpridin)'nin 50Hz-100KHz frekans ve 300–43 K sıcaklık aralığında dielektrik özelliklerini incelemişlerdir. Dielektrik sabiti artan frekansla azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır. Saf polimer ve komplekslerinin sabit değeri özellikle Tg yakınındaki sıcaklıklarda bir artış göstermektedir. PTSA'nın artan konsantrasyonlarında, dielektrik sabiti artar ve yüksek konsantrasyonda azalır. Dağılım faktörü, orta frekans aralığındaki artışla ve yüksek frekansta azalır. Saf polimer ve komplekslerinin dağılım faktörü, Tg değeri yanındaki değerlerde yüksektir. Dopentlerin artan konsantrasyonları için dağılım faktörü azalır ve daha yüksek konsantrasyonlarda artırır. Sonuçlar dipol yönelme, fonksiyonel gruplar ve polimer zincir segmentlerinin relaksasyonları dikkate alınarak yorumlanır. AC iletkenlik değerleri, dielektrik veri ve sıcaklığın etkisi ve frekans çalışılarak hesaplanmıştır [14].

Gustavo Dominguez-Espinosa ve ekibi 2005 yılında poli(metil kloroheksil metakrilat)'ların (P2MCHMA),(P3MCHMA),(P4MCHMA) relaksasyon özelliklerini inceledi. Dielektrik spektroskopisi (DS) tekniklerini bu amaç için kullanmıştır. Bu polimerler, dinamik camsı geçişlerle ilişkili tanınmış a-pikleri, zayıf b-relaksasyon ve iki relaksasyon bölgesi olarak azalan sıcaklıklarla sırasıyla g ve d relaksasyon tanımlanmıştır. "a"

gevşeme süreçleri serbest hacim teorisi vasıtasıyla Havriliak-Negami(HN) ampirik eşitlik denklemi ile Vagel-Fulcher Tammann-Hesse denklemi kullanılarak analiz edildi. Bu çalışmada ikincil işlemler için aktivasyon enerjileri Arrhenius ile hesaplanmıştır [15].

2006 yılında K. Mohamed ve arkadaşları 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve 2,3 hidroksipropil metakrilat (DHPMA)'nın bir seri kopolimerinin, 0,6 Hz ile 100 KHz frekans, 150-275 °C sıcaklık aralığında dielektrik analizörü kullanılarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü relaksasyonları için elektrik modüller hesaplandı. 2,3 hidroksipropilin (DHPMA) artan konsantrasyonların da tanınmış zincir gözlemlendi [16].

2007 yılında V.Kchervinskii ve arkadaşları geniş band dielektrik spektroskopisi ( $10^1 - 10^7$  Hz) yöntemini, farklı koşullar altında hazırlanan erir kristal iki izotropik poli (vinil florürün) filimlerini, erime bölgesi süreçleri için kullandı. Relaksasyon zamanı ve sürecin yoğunluğu azaldığı zaman, kristalliğin arttığını gözlemlendi [17].

2007 yılında M.T. Viciosa ve arkadaşları tarafından Metilmetakrilat (MA) trietil glikol dimetakrilat (TrEGDMA)'ın farklı şekillerdeki kopolimerlerinin 120 ve 150 °C 'de, 0,1 Hz-1 MHz frekans aralığında dielektrik özellikleri araştırıldı. Verilen frekans aralığında homo poli- TrEGDMA ve kopolimerinin üç relaksasyon süreçleri uygun dielektrik spektroskopisiyle tespit edildi. Ayrıca camı geçiş sıcaklığı ile lokalize hareketliliği nedeniyle ikincil süreçler tespit edildi. Polimerleşmenin etkisi ile PMA'nın camı geçiş sıcaklığı kalorimetriyle 284 K olarak tespit edildi. Poli (TrEGDMA) da yoğun bir çapraz bağlantılar olduğu için, camı geçiş sıcaklığı, daha yüksek sıcaklıkta ve daha geniş hale geçer. Poli (TrEGDMA) 'nın camı geçiş sıcaklığı 429 K olarak tespit edilmiştir. Poli (TrEGDMA)'daki etilen glikolün yerel büküm hareketleri nedeniyle  $\gamma$  relaksasyon belirlemiştir. Poli (alkil metakrilatta) karbosilik gurup nedeniyle  $\beta$  relaksasyon belirlenmiştir [18].

M. Arus ve arkadaşları 2007 yılında yarı-kristal polimer poli(eter eterketon)'un 20 Hz - 1 MHz frekans ve 80 ile 330 °C sıcaklık aralığında Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) relaksyonu çalıştı. Dielektrik çalışmalarda, dielektrik sabiti yerine elektrik modülü kullanarak iyonik iletim en aza indirilerek ara yüzey relaksasyon görünümüne yol açmıştır. Yapılan ölçümlere göre, kristallik oranı doğa ve lamelerin mükemmellik derecesine bağlıdır. Ara yüzey relaksasyon yoğunluğu, ana etken değildir [19].

T. Fahmy tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada, poli (vinilklorür-ko-vinilasetat-ko-2-hidroksipropilakrilat), (PVVH) ve poli (akrilonitril-butadien-stireni) (ABS) polimerleri ile bu polimerlerden elde edilen poliblendlerinin  $10^{-2}$ - $10^5$  Hz aralığında

genişbant AC dielektrik relaksasyon spektroskopisi (DRS) ve 300 K ile 413 K sıcaklık aralığında termal uyarılmış depolarizasyon eğilim (TSDC) tekniği ile dielektrik özellikleri araştırıldı. PVVH için karakterize dipolar relaksasyon piki 347 K' de, ABS için karakterize dipolar relaksasyon piki 389 K' de gözlemlendi. Diğer taraftan poliblend örnekleri 359 K ve 387 K' de iki farklı relaksasyon piki verdi. Bütün örnekler çok düşük ve yüksek sıcaklıklarda yüksek dielektrik sabiti ile karakterize edildi. Saf örneklerde dielektrik kayıpları tek bir pik verirken poliblendler düşük frekansta geniş bir pik verdikleri görüldü [20].

### 1.6. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Bütün kinetik çalışmalarda genel olarak Temel Oran Denklemi tanımlanmaktadır.

$$d\alpha / dt = k \quad (1)$$

Burada k oranı sabit ve  $f(\alpha)$  bir reaksiyon modeli, gerçek reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak (Eq) bir işlevi  $d\alpha / dt$  sabit sıcaklıkta (T), reaktant konsantrasyonundaki azalmanın ve hız sabitinin bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Burada  $\alpha$  , dönüşüm oranı olarak tanımlanır.

$$\alpha = (W_o - W_t) / (W_o - W_f) \quad (2)$$

$W_t, W_o$  ve  $W_f$ , t sürede, sırasıyla ilk ve son ağırlıklar. Sabit k genellikle Arrhenius denklemiyle verilir:

$$k = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (3)$$

A sıcaklıktan bağımsız olduğu farz edilen eks potansiyel faktör,  $E_a$  aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R gaz sabiti (8,314 j/K mol), T mutlak sıcaklık (K). Eşitlik (1) ve (3) birleşmesinden

$$d\alpha / dt = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Dinamik bir proses TGA, ısıtma hızını tanıtan  $\beta = dT/ dt$  için (4) deki eşitlik (5) olarak elde edilir.

$$d\alpha / dt = (A/\beta) \cdot e^{(-E_a/RT)} \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

(4) ve (5) eşitlik TGA verilerinden kinetik parametreleri hesaplamak için temel ifadelerdir. En sık kullanılan yöntemler Tablo 1.1' de özetlenmiştir.

**Tablo 1.1.** Aktivasyon enerjisi bulmada kullanılan kinetik metodlar

Metod	Bağıntılar	Grafikler
Friedman	$\ln(d\alpha/dt) = \ln[Af(\alpha)] - E_a/RT$	$\ln(d\alpha/dt) \angle 1/T$
Kissinger	$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) + (1/T_p)(-E_a/R)$	$\ln(\beta/T_p^2) \angle 1/T_p$
Flyn-Wall-Ozawa	$\log\beta = \log(AE_a/Rg(\alpha)) - 2,315 - 0,4567E_a/RT$	$\log\beta \angle 1/T$
Coats-Redfern (modified)	$\ln[\beta/(T^2(1-2RT/E_a))] = \ln[-AR/(E_a \ln(1-\alpha))] - E_a/RT$	$\ln(\beta/T^2) \angle 1/T$

Fiedman yönteminde,  $1/T$ 'ye karşı,  $\alpha$ 'nın verdiği  $\ln(d\alpha/dt)$  terimi grafiğe geçirilerek doğrudan  $(-E_a/R)$  değerini verir.

Kissinger yönteminde,  $\ln(\beta/T_p^2)$ ' ye karşı  $1/T_p$  grafiğe geçirilerek , ( $T_p$  bir seri deney için farklı ısıtma oranlarındaki sıcaklık piki), DTG eğrisi elde edilir.

Flyn-Wall-Ozawa (F-W-O) olan integral yöntemi aktivasyon enerjisi belirlemek için yaygın kullanılan bire yöntemdir. Bu yöntemde farklı dönüşüm değerleri için aktivasyon enerjisi,  $\log\beta$ 'ya karşı  $1/T$  grafiğe geçirilmesi ile hesaplanır.

Coast-Redfern yönteminde  $\ln(\beta/T^2)$  karşı bu ısıtma hızındaki  $1/T$  grafiğe geçirildiğinde eğimin düz çizgilerinden  $(-E_a/R)$  bir seri elde edilir [21].

## 1.7. Viskozite

Sıvının akmaya karşı gösterdiği dirence viskozite denir. Viskozite viskozimetre ile ölçülür ve iki tipi vardır. a) Ostwald viskozimetresi b) Ubbelohde viskozimetresi

### 1.7.1. Viskozite ile Ortalama Molekül Ağırlığı

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Bundan faydalanarak polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek değerler aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir. Çözeltilerin viskozitelerinin belirlenmesinde Ostwald viskozimetresi veya onun değiştirilmiş bir şekli olan Ubbelohde viskozimetresi kullanılabilir [22].

Kapillerler üzerinde işaretlenen A ve B noktaları arasındaki ( V hacmindeki) bir çözelti veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek, Poiseuille bağıntısından sıvıların viskozite ( $\eta$ ) hesaplanabilir.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l$$

r : Kapiler yarıçapı

l : Kapiler boyu

p : Çözeltinin basıncı

Viskozimetre çözelti ve çözücünün akış sürelerinin ölçümünde kullanılırsa r, l ve V değerleri aynı olur. Poiseuille bağıntısı çözücü ve çözelti ile yeniden yazılır.

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta l \text{ çözelti}$$

$$V/t = \pi p r^4 / 8 \eta_0 l \text{ çözücü}$$

Seyreltik çözeltiler için  $p=p_0$  varsayımı ile yukarıdaki iki bağıntı oranlanarak aşığıdaki eşitlik elde edilir.

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$$

Yukarıdaki bağıntıdan viskozitesi bilinen bir sıvı kullanılarak diğer bir sıvının bağlı viskozitesi ( $\eta_r$ ) bulunabilir.

Polimer çözeltilerinde bağıl viskozite her zaman 1'den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik viskoziteyi( $\eta_{sp}$ ) kullanma daha yararlıdır.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta$$

Spesifik viskozitenin polimer derişimine bağılılığı seyreltik polimer çözeltileri için Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c + k' [\eta]^2 c^2$$

Yukarıdaki bağıntıda  $k'$  Huggins sabitidir.  $\eta_{sp} / c$  oranı viskozite sayısı veya indirgenmiş viskozite olarak tanımlanır. Polimer derişimi arttıkça viskozite sayısı küçülür ve limit halde indirgenmiş viskozite, limit viskozite sayısı ya da intrinsik viskozite olarak bilinen  $[\eta]$  bulunur.

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp} / c)$$

$$\ln \eta_r / c = [\eta] \cdot c - k'' [\eta]^2 c$$

Bağıntıdaki  $\ln \eta_r / c$  oranı inherent viskozite yada logaritmik viskozite sayısı olarak tanımlanır.

İntrinsik viskozite molekül ağırlığı ilişkisi

$$[\eta] = K M^\alpha \text{ (Markhouwink bağıntısı)}$$

## 1.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

### 1.8.1. Isısal Geçişler

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları  $T_g$  ve kristal erime sıcaklıkları  $T_m$  bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_m$ 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima  $T_g$ 'nin

üzerinde Tm'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı Tm'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı Tg'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

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

#### **1.8.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

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

#### **1.8.1.2. Termogravimetrik Metod (TGA)**

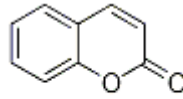
Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TGA deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri,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

### 1.8.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cerayan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

### 1.9. Kumarin

Kumarin, karakteristik bir kokusu olan guyanaya (guiana) özdeş tonka fasülyesi ağacından elde edilen, fotokimyasal sınıfına giren, başlıca organik bileşiklerden bir bitki alkaloididir. Kökü Coumaraou'dan gelmektedir, kaynağı ise melilotus alba'dır. En çok vanilyaya benzeyen kokusuyla tanınır.



Kumarin

$C_9H_6O_2$  kapalı formüllü, 2H-1-benzopiran-2-on, 1,2-benzopiron, benzo-a-piron, 5,6-benzo-2-piron, cis-o-kumarinik asit lakton, kumarinik anhidrit, o-hidroksisinamik asit-d-lakton, 2-okzo-2H-1-benzopiran, kumarinik anhidrit ya da tonka fasülyesi kamforu olarak da bilinen bir maddedir. Kumarin benzopironların grubuna girer ve benzen ile a-piron halkasının birleşmesinden meydana gelmektedir.

Tonka fasülyesi, akasya, lavanta, lovage, sarıyonca, geyikdili, woodruff, kayısı, çilek, kiraz ve tarçını kapsayan pek çok bitkinin meyve, kabuk, gövde, yaprak ve dallarında, yeşil çayda bulunan doğal bir üründür. Özellikle tonka fasülyesinde, Greminea ve orkide de oldukça fazla miktarda bulunur. Doğal yollarla oluşan kumarinler 800'ün üzerinde bitki türünden, çeşitli mikroorganizmalardan izole edilmişlerdir ve bugüne kadar 1000'in üzerinde kumarin türevi tanımlanmıştır. Ayrıca sentetik yollarla da elde edilirler. Doğal yollarla eldesi büyük oranda tonka fasülyesinden sağlanırken, sentetik olarak endüstriyel üretimi çoklukla salisaldehit ile olmaktadır. Molekül ağırlığı 146.15 g/mol olan kumarin, parlak, beyaz kristal yapılı bir maddedir. Erime noktası 68-70 °C ve kaynama noktası 297-299 °C dir. Kumarin kloroformda çözüldüğünde UV'de 272 nm'de maksimum

absorpsiyon gösterir. Etanol, kloroform, dietileter ve yağlarda kolay çözünür, kaynar suda az ve 20 °C 'deki suda çok az çözünmektedir.

1820'lerde keşfedilmiştir, 1868'den bu yana da kokusu nedeniyle, parfümlerin esansiyel yağlarında; banyo sabunu, diş pastası, saç bakım ürünleri gibi pek çok kişisel bakım ve temizlik ürünüde koku sabitleyici olarak kullanılır; tütün ürünlerinde doğal tat ve aromayı sabitleyici olarak, pek çok endüstriyel üründe (kauçuk, plastik madde ve boya gibi) istenmeyen kokuları gidermek için, ayrıca bazı ülkelerde de gıdalarda ve içeceklerde tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Kumarin türevlerinden 3,4-dihidroksi kumarin başlıca parfümeri endüstrisinde kullanılır. 6-metil-kumarin lezzet verici olarak, 7-hidroksi kumarin güneş koruyucusu ve floresan madde olarak kullanılır. 7-hidroksikumarinden türeyen bileşikler ise florogenik enzimler için substrat olarak kullanılır. Kumarinin önemli bir türevi olan 4-hidroksikumarin ise K vitamininin antagonisti olan warfarin ve dikumarolun öncül maddesidir. Aminometilkumarin-asetik asit (AMCA) floresan özelliğindedir, antikörlerin belirlenmesinde ve lektinlerin boyanmasında kullanılmaktadır [23].

### **1.9.1. Kumarinin Toksisitesi**

Kumarinin toksikolojik profili daha önceleri anlaşılmasız olarak nitelendirilse de; günümüzde metabolitlerinin ya da oluşan ara ürünlerin neden olduğu türe bağlı metabolizması, hepatotoksitesisi ve genotoksitesisi araştırılmaktadır. Kumarinle ilgili toksikoloji çalışmaları yakın zamanda Ulusal Toksikoloji Programının Teknik Raporunda özetlenmiştir. Kumarin, parfümlerde, sabunlarda ve temizlik ürünlerinde; gıdalarda hoş kokusu nedeniyle ve tatlandırıcı olarak hala kullanılmaya devam etmektedir. US FDA ve NCI tarafından, fare ve sıçanda devam etmekte olan ve henüz netlik kazanmamış karsinojenite ve toksisite çalışmaları nedeniyle, aday olarak görülmektedir. Kumarinin toksisitesiyle ilgili detaylı pek çok çalışma yapılmaktadır. Kumarinin tümör indükleyici etkisi hassas türlerde, organ hasarları, karsinomalar olarak görülebilir. Kumarinin toksik etkilerinin çok kesin olmaması türe bağlı olarak metabolizmasının farklılaşmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu yüzden de gerek insan, gerek hayvanlar üzerindeki çalışmalar ayrıca titizlik ve hassasiyet gerektirmektedir. Kumarin kullanımı 1954'de FDA (Food and Drug Administration) tarafından yasaklanmıştır. Eskiden gıdalarda kullanılmasından dolayı toksisite çalışmaları yapılmıştır. FDA bu kararı sıçanlarda yapılan çalışmalara dayanarak almıştır. İlk sonuçlar kumarinin hepatotoksik olduğunu göstermiştir [23].

## 2. METARYAL ve METOT

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L.180
- $H^1$ -NMR spektrumlarının alınması için Bruker 300 ve 400 MHz NMR spektroskopisi
- IR spektrumları için Perkin Emler Spectrum One FT-IR spektrometresi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- Polimerlerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için Quad Teach 7600 marka impedans analizör
- Kurutma işlemleri için Elektro- Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı .

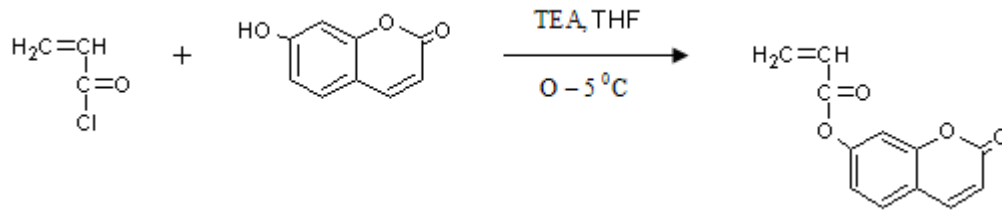
### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kurutucular:** Magnezyum sülfat ( $MgSO_4$ ), kalsiyum klorür ( $CaCl_2$ )
- **Başlatıcı:** Radikalik polimerizasyon için AIBN
- **Monomerler:** Klorometil stiren, stiren, izo-bütülmetakrilat, etilmetakrilat, metilmetakrilat (bütün monomerler Merck olup %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanıldı).
- **Çözücüler:** 1,4-Dioksan, tetrahidrofuran, dimetilsülfoksit, diklorometan, kloroform ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücüler:** Etil alkol, metil alkol
- **Katalist Sistem:** CuBr ve 2,2 – bipyridin
- **İnert gaz:** Argon gazı

### 2.3. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat Monomerinin Hazırlanması

Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna akriloil klorür (0,1 mol), trietilamin (TEA) (0,1 mol) konulup, buz banyosu içinde, 0-5 °C sıcaklık aralığı sağlanıncaya kadar manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Sonra 7-hidroksi kumarin (0,1 mol) tetrahidrofuran çözücüsünde (THF) (50 ml) çözünerek bir damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon balonundaki çözelti üzerine damlatılarak 30 dk içinde damlatma işlemi tamamlandı. Daha sonra oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması üzerine süzme işlemi ile oluşan tuz ayrıldı ve THF çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Monomer diklorometan çözücüsüne alınarak seyreltik NaOH çözeltisi ile yıkandı. Organik faz üzerine kuru MgSO<sub>4</sub> aktarılarak 24 saat bekletildi. Daha sonra süzme ile MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O uzaklaştırıldı, ardından süzüntüdeki çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı.

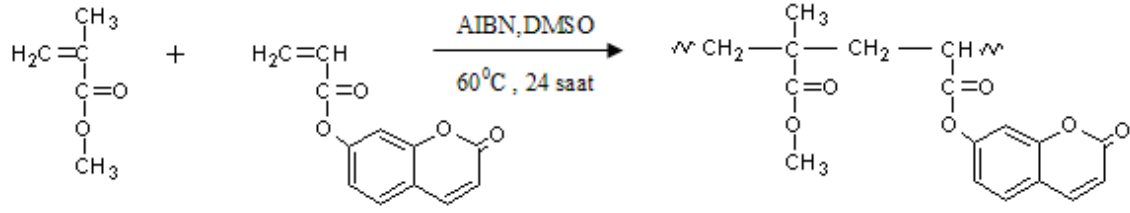
2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR ve DSC teknikleriyle karakterize edildi. 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinin yapısı ve sentez reaksiyonu Şema 2.1'de gösterilmektedir.



Şema 2.1. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinin sentezi

### 2.4. Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın Hazırlanması

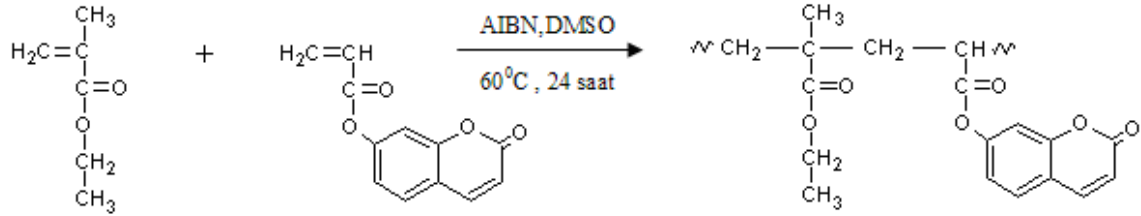
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinin (0,9mmol) dimetilsülfoksitteki (2 ml) çözeltisi hazırlandı. Karışıma metil metakrilat (6 mmol), eklendi ardından başlatıcı olarak AIBN (0,005 g) konuldu. Hazırlanan karışım, 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 24 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltisi etil alkolde çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C 'de 24 saat kurutuldu. FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC ve TGA teknikleri kullanılarak kopolimer karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şema 2.2'de gösterilmiştir.



**Şema 2.2.** Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat) 'ın reaksiyonu

## 2.5. Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın Hazırlanması

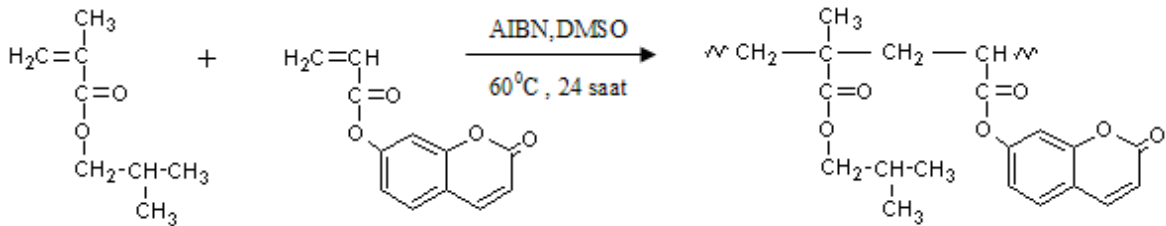
Kopolimerin hazırlanışı bölüm 2.4 deki işleme uygun şekilde yapıldı. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şema 2.3'de gösterilmiştir.



**Şema 2.3.** Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın reaksiyonu

## 2.6. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'ın Hazırlanması

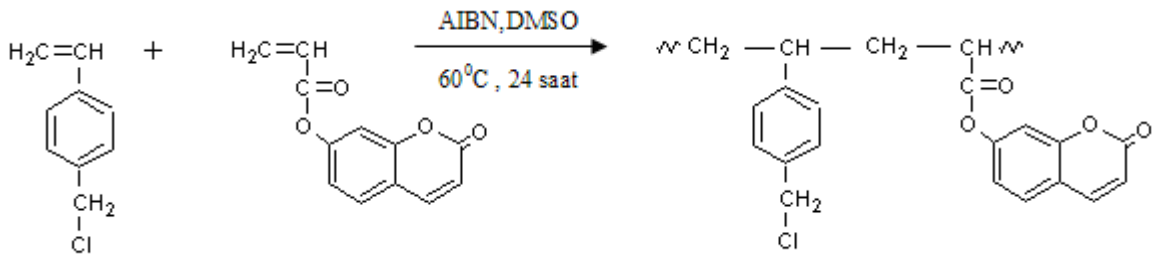
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri (0,9mmol), dimetilsülfoksit (DMSO) (2 ml) çözünerek konuldu. Sonra izobütil metakrilat (6 mmol), başlatıcı olarak AIBN (0,005 g) eklendi. Diğer işlemler 2.4 deki gibi yapıldı. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şema 2.4'de gösterilmiştir.



**Şema 2.4.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'ın reaksiyonu

## 2.7. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-4-klorometil stiren)'in Hazırlanması

Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri (1,8mmol), Dimetilsülfoksit (DMSO) (2 ml) çözünerek konuldu. Sonra 4-klorometil stiren (7,2 mmol), başlatıcı olarak AIBN (0,009 g) eklendi. Kopolimerin hazırlanışı bölüm 2.4 deki işleme uygun şekilde yapıldı. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şema 2.5'de gösterilmiştir.

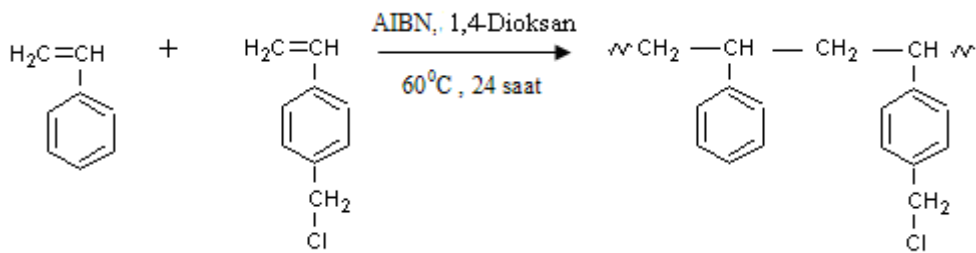


Şema 2.5. Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-4-klormetil stiren)'in reaksiyonu

## 2.8. ATRP Metoduyla Graft Kopolimerizasyon

### 2.8.1. Poli(Stiren-ko-4-klormetil stiren), p(St-ko-KMS 0,07) Makrobaşlatıcısının Hazırlanması

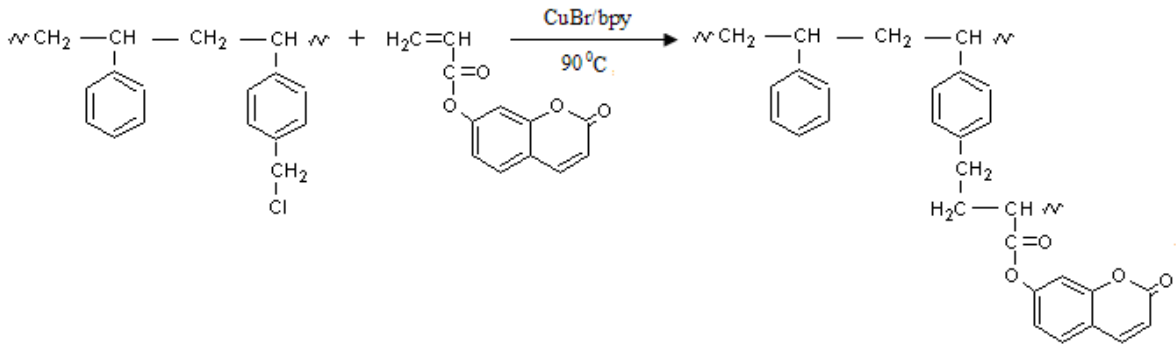
Kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, 4-klormetil stiren monomeri (1,3 mmol) ve stiren (20 mmol) monomerleri konuldu. Çözücü olarak 1,4 dioksan (6 ml), başlatıcı olarak AIBN (0,012 g) eklendi. Diğer işlemler 2.4'deki gibi yapıldı. Makrobaşlatıcısının oluşum reaksiyonu Şema 2.6'da gösterilmiştir.



Şema 2.6. P(St-ko-KMS 0,07) makrobaşlatıcısının Sentezi

## 2.8.2. ATRP Metoduyla 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat'ın P(St-ko-KMS0,07) Makrobaşlatıcısı ile Graft Kopolimerizasyonu

Ağzı kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne, CuBr (0,078 mmol) ile 2,2'-bipiridin (0,0156 mmol), argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. zerine diklorometan'da (2 ml) znmş P(St-ko-KMS0,07) makro başlatıcısı (0,078mmol) eklenerek bir süre argon gazından geçirildi. Daha sonra 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri (7,8 mmol) dimetilsülfoksit DMSO (2ml) znerek ilave edildi. Yaklaşık 10 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 90°C'ye ayarlı yağ banyosunda 24 saat bekletildi. Elde edilen polimer zltisi etil alkol'de çöktürüldü. Vakum altında 35°C 'de 24 saat kurutuldu. FT-IR, H<sup>1</sup>-NMR teknikleri kullanılarak kopolimer karakterize edildi. Graft kopolimerinin reaksiyonu şema 2.7'de gösterilmiştir.



şema 2.7. ATRP metoduyla 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat'ın graft kopolimerizasyonu

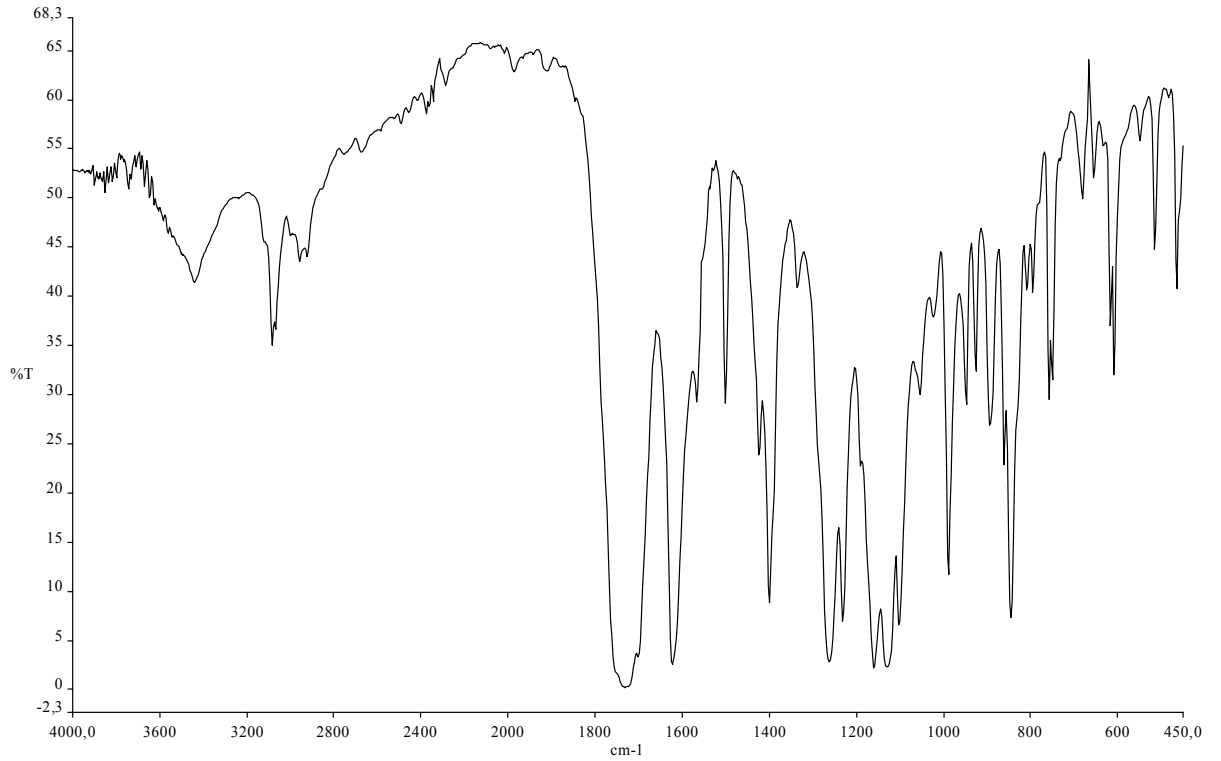
### 3. SONUÇLAR

#### 3.1. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat Monomerinin Karakterizasyonu

2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinin IR spektrumu Şekil 3.1 ve değerlendirilmesi Tablo 3.1’de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.2 ve değerlendirilmesi Tablo 3.2’de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri’nin IR spektrum değerlendirilmesi

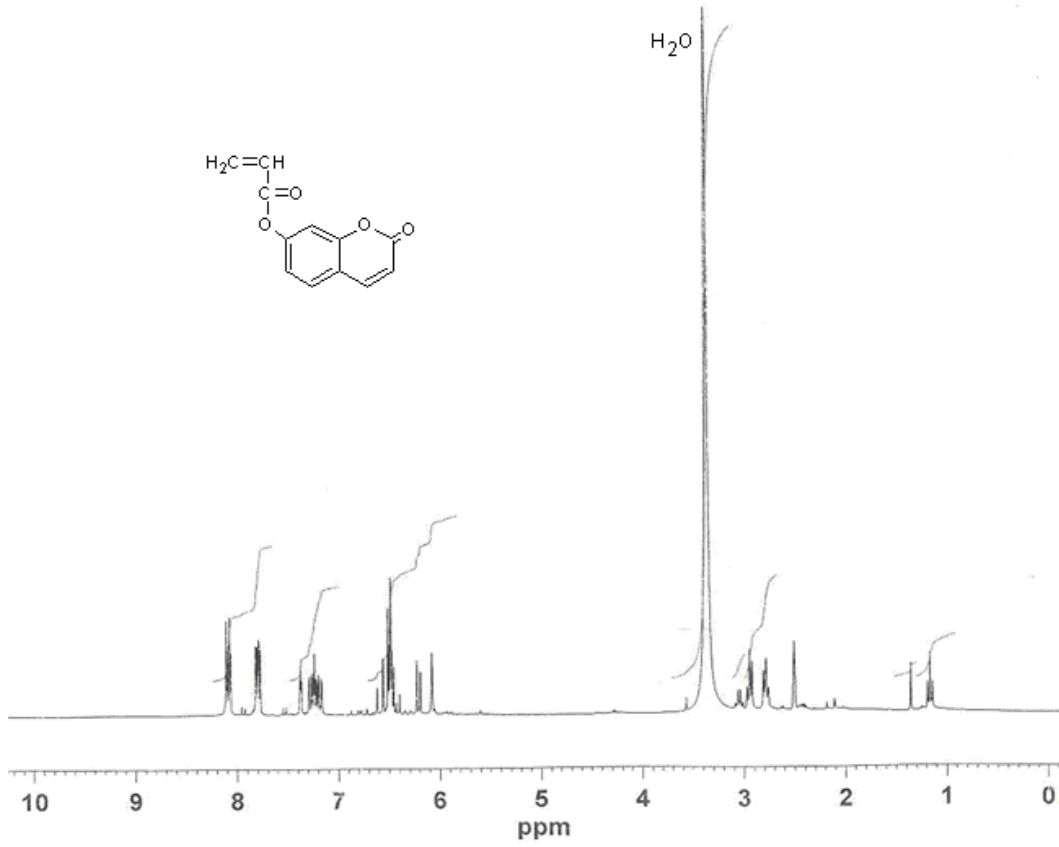
Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3086-3010 ve 2959-2851	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
1731	-OC=O ester karbonili
1624 ve 1567	Vinil gurubundaki ve aromatik halkadaki C=C bağ gerilmesi
1232	Aromatik C-O gerilmesi



**Şekil 3.1.** 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat Monomeri’nin IR spektrumu

**Tablo 3.2.** 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
8.1-7.1	Aromatik halka protonları
6.6-6.0	Halkadaki HC=CH protonları
3.2	Vinil grubundaki C=O karbonuna bağlı CH protonları
3.1-2.5	Vinil Protonları ( $\text{CH}_2$ )



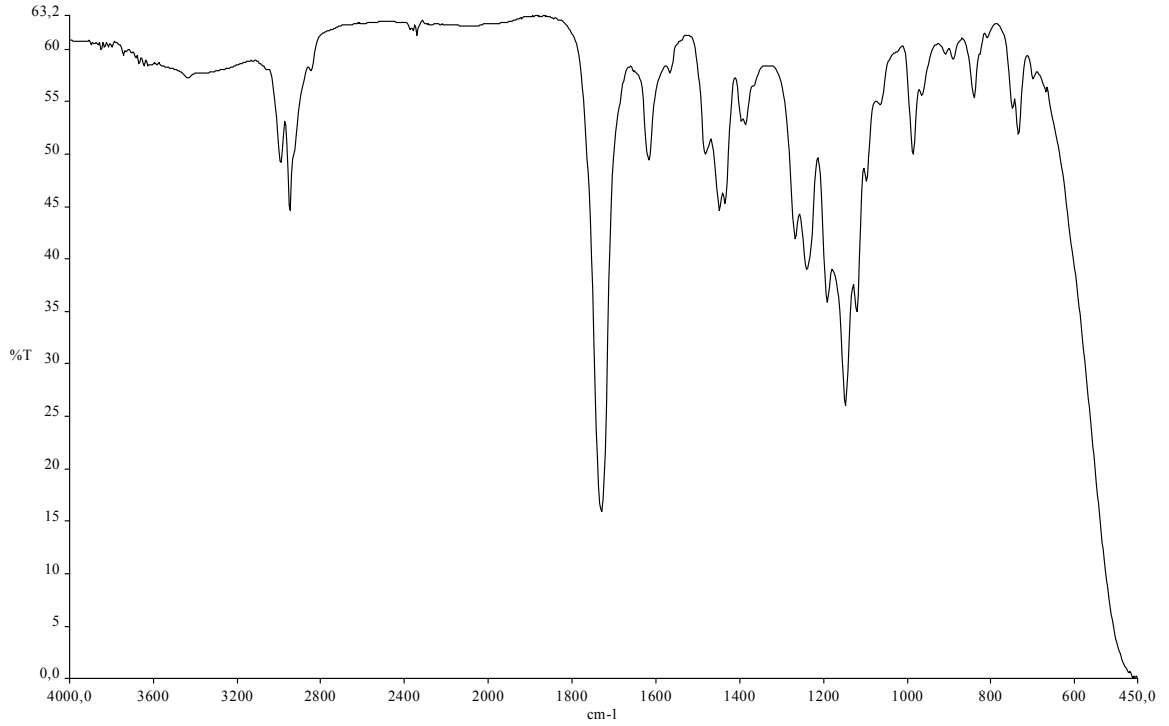
**Şekil 3.2.** 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Çözücü: DMSO)

### 3.2. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko- metil metakrilat)'ın Karekterizasyonu

Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın IR spektrumu Şekil 3.3 ve değerlendirilmesi Tablo 3.3'de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.4 ve değerlendirilmesi Tablo 3.4'de verildi.

**Tablo 3.3.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın IR spektrum değerlendirilmesi

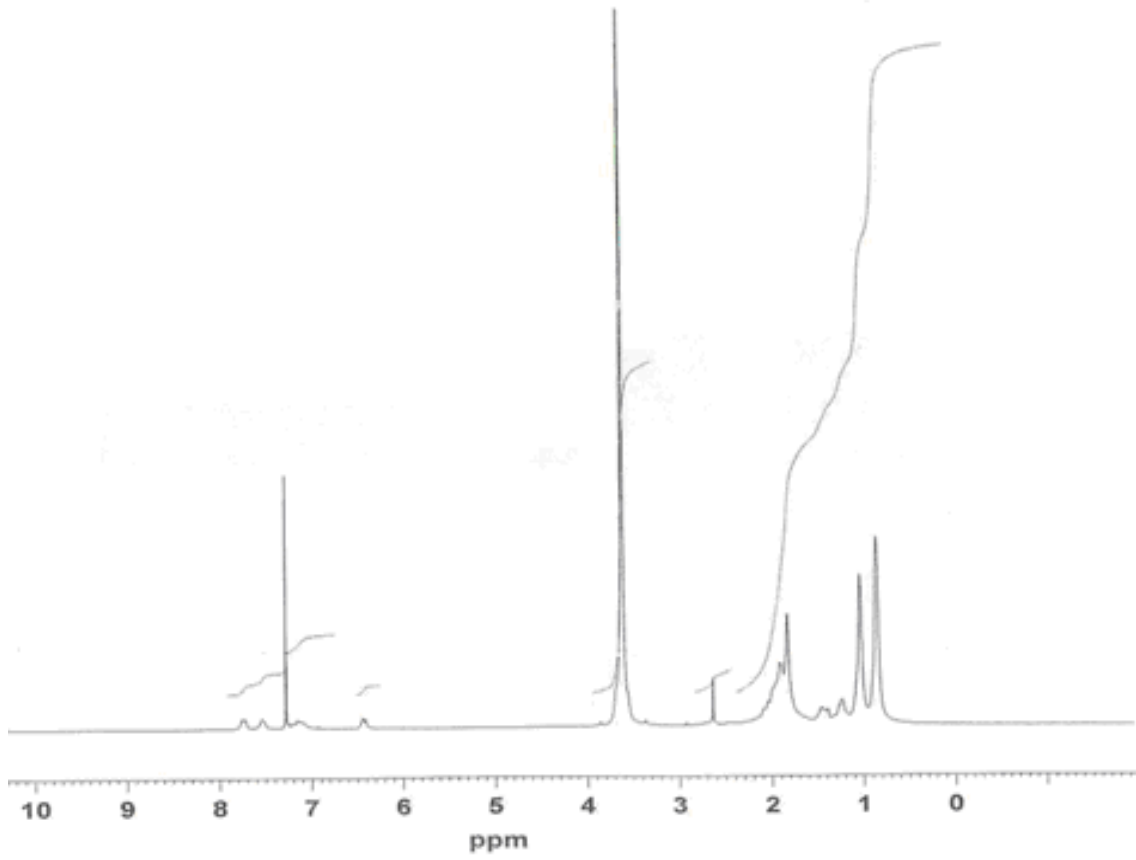
Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
2950	Alifatik C-H gerilmesi
1730	-OC=O ester karbonili
1618	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1240	Aromatik C-O gerilmesi
1449	Alifatik C-H gerilmesi
1148	C-O Asimetrik gerilme



**Şekil 3.3.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat)'ın IR spektrumu

**Tablo 3.4.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
7.8-7.1	Aromatik halka protonları
6.4	Lakton halkasına komşu HC=C protonu
3.6	MMA birimindeki -COO-CH <sub>3</sub> protonları
2.1	Ana zincirdeki -CH <sub>2</sub> protonları



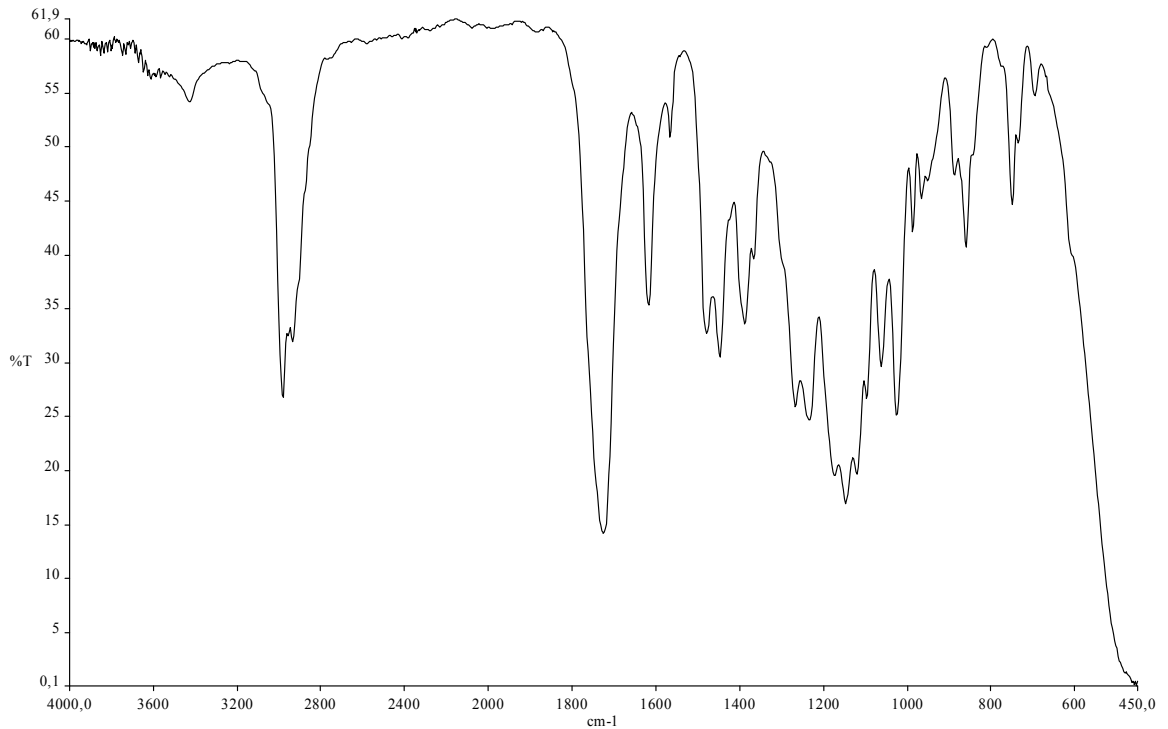
**Şekil 3.4.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko metil metakrilat)'ın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (Çözücü : CDCl<sub>3</sub>)

### 3.3. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın Karakterizasyonu

Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın IR spektrumu Şekil 3.5 ve değerlendirmesi Tablo 3.5'de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.6 ve değerlendirilmesi Tablo 3.6'de verildi.

**Tablo 3.5.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın IR spektrum değerlendirmesi

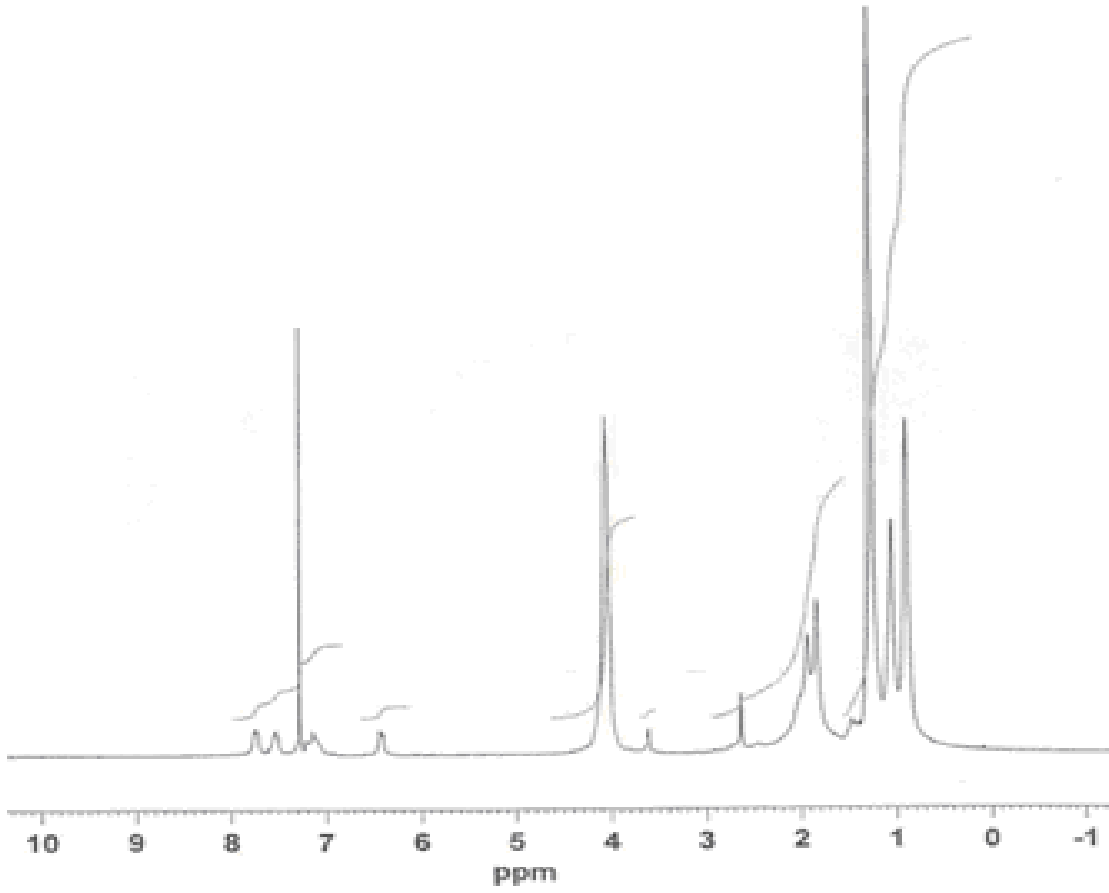
Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
2985	Alifatik C-H gerilmesi
1731	-OC=O ester karbonili
1621	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1450-1390	Alifatik C-H eğilmesi
1233	Aromatik C-O gerilmesi



**Şekil 3.5.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat)'ın IR spektrumu

**Tablo 3.6.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
7.7-7.1	Aromatik halka protonları
6.4	Lakton halkasına komşu HC=C protonu
4.1	EMA birimindeki -COO-CH <sub>2</sub> protonu
1.9-1.8	Ana zincirdeki -CH <sub>2</sub> protonları



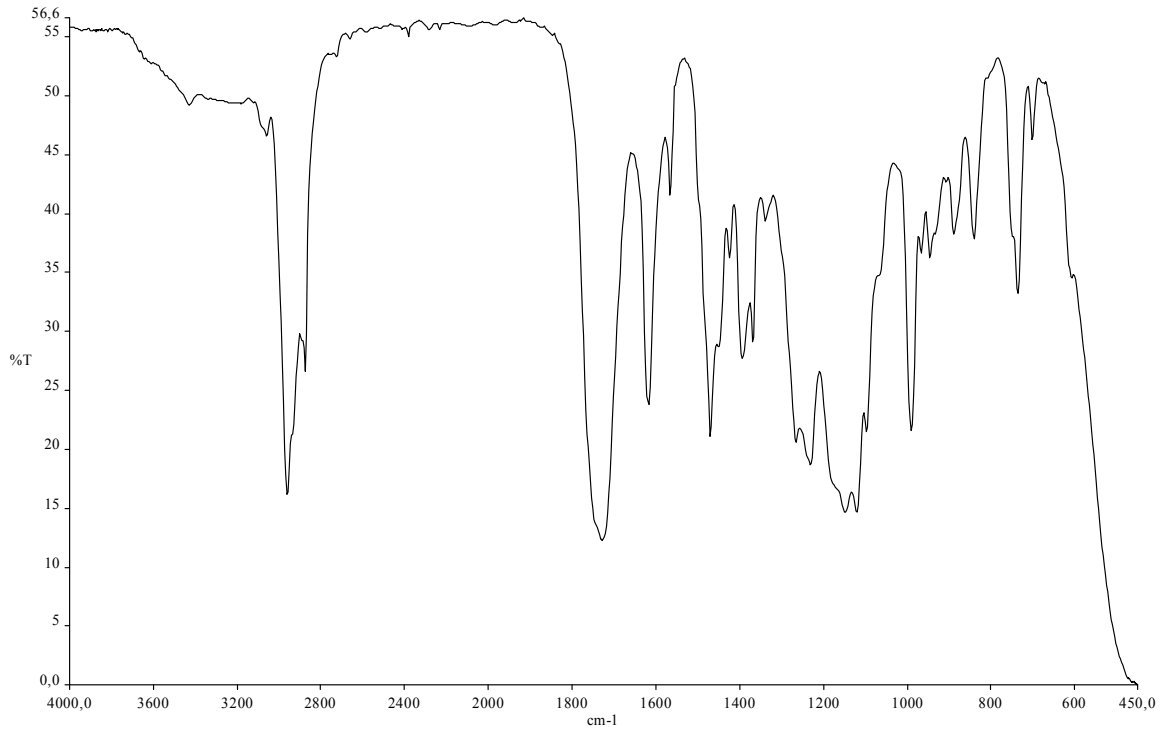
**Şekil 3.6.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Çözücü:  $\text{CDCl}_3$ )

### 3.4. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il-akrilat-ko- izobütil metakrilat)'ın Karakterizasyonu

Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'ın IR spektrumu Şekil 3.7 ve değerlendirmesi Tablo 3.7'de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.8 ve değerlendirilmesi Tablo 3.8.'de verildi.

**Tablo 3.7.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'ın IR spektrum değerlendirmesi

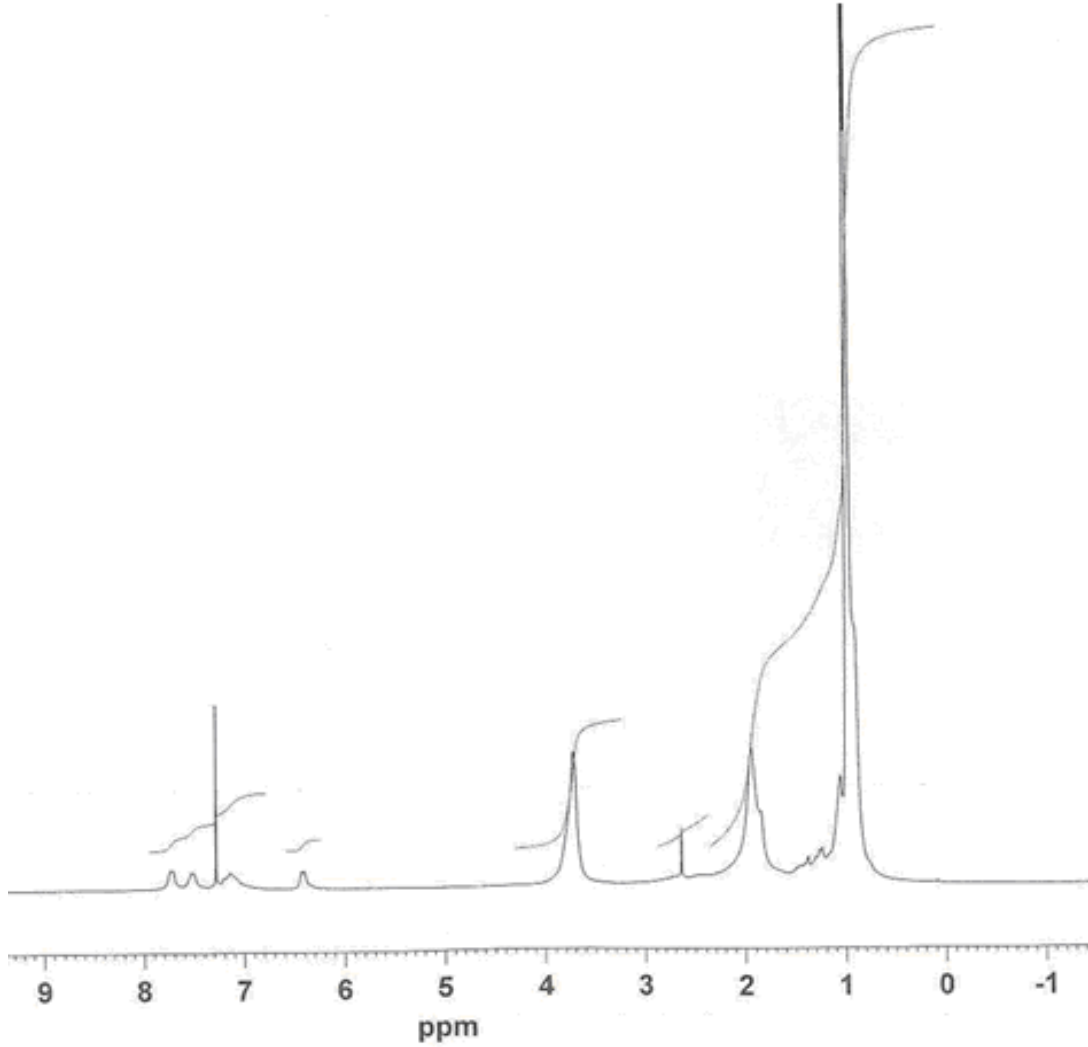
Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
2961-2875	Alifatik C-H gerilmesi
1729	-OC=O ester karbonili
1618	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1471-1425	Alifatik C-H eğilmesi
1231	Aromatik C-O gerilmesi



**Şekil 3.7.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'ın IR spektrumu

**Tablo 3.8.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerlendirmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
7.7-7.1	Aromatik halka protonları
6.4	Lakton halkasına komşu $\text{HC}=\text{C}$ protonu
3.7	İBMA birimindeki bağlı $-\text{COO}-\text{CH}$ protonları
2.2-1.8	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ protonları
1.4-0.9	İzobütil Birimindeki $-\text{CH}_3$ protonları



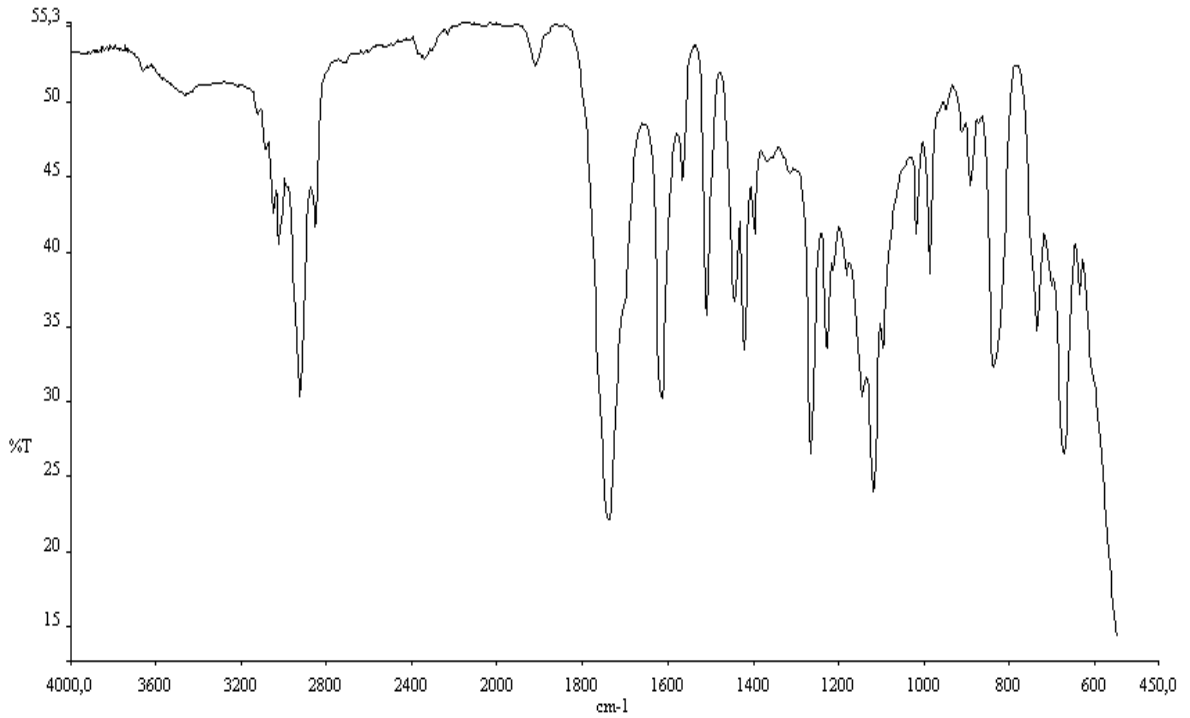
**Şekil 3.8.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Çözücü : $\text{CDCl}_3$ )

### 3.5. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko- klorometil stiren)'in Karakterizasyonu

Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko- klorometil stiren)'in IR spektrumu Şekil 3.9 ve değerlendirmesi Tablo 3.9'de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.10 ve değerlendirilmesi Tablo 3.10'de verildi.

**Tablo 3.9.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko- klorometil stiren)'in IR spektrum değerlendirmesi

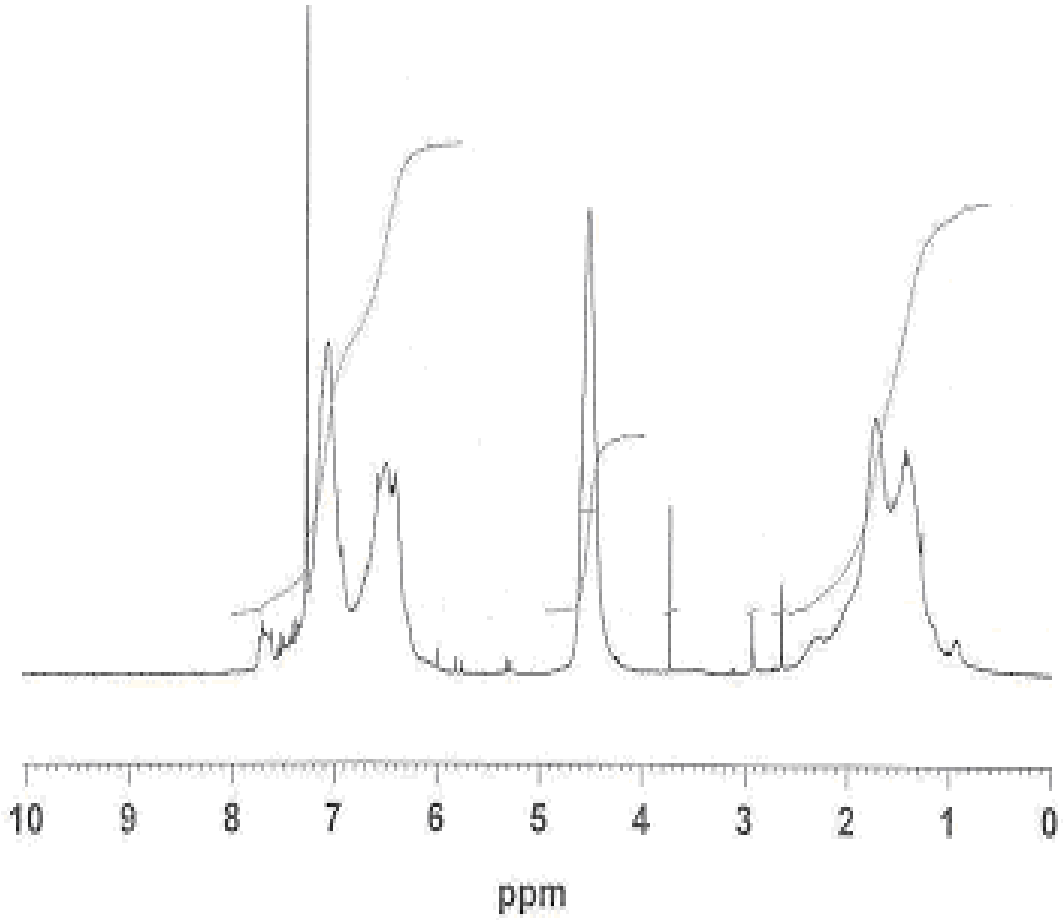
Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3025 ve 2926	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
1739	-OC=O ester karbonili
1615	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1232	Aromatik C-O gerilmesi
1444-1422	Alifatik C-H gerilmesi



**Şekil 3.9.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko- klorometil stiren)'in IR spektrumu

**Tablo 3.10.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-klorometil stiren)'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
7.8-6.3	Aromatik halka protonları
4.5	$\text{CH}_2\text{-Cl}$ protonları
2.4-1.0	Alifatik protonlar



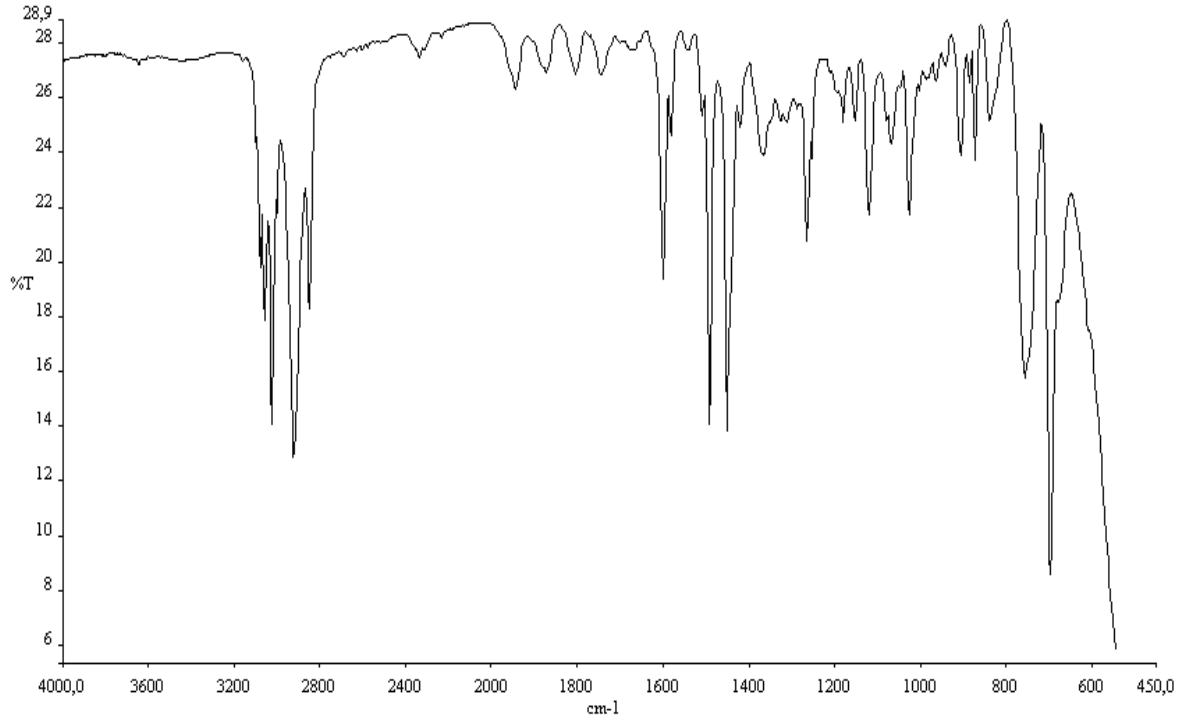
**Şekil 3.10.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il-akrilat-ko-klorometil stiren)'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrum

### 3.6. Poli (stiren-ko-klorometil stiren 0,07) Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu

Poli(stiren-ko-klorometil stiren 0,07)'ın IR spektrumu Şekil 3.11 ve değerlendirmesi Tablo 3.11'de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.12 ve değerlendirilmesi Tablo 3.12'de verildi.

**Tablo 3.11.** Poli(stiren-ko-klorometil stiren 0,07)'in IR spektrum değerlendirmesi

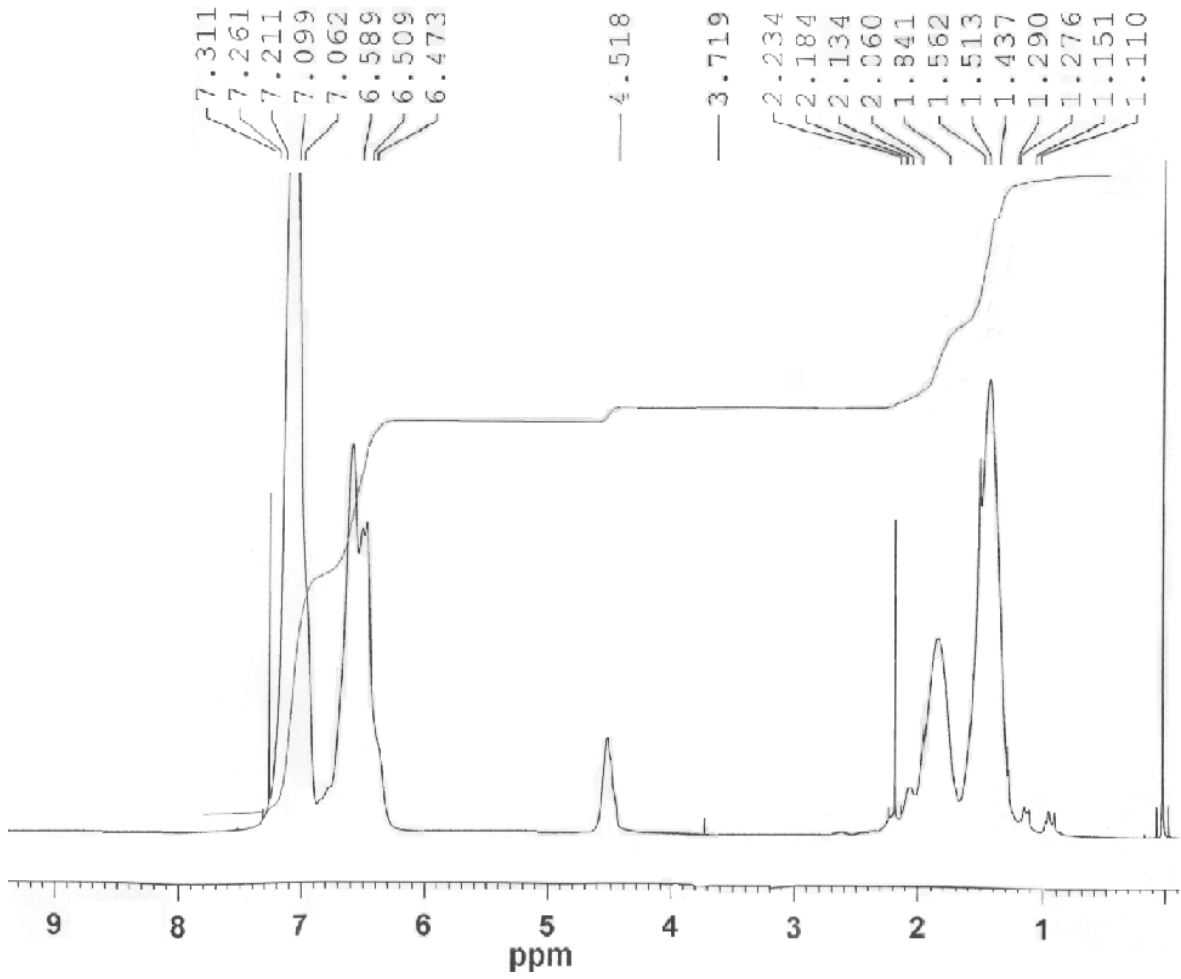
Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Tũrũ
3060-3025	Aromatik C-H gerilmesi
2925-2850	Alifatik C-H gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1380-1451	Alifatik C-H eğilmesi
698-835	C-H dũzlem dışı eğilme titreşimleri
673	C-Cl gerilmesi



**Şekil 3.11.** Poli(stiren-ko-klorometil stiren 0.07)'nin IR spektrumu (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de film hazırlandı)

**Tablo 3.12.** Poli(stiren-ko-klorometil stiren 0.07)'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerlendirmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
7,3-6,4	Aromatik halka protonları
4,5	$\text{CH}_2\text{-Cl}$ protonları
2,2-1,1	Alifatik protonlar



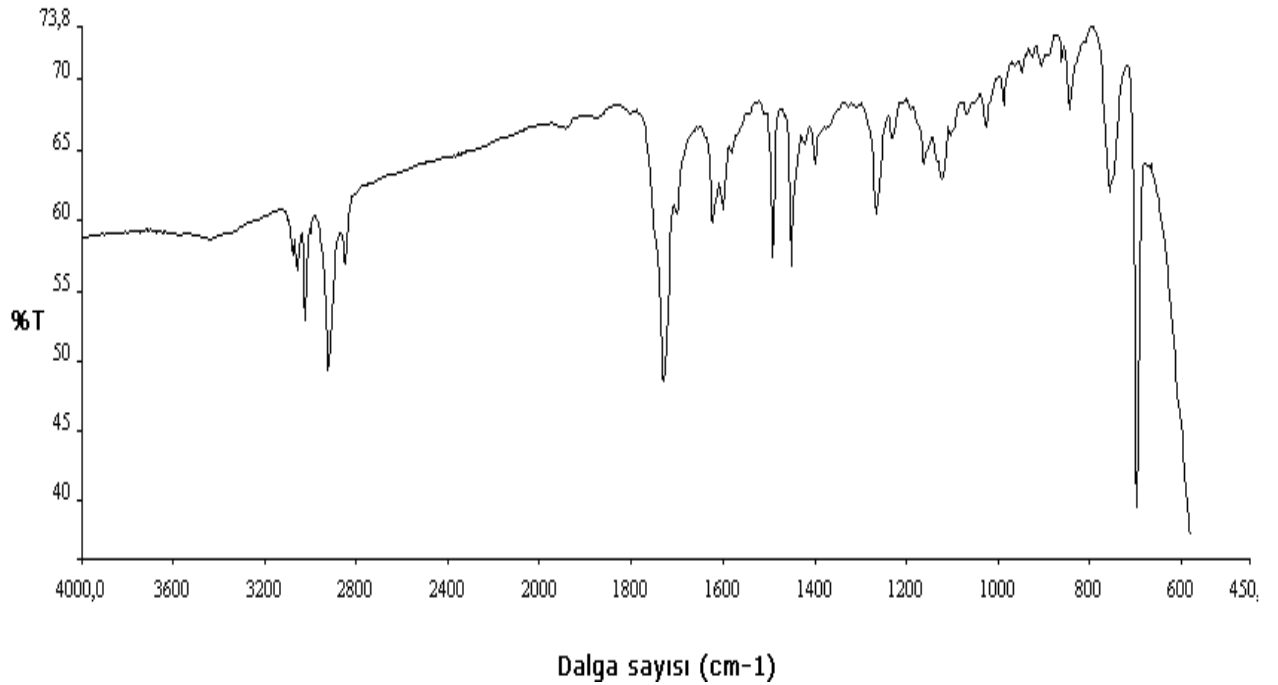
**Şekil 3.12.** Poli(stiren-ko-klorometil stiren 0.07)'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

### 3.7. Poli(St-ko-KMS0.07) Makrobaşlatıcısı ile Hazırlanan 2-okso-2H-kromen-7-il akrilatın Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu

Poli(St-ko-KMS0.07) makrobaşlatıcısı ile hazırlanan 2-okso-2H-kromen-7-il akrilatın graft kopolimerinin [Poli(Stiren-g-2-okso-2H-kromen-7-il akrilat )]. IR spektrumu Şekil 3.13 ve değerlendirmesi Tablo 3.13’de; <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.14 ve değerlendirilmesi Tablo 3.14’de verildi.

**Tablo 3.13.** Poli(Stiren-g-2-okso-2H-kromen-7-il akrilat )’ın IR spektrum değerlendirmesi

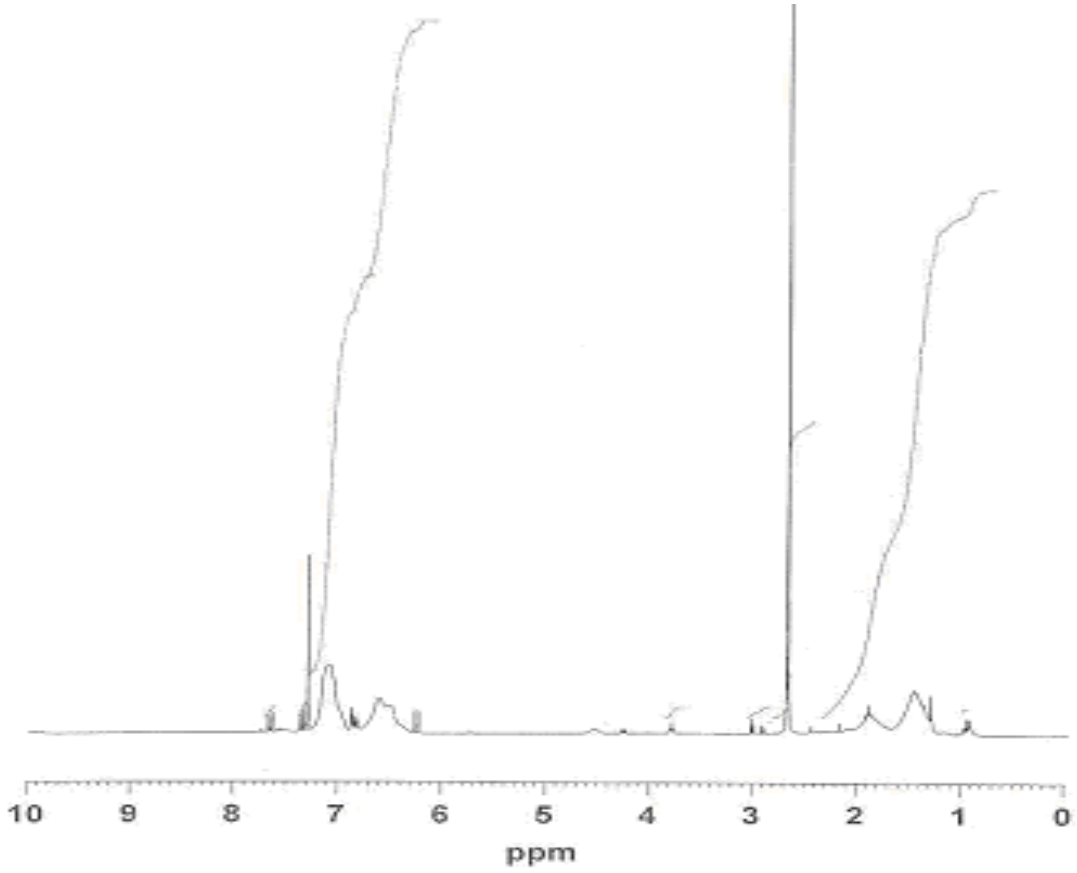
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türu
3059-3025	Aromatik C-H gerilmesi
2924-2850	Alifatik C-H gerilmesi
1730	-OC=O ester karbonili
1452	Alifatik C-H eğilmesi
698-845	C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri



**Şekil 3.13.** Poli(Stiren-g-2-okso-2H-kromen-7-il akrilat )’ın IR spektrumu (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de film hazırlandı).

**Tablo 3.14.** Poli(Stiren-g-2-okso-2H-kromen-7-il akrilat) 'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Proton Türü
7.6-6.2	Aromatik halka protonları
2.1-1.3	Alifatik protonlar



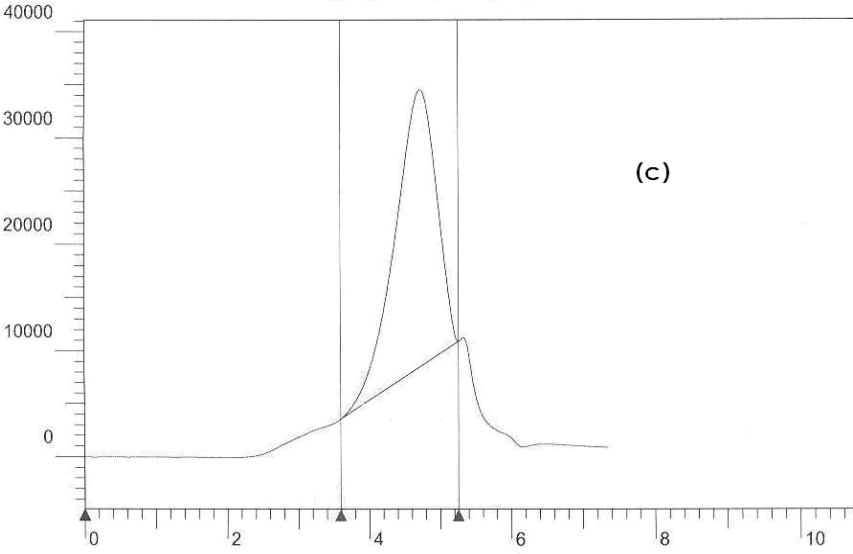
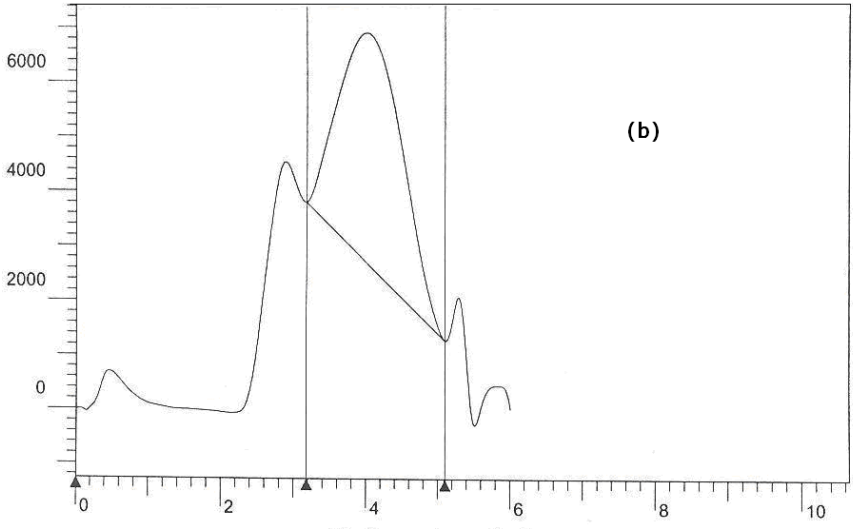
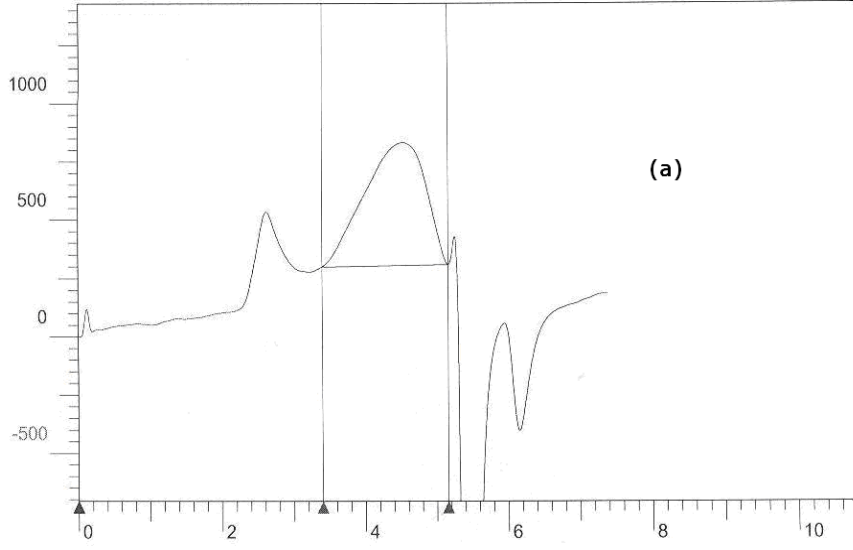
**Şekil 3.14.** Poli(Stiren-g-2-okso-2H-kromen-7-il akrilat) 'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Çözücü:  $\text{CDCl}_3$ +DMSO- $d_6$ )

### 3.8. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (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 akış hızında ölçüldü. Çözücü olarak THF kullanıldı. 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri ile MMA, EMA ve IBMA monomerlerinden hazırlanan P(KuA-ko-MMA), P(KuA-ko-EMA), P(KuA-ko-IBMA)’ın GPC verileri Tablo 3.15’de kromatogramları ise Şekil 3.15’de verildi.

**Tablo 3.15.** Kopolimerlerin GPC verileri

<b>Polimerler</b>	$M_n$	$M_w$	HI= $M_w/M_n$ (PD)
P(KuA-ko-MMA)	21430	36250	1,69
P(KuA-ko-EMA)	39460	68960	1,74
P(KuA-ko-IBMA)	13730	20820	1,51



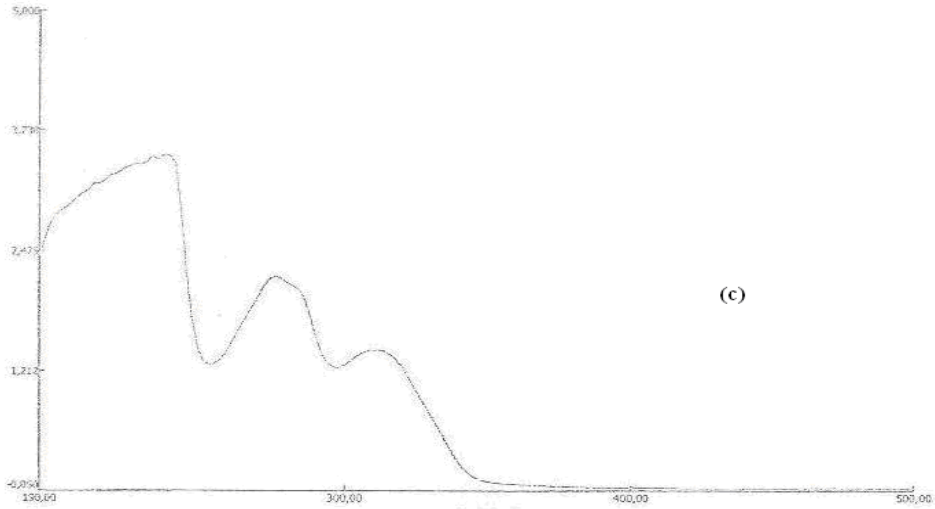
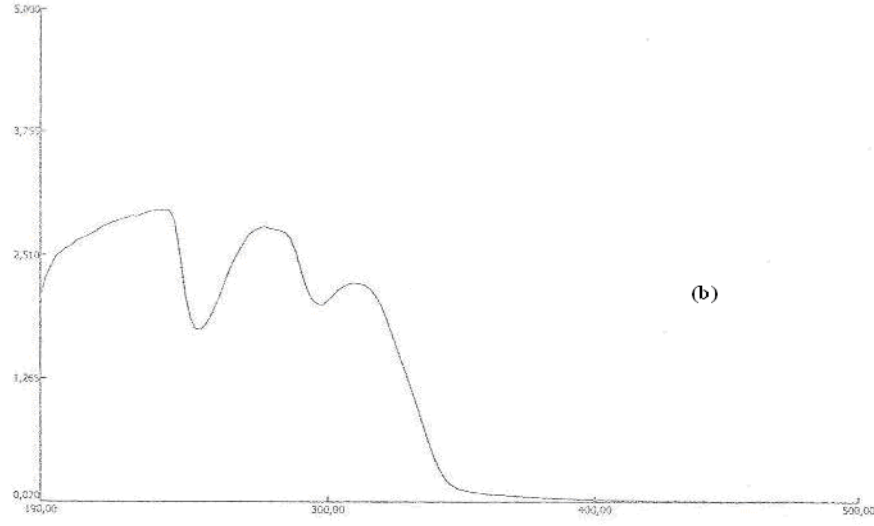
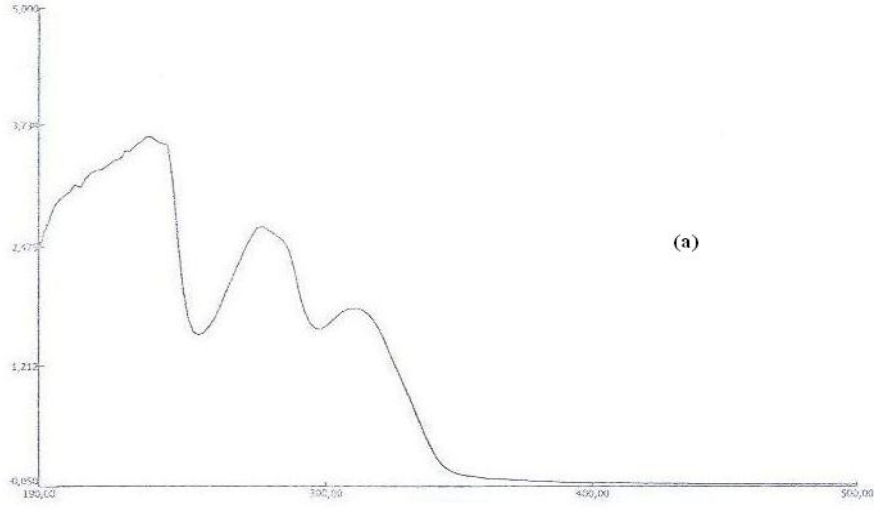
**Şekil 3.15.** GPC ölçümleri: a) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat) P(KuA-ko-MMA), b) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat) P(KuA-ko-EMA), c) Poli(2-okso-2H- kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat ) P(KuA-ko-IBMA)

### 3.9. UV Ölçümleri

Kopolimerlerin seyreltik çözeltileri ( $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ) hazırlanarak UV ölçümleri yapıldı. Kopolimerlerin UV sonuçları Tablo 3.16.'de, UV spektrumları ise Şekil 3.16.'de verildi.

**Tablo 3.16.** Kopolimerlerin UV verileri

<b>Polimerler</b>	$\lambda_{\text{max1}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max2}}$ (nm)
P(KuA-ko-MMA)	284	314
P(KuA-ko-EMA)	277	314
P(KuA-ko-IBMA)	278	314



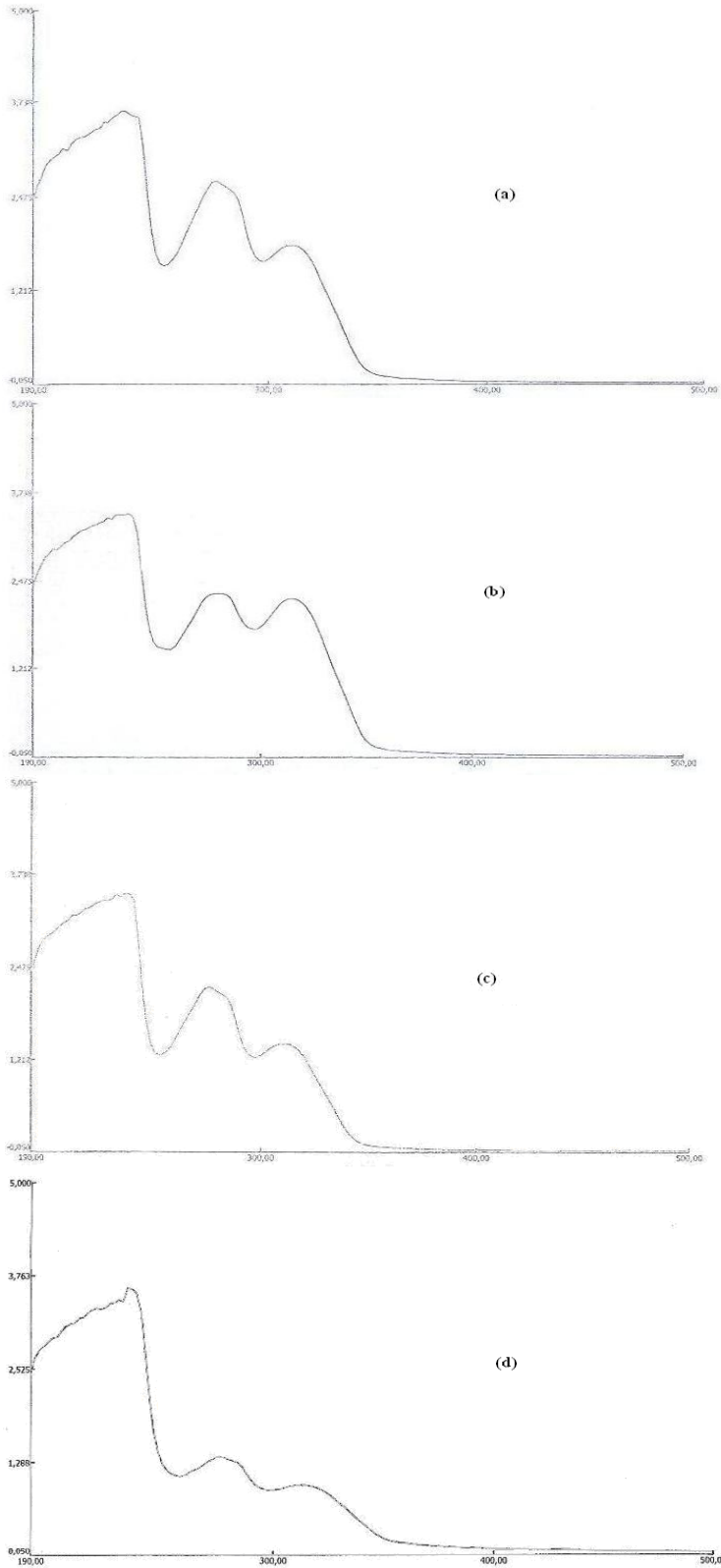
**Şekil 3.16.** Kopolimerlerin UV ölçümleri: a) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat) b) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat) c) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat)

### 3.9.1. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat)’ın Kısmi Isıtma ile UV Ölçümleri

Poli(KuA-ko-MMA), 290, 320 ve 360°C’ye kadar ısıtıldıktan sonra kalan artığın seyreltik çözeltileri hazırlanıp UV ölçümleri yapıldı. Kopolimerlerin UV ölçüm verileri Tablo 3.17’de, UV spektrumları ise Şekil 3.17’de verildi.

**Tablo 3.17.** Isıtılan P(KuA-ko-MMA)’ın UV verileri

Polimerler	$\lambda_{\max 1}$ (nm)	$\lambda_{\max 2}$ (nm)
Poli(KuA-ko-MMA)	284	314
Poli (KuA-ko-MMA) (290 °C’ye kadar ısıtılmış)	280	318
Poli(KuA-ko-MMA) 320 °C’ye kadar ısıtılmış	278	317
Poli(KuA-ko-MMA) 360 °C’ye kadar ısıtılmış	281	321



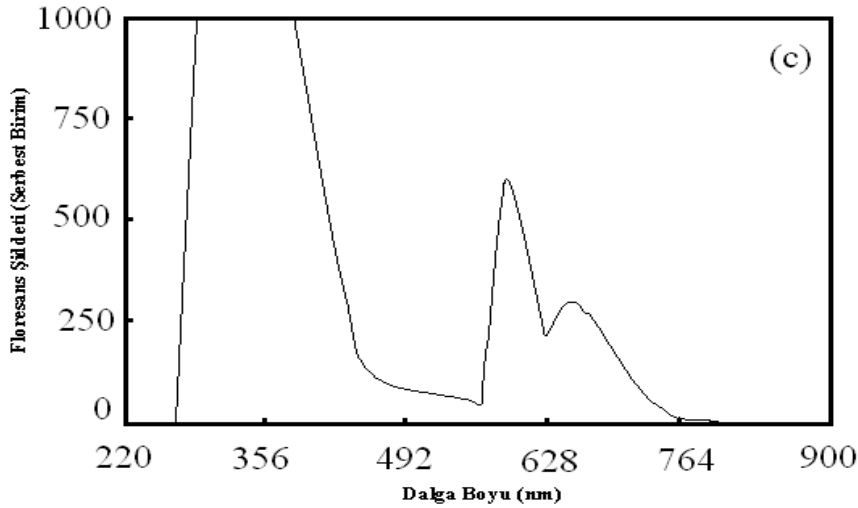
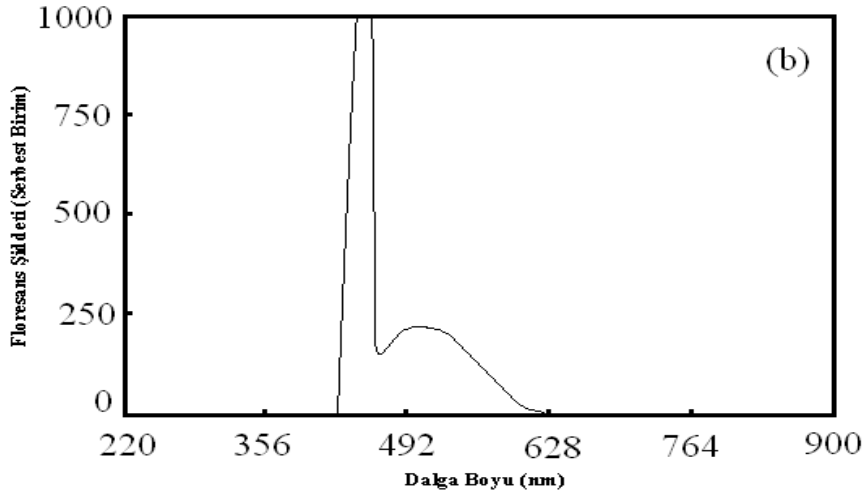
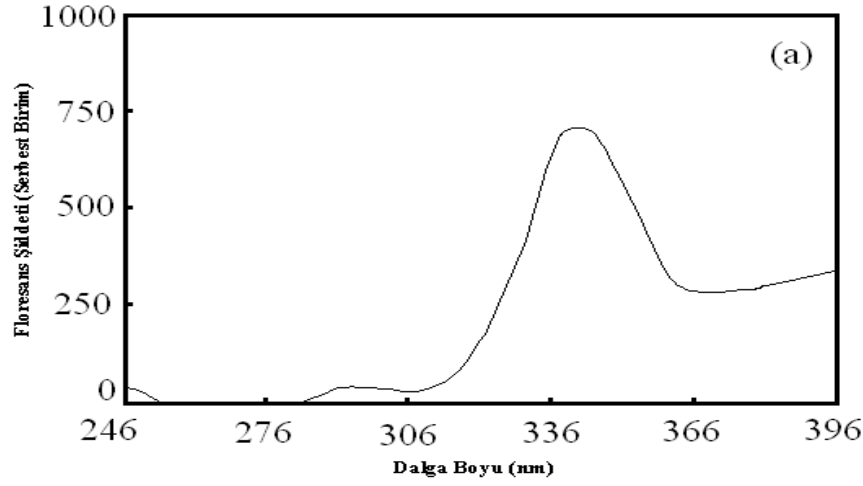
**Şekil 3.17.** Kopolimerlerin UV ölçümleri: a) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat) b) 290<sup>0</sup>C'ye kadar ısıtılmış Poli(2-okso-2H-kromen -7-il akrilat – ko-metil metakrilat) c) 320<sup>0</sup>C'ye kadar ısıtılmış Poli(2-okso - 2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat) d) 360<sup>0</sup>C'ye kadar ısıtılmış Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat)

### 3.10. Floresans Ölçümleri

Kopolimerlerin, diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) içerisinde  $1.10^{-6}$  mol/L konsantrasyonlu çözeltileri hazırlanarak Floresans spektrumları alındı. Kopolimerlerin Floresans spektrumları verileri Tablo 3.18’de, Floresans spektrumları ise Şekil 3.18’de verildi.

**Tablo 3.18.** Kopolimerlerin Floresans spektrum verileri

<b>Polimerler</b>	$\lambda_{\text{ext}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max.em}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max.em}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max.em}}$ (nm)
P(KuA-ko-MMA)	246	345	298	-
P(KuA-ko-EMA)	447	445	501	-
P(KuA-ko-KMS)	296	330	590	654



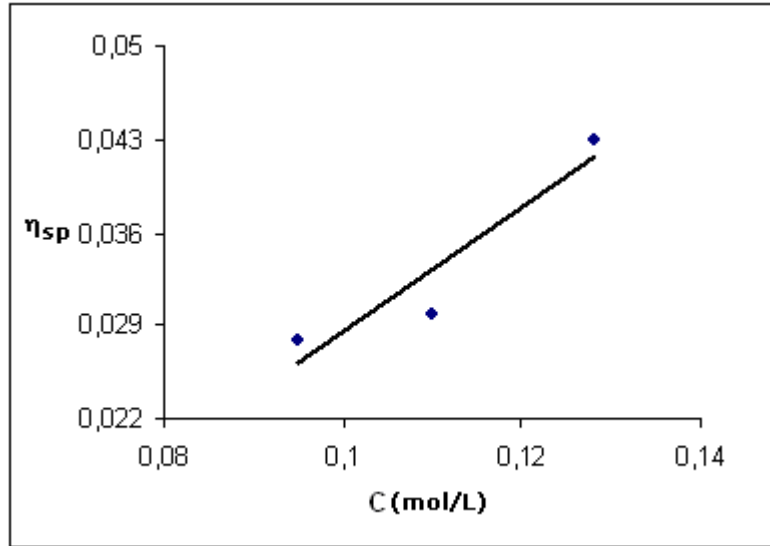
**Şekil 3.18.** Kopolimerlerin floresans ölçümleri: a) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat – ko-metil metakrilat), b) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat), c) Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-klorometil stiren) P(KuA-ko-KMS)

### 3.11. Polimerlerin Viskozite Ölçümleri

Kopolimerlerin viskozite ölçümleri, Ostwald viskozimetresi ile 25°C’de 1,4-dioksan çözücüsü kullanılarak yapıldı. Spesifik viskozite, polimer derişimine karşı grafiğe geçirilerek, polimerlerin intrinsink viskoziteleri belirlendi.

#### 3.11.1. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-4-klormetil stiren)’in Viskozite Ölçümü

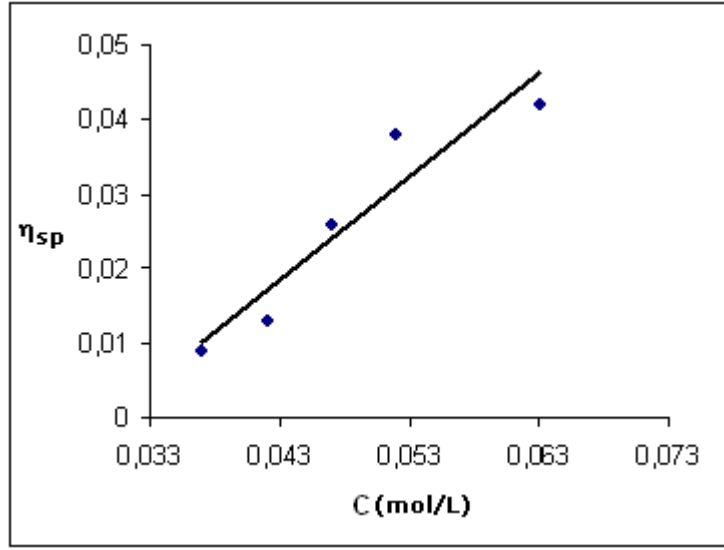
Hazırlanan kopolimer 25°C’de dioksan çözücüsü kullanılarak Ostwald viskozimetresi ile viskozite ölçümü yapıldı. Spesifik viskoziteye karşı polimerin derişim grafiği Şekil 3.19’da verildi. Grafiğin eğiminden intrinsink viskozite  $[\eta]=0,4634$  bulundu.



Şekil 3.19. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-4-klormetil stiren)’in spesifik viskozite-derişim grafiği

#### 3.11.2. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat- ko-metilmetakrilat)’in Viskozite Ölçümü

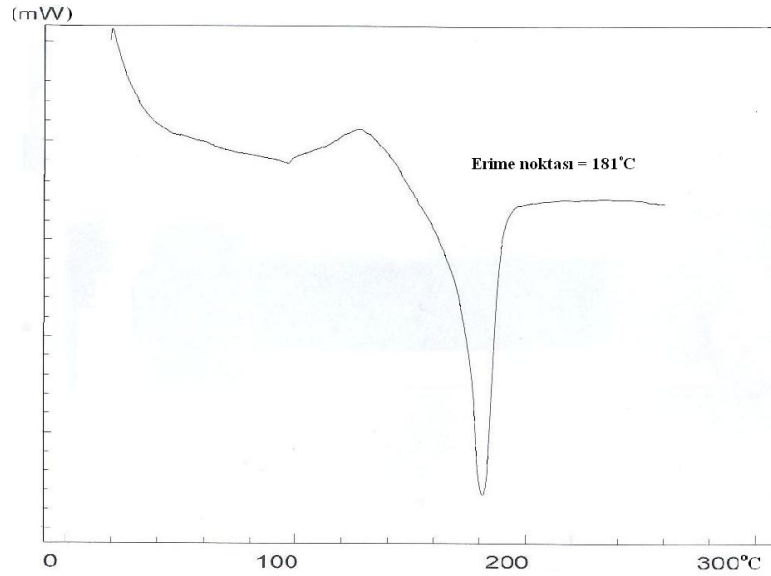
Hazırlanan kopolimer 25°C’de dioksan çözücüsü kullanılarak Ostwald viskozimetresi ile viskozite ölçümü yapıldı. Spesifik viskoziteye karşı, polimerin derişimi grafiği Şekil 3.20’de verildi. Grafiğin eğiminden intrinsink viskozite  $[\eta]=1,3877$



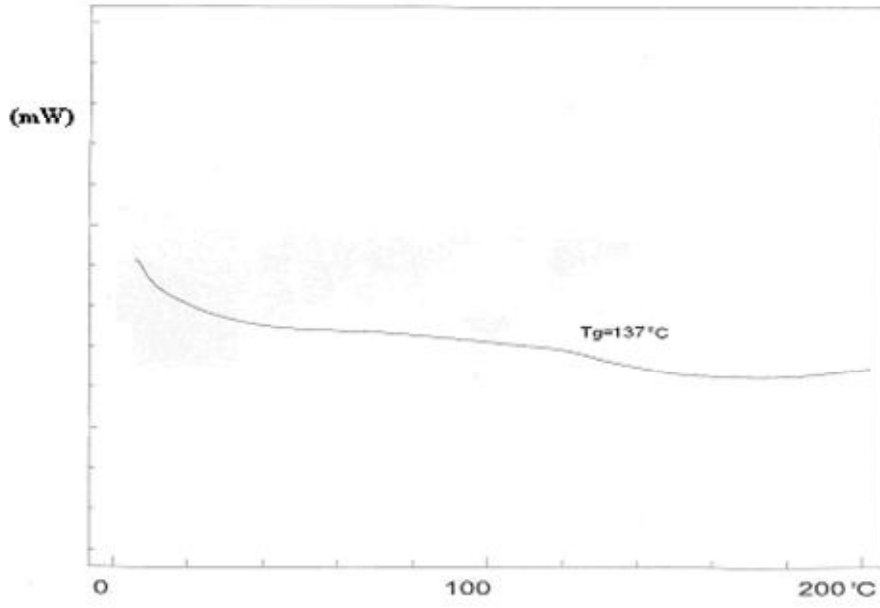
**Şekil 3.20.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat) 'ın spesifik viskozite-derişim grafiği

### 3.12. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

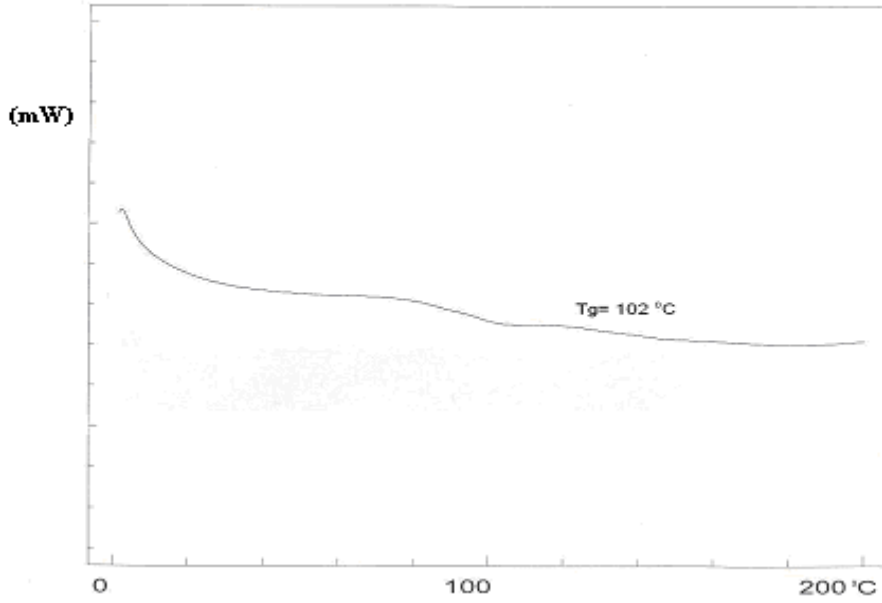
Hazırlanan kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarından belirlendi. Bu amaçla alınan belli miktar polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 250 °C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrisi kaydedildi.



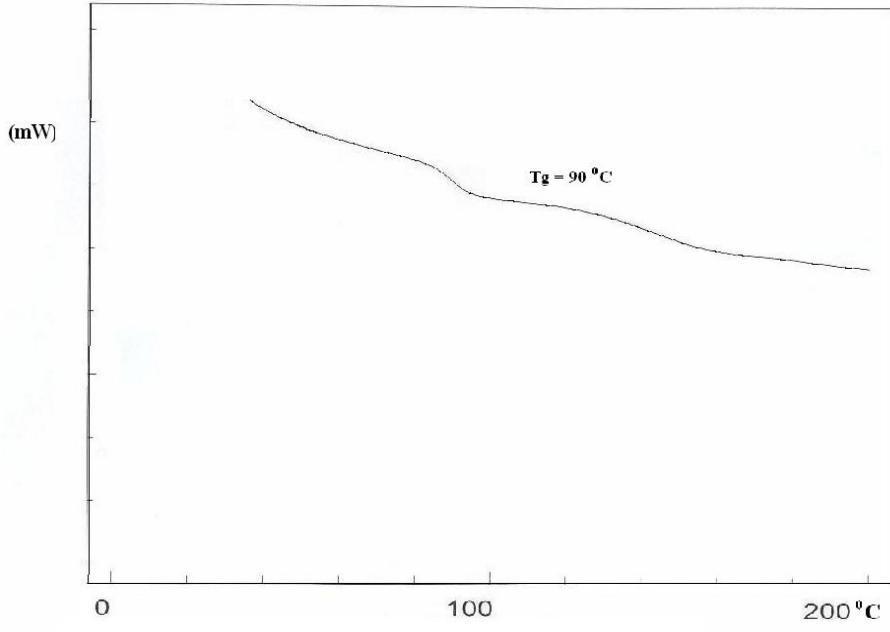
**Şekil 3.21.** 2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat'ın DSC eğrisi



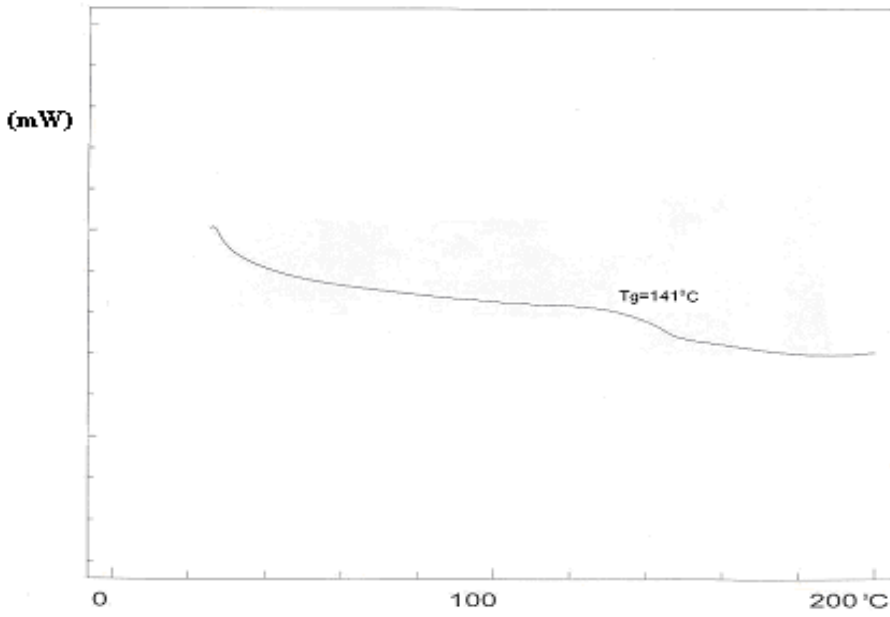
Şekil 3.22. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın DSC eğrisi



Şekil 3.23. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-etil metakrilat)'ın DSC eğrisi



Şekil 3.24. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobütil metakrilat)'ın DSC eğrisi



Şekil 3.25. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il-akrilat-ko-klorometil stiren)'ın DSC eğrisi

### 3.13. TGA Ölçümleri

Kopolimerlerin termal bozunmalarını incelemek amacıyla TGA-50 sistemi kullanıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden polimerlerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla belirli miktardaki polimer örnekleri azot atmosferinde 5, 10, 15, 30, 40°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığında 500 °C'ye kadar ölçüldü. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanılarak Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerlerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrilerinden 1/T sıcaklık değerine karşı logβ değerleri grafiğe geçildi.

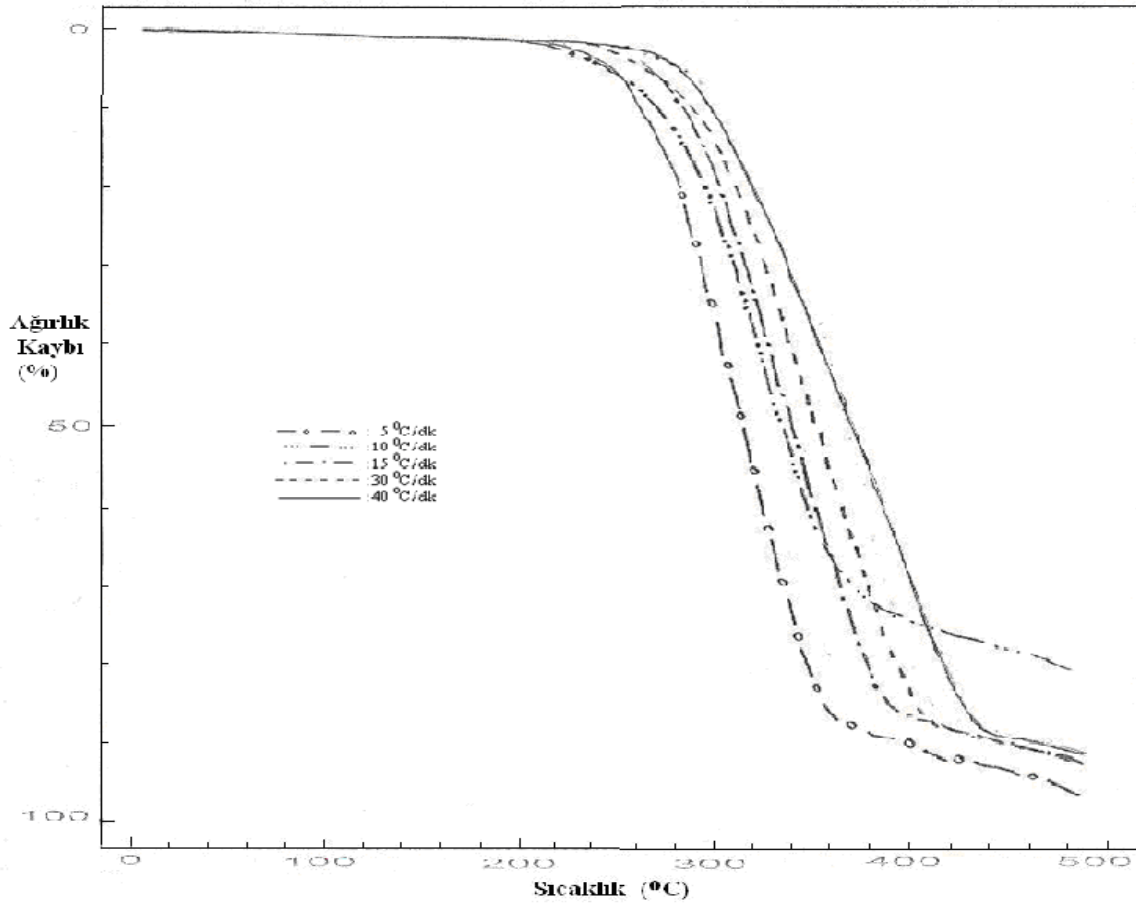
#### 3.13.1. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın TGA ölçümleri

Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)tan yaklaşık 5 mg alınarak azot atmosferinde değişik ısıtma hızlarında 5,10,15,30,40 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığında 500 °C 'ye kadar ölçüldü. Türev eğrilerinden maksimum bozunma sıcaklıkları belirlendi. Sonuçlar Tablo 3.19'da verildi. TG eğrileri Şekil 3.26'da gösterildi. Farklı dönüşümlerde belirlenen Flynn-Wall-Ozawa eğrileri Şekil 3.27 ve Şekil 3.28'de, deneysel verileri ise Tablo 3.20'de verildi.

**Tablo 3.19.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri

Isıtma Hızı (°C/dk)	BBS(°C)	SBS (°C)	%50 ağırlık kaybındaki sıcaklık (°C)
5	240	360	325
10	248	388	336
15	256	400	350
30	268	412	372
40	280	440	395

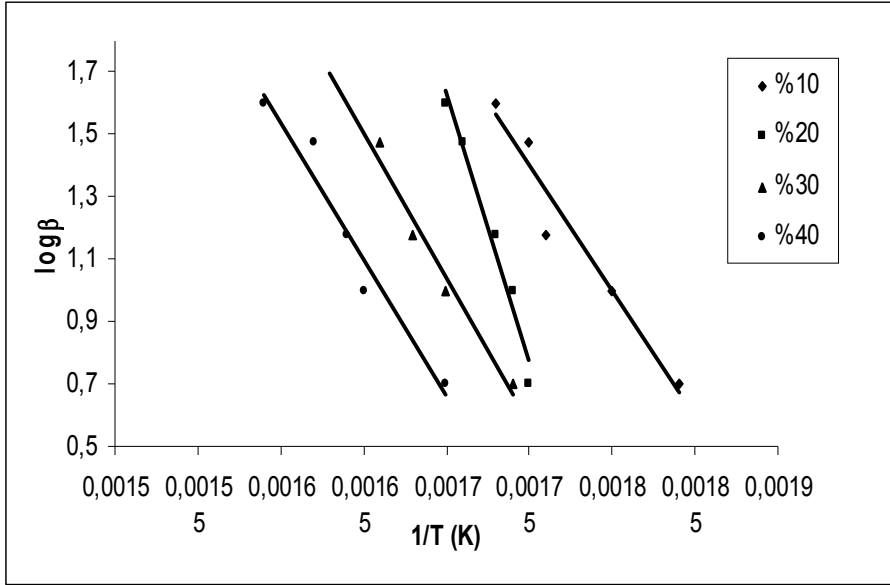
BBS(°C) : Başlangıç bozunma sıcaklığı, SBS (°C): Son bozunma sıcaklığı



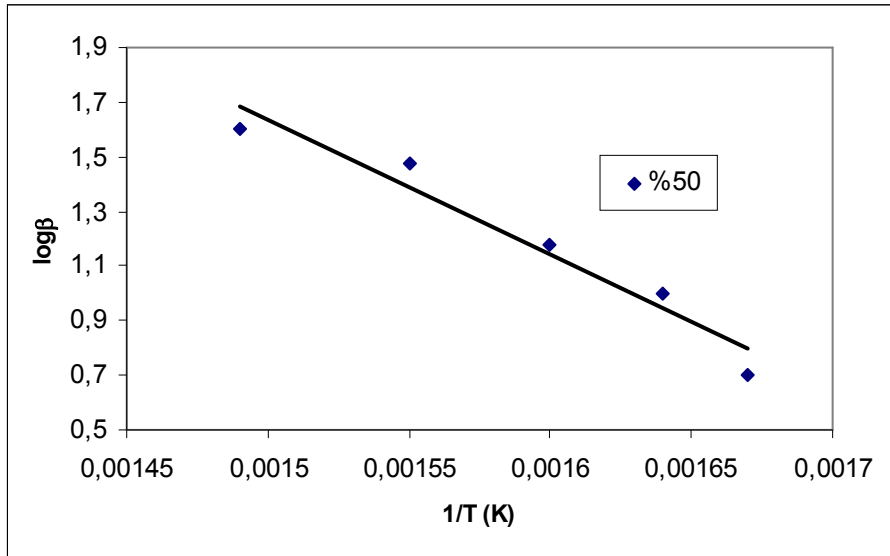
Şekil 3.26. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri

Tablo 3.20. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın % 10- 40 termal bozunma aralığındaki termal bozunma verileri

Ağırlık Kaybı	Sıcaklık T (°C)				
	5 <sup>0</sup> C/dk	10 <sup>0</sup> C/dk	15 <sup>0</sup> C/dk	30 <sup>0</sup> C/dk	40 <sup>0</sup> C/dk
%10	270 <sup>0</sup> C (1/T=1,84.10 <sup>-3</sup> )	280 <sup>0</sup> C (1/T=1,84.10 <sup>-3</sup> )	292 <sup>0</sup> C (1/T=1,84.10 <sup>-3</sup> )	296 <sup>0</sup> C (1/T=1,84.10 <sup>-3</sup> )	304 <sup>0</sup> C (1/T=1,84.10 <sup>-3</sup> )
%20	296 <sup>0</sup> C (1/T=1,75.10 <sup>-3</sup> )	300 <sup>0</sup> C (1/T=1,74.10 <sup>-3</sup> )	304 <sup>0</sup> C (1/T=1,73.10 <sup>-3</sup> )	312 <sup>0</sup> C (1/T=1,71.10 <sup>-3</sup> )	316 <sup>0</sup> C (1/T=1,70.10 <sup>-3</sup> )
%30	300 <sup>0</sup> C (1/T=1,74.10 <sup>-3</sup> )	316 <sup>0</sup> C (1/T=1,70.10 <sup>-3</sup> )	320 <sup>0</sup> C (1/T=1,68.10 <sup>-3</sup> )	328 <sup>0</sup> C (1/T=1,66.10 <sup>-3</sup> )	340 <sup>0</sup> C (1/T=1,63.10 <sup>-3</sup> )
%40	316 <sup>0</sup> C (1/T=1,70.10 <sup>-3</sup> )	332 <sup>0</sup> C (1/T=1,65.10 <sup>-3</sup> )	336 <sup>0</sup> C (1/T=1,64.10 <sup>-3</sup> )	344 <sup>0</sup> C (1/T=1,62.10 <sup>-3</sup> )	356 <sup>0</sup> C (1/T=1,59.10 <sup>-3</sup> )



Şekil 3.27. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat) 'ın %10-40 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri



Şekil 3.28. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat) 'ın %50 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

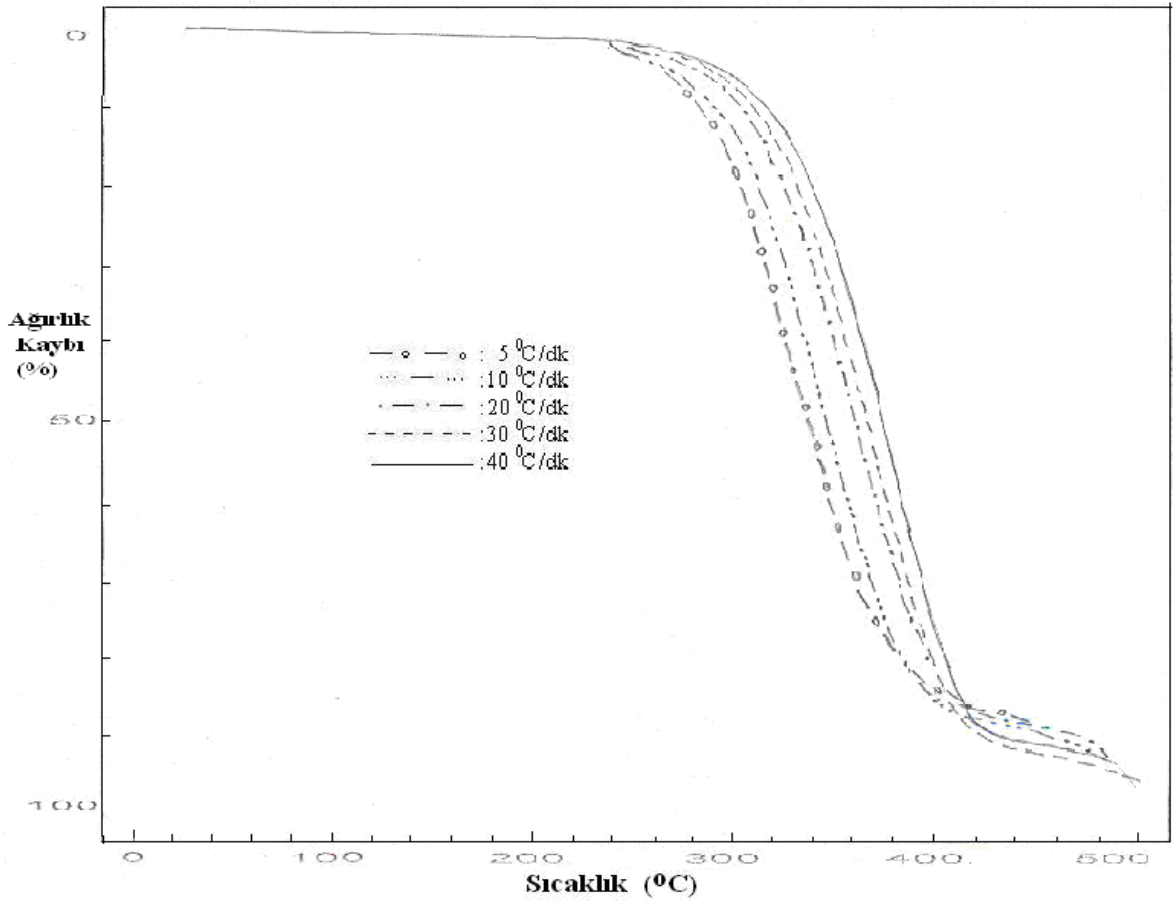
### 3.13.2. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko etil metakrilat)'ın TGA Ölçümleri

2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko etil metakrilat Kopolimerinin belirli miktarı azot atmosferinde 5,10,20,30,40 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığında 500°C 'ye kadar ölçüldü. Elde edilen termogramlar Şekil 3.29.'de, deneysel veriler ise Tablo 3.21'de verildi. Farklı dönüşümlerde belirlenen Flynn-Wall-Ozawa eğrileri Şekil 3.30 ve Şekil 3.31'de deneysel verileri ise Tablo 3.22'de verildi.

**Tablo 3.21.** Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma verileri

Isıtma Hızı (°C/dk)	BBS(°C)	SBS (°C)	%50 ağırlık kaybındaki sıcaklık (°C)
5	208	412	330
10	240	416	344
15	252	440	360
20	256	420	366
30	260	428	377
40	268	440	383

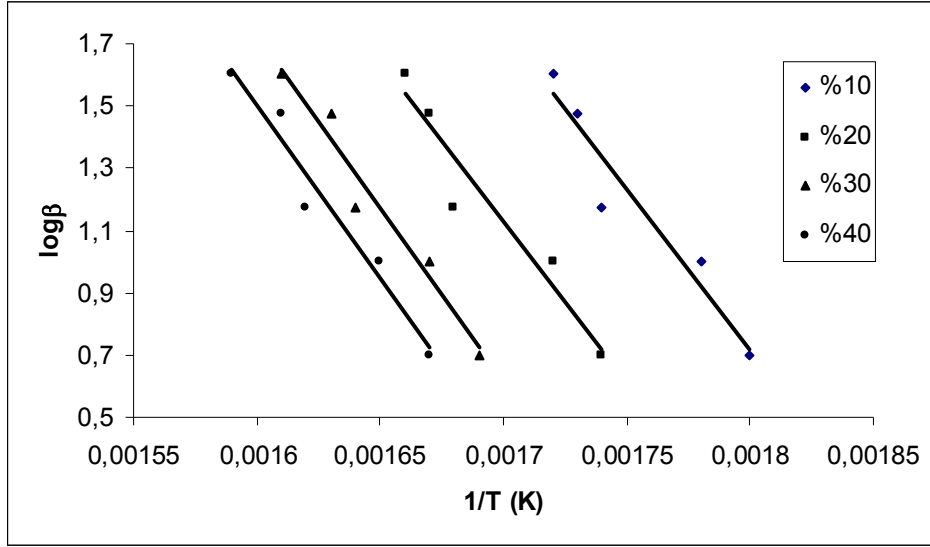
BBS(°C) : Başlangıç bozunma sıcaklığı, SBS (°C): Son bozunma sıcaklığı



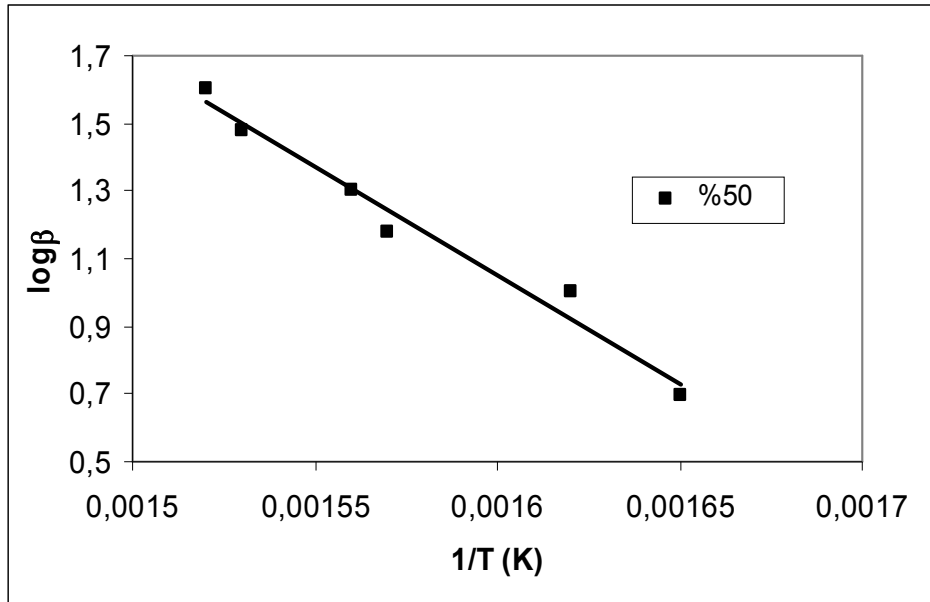
**Şekil 3.29.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın farklı ısıtma hızlarındaki termal bozunma eğrileri

**Tablo 3.22.** Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın %10-40 termal bozunma aralığındaki termal bozunma verileri

Ağırlık Kaybı	Sıcaklık T (°C)				
	5°C/dk	10°C/dk	20°C/dk	30°C/dk	40°C/dk
%10	284°C (1/T=1,8.10 <sup>-3</sup> )	288°C (1/T=1,78.10 <sup>-3</sup> )	300°C (1/T=1,74.10 <sup>-3</sup> )	304°C (1/T=1,73.10 <sup>-3</sup> )	308°C (1/T=1,72.10 <sup>-3</sup> )
%20	300°C (1/T=1,74.10 <sup>-3</sup> )	308°C (1/T=1,72.10 <sup>-3</sup> )	320°C (1/T=1,68.10 <sup>-3</sup> )	324°C (1/T=1,67.10 <sup>-3</sup> )	328°C (1/T=1,66.10 <sup>-3</sup> )
%30	316°C (1/T=1,69.10 <sup>-3</sup> )	324°C (1/T=1,67.10 <sup>-3</sup> )	336°C (1/T=1,64.10 <sup>-3</sup> )	340°C (1/T=1,63.10 <sup>-3</sup> )	348°C (1/T=1,61.10 <sup>-3</sup> )
%40	324°C (1/T=1,67.10 <sup>-3</sup> )	332°C (1/T=1,65.10 <sup>-3</sup> )	344°C (1/T=1,62.10 <sup>-3</sup> )	348°C (1/T=1,61.10 <sup>-3</sup> )	356°C (1/T=1,59.10 <sup>-3</sup> )



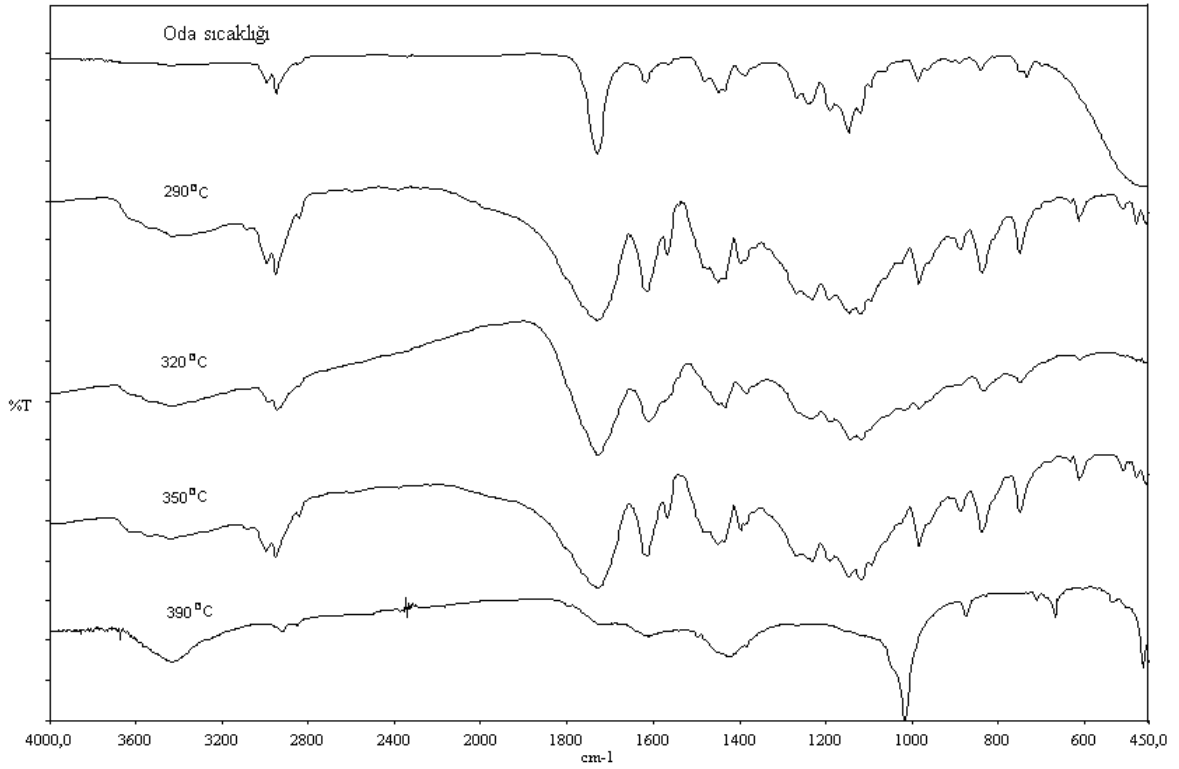
Şekil 3.30. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın %10-40 termal bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri



Şekil 3.31. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın %50 termal bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

### 3.14. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat -ko-metil metakrilat)'ın degradasyonu Süresince IR Spektrumundaki Değişiklikler

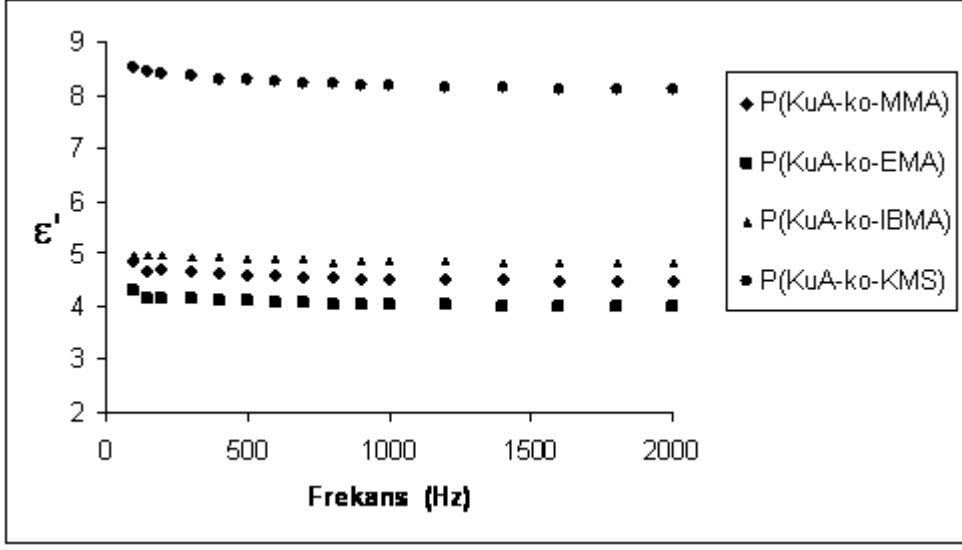
P(KuA-ko-MMA)'ın termal degradasyonu programlanabilir bir fırında özel cam bir malzeme yardımıyla yapıldı. Bu düzenekte polimer 290-320-350-390 °C'ye kadar kısmi olarak ısıtıldı. Polimerin bozulmasıyla oluşan degradasyon ürünlerinin IR spektrumu Şekil 3.32'de gösterilmiştir.



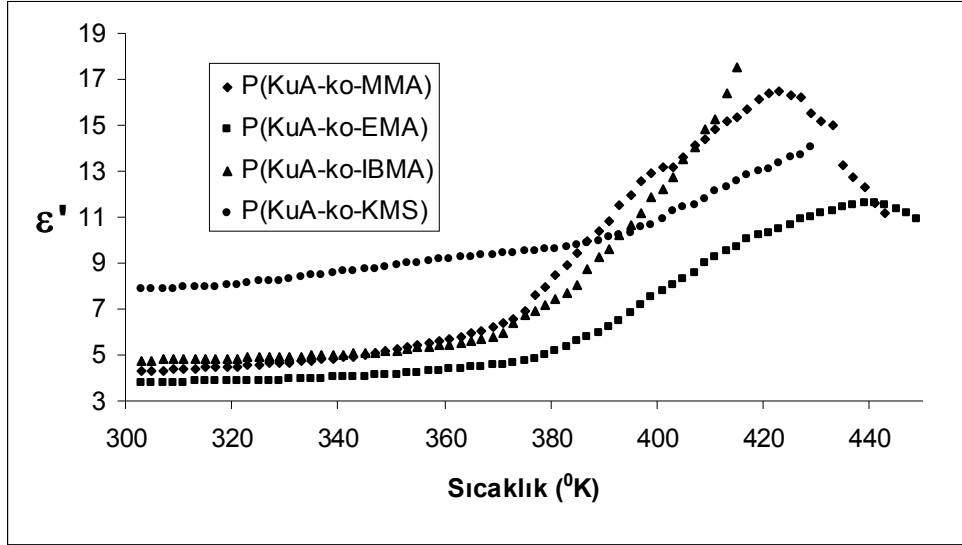
Şekil 3.32. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın kısmi ısıtma ile kaydedilen IR spektrumu

### 3.15. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Ölçümü

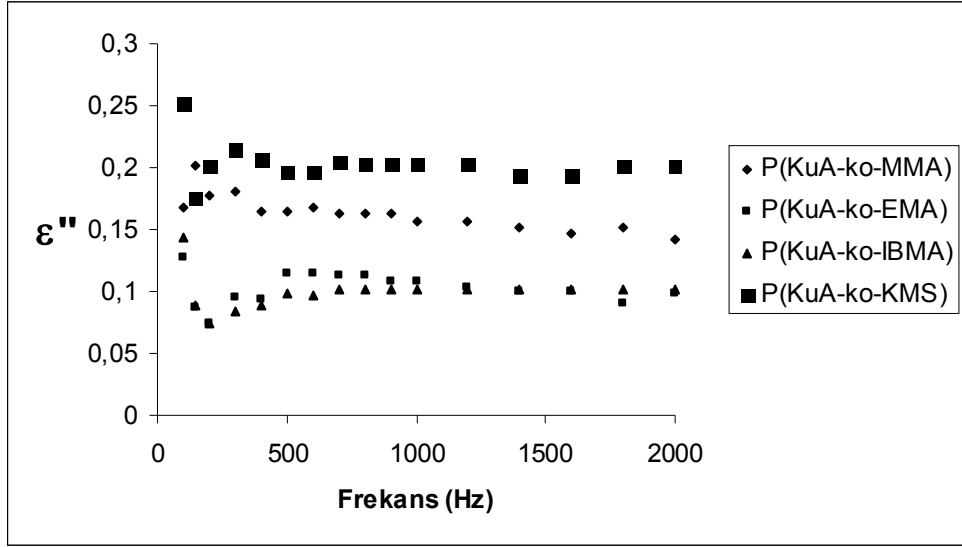
Kopolimerler basınç altında disk haline getirildi. Çapı 0,6cm olan altın kondaktörler yardımıyla  $C_p$ ,  $D_f$  parametreleri frekansın bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında ölçüldü. Buna göre dielektrik sabitinin ve kayıp faktörünün frekansla değişim ve sıcaklıkla değişim grafikleri aşağıda verilmiştir.



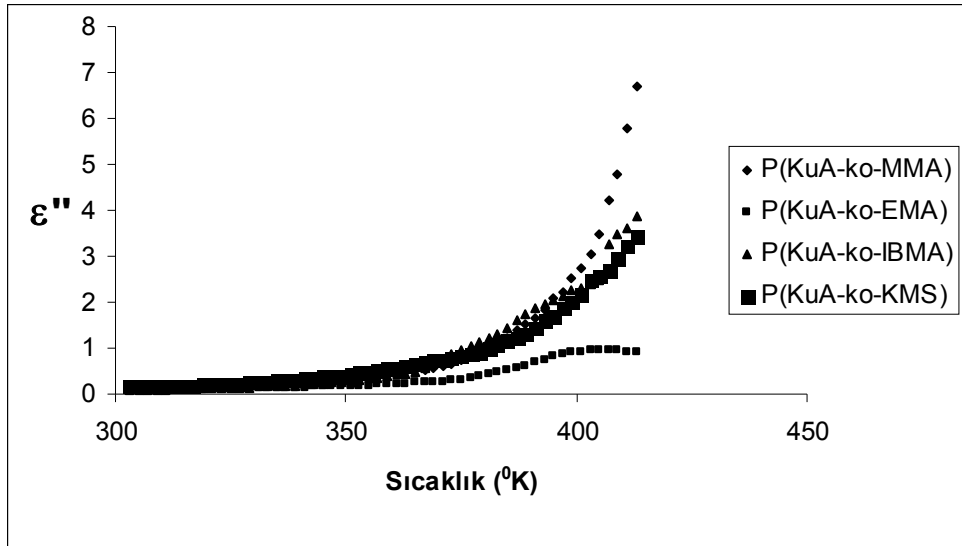
Şekil 3.33. Kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.34. Kopolimerlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişim grafiği



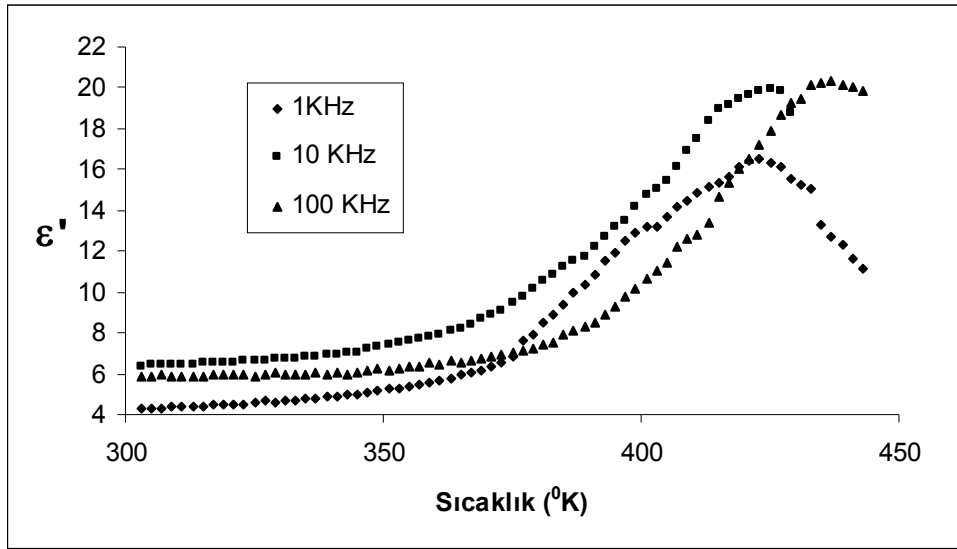
Şekil 3.35. Kopolimerlerin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği



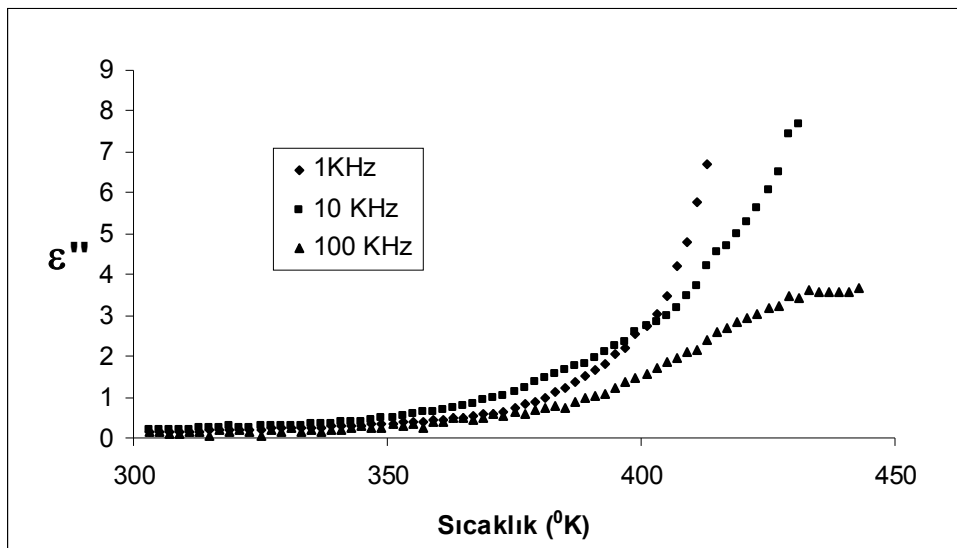
Şekil 3.36. Kopolimerlerin dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği

### 3.15.1. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko metil metakrilat)'ın Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişiminin Ölçülmesi

2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko metil metakrilat kopolimerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı 1 KHz, 10 KHz, 100 KHz frekanslarında sıcaklığa karşı değişimi ölçüldü. Ölçüm grafikleri aşağıda verilmiştir.



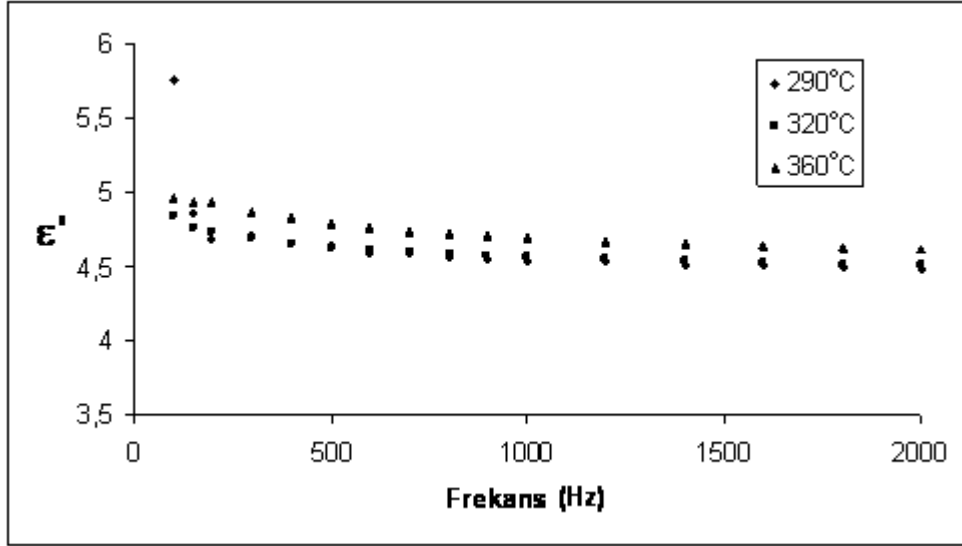
Şekil 3.37. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



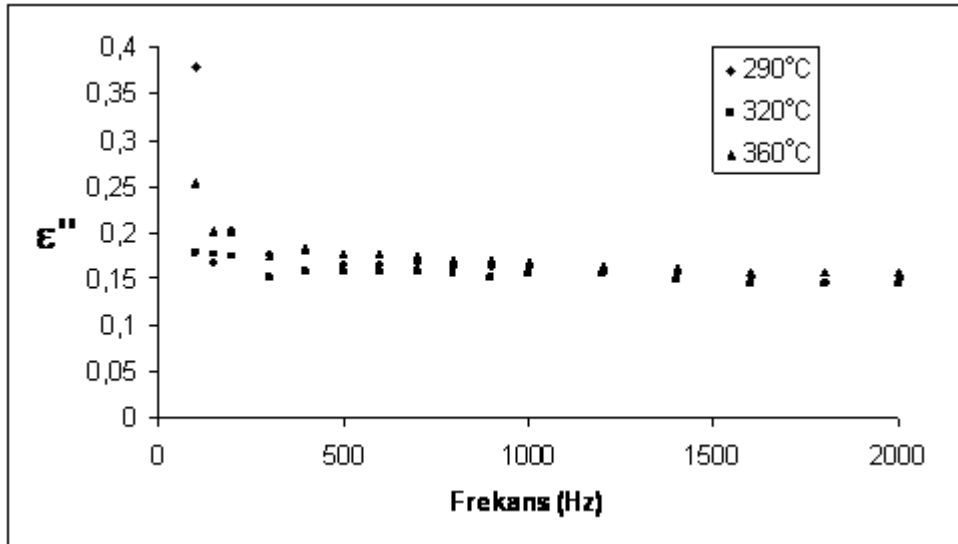
Şekil 3.38. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişim grafiği

### 3.15.1.1. Isıtılan Poli (2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat)'ın Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişiminin Ölçülmesi

2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat kopolimeri 290-320-360 °C'ye kadar ısıtma sırasında 1 KHz'de dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı ölçüldü. Ölçüm grafikleri aşağıda verilmiştir.



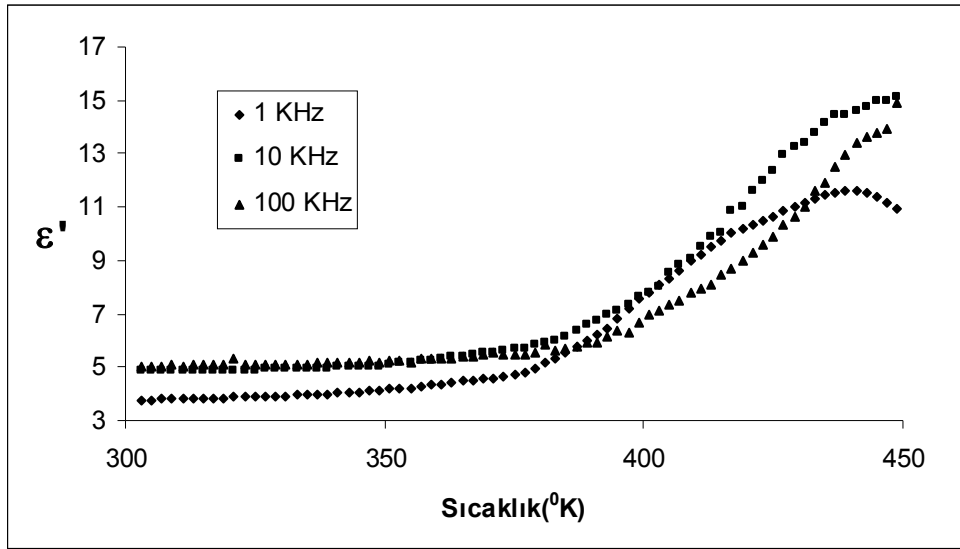
Şekil 3.39. Isıtılan polimerlerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



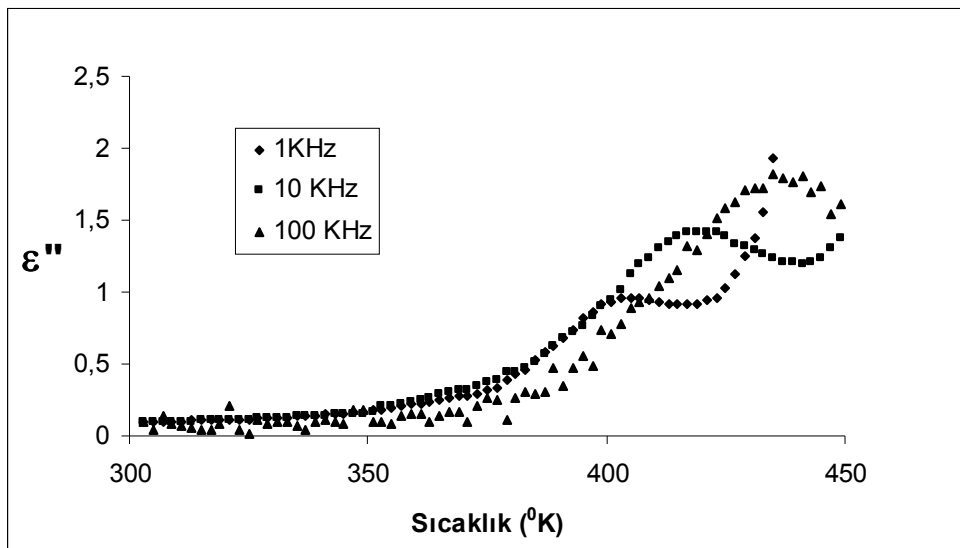
Şekil 3.40. Isıtılan polimerlerin dielektrik kayıp faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği

### 3.15.2. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişiminin Ölçülmesi

2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat kopolimerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı 1 KHz, 10 KHz, 100 KHz frekanslarında sıcaklığa karşı değişimi ölçüldü. Ölçüm grafikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.41. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 3.42. Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etil metakrilat)'ın dielektrik kaybının sıcaklıkla değişim grafiği

#### 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada önce, 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri, 7-hidroksi kumarin'in akriloilklorür ile reaksiyonundan hazırlandı (Şema 2.1). 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinin IR spektrumunda (Şekil 3.1), 3086-3010  $\text{cm}^{-1}$  ve 2959- 2851  $\text{cm}^{-1}$  sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1731  $\text{cm}^{-1}$  -OC=O (ester karbonili), 1624-1567  $\text{cm}^{-1}$  vinil grubundaki C=C gerilmesi en karakteristik bandlardır.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.2), 6.1-6.6 ppm aralığındaki sinyaller  $\text{CH}_2=\text{CH}$  protonlarını gösteren önemli sinyallerdir.

Kumarin grubu içeren 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinden kopolimerler hazırlamak amacıyla, metil metakrilat, etil metakrilat ve izobutilmetakrilat monomerleri kullanıldı. Kopolimerizasyon serbest radikal polimerizasyon metoduyla gerçekleştirildi. Poli(KuA-ko-MMA), poli(KuA-ko-EMA), poli(KuA-ko-IBMA)'ın IR spektrumları sırasıyla; Şekil 3.3, Şekil 3.5, Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Üç kopolimer yapısında 1230-1235  $\text{cm}^{-1}$  deki bantlar kumarin halkasındaki Arıl-O gerilmesini gösterirken 1730  $\text{cm}^{-1}$  civarlarındaki bantlar da kopolimer bileşimindeki ester C=O grubunu göstermektedir. Aynı kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları sırasıyla Şekil 3.4 3.6 ve 3.8'de gösterilmiştir. Poli(KuA-ko-MMA)'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Şekil 3.4) MMA birimlerini 3.6 ppm deki sinyaller, poli(KuA-ko-EMA)'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Şekil 3.6) EMA birimlerini 4.1 ppm deki sinyal, poli(KuA-ko-IBMA)'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (Şekil 3.8) IBMA birimlerini 3.7 ppm deki sinyaller kanıtlamaktadır.

2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinin ve etil metakrilat serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat etil metakrilat kopolimeri sentezlendi (Şema 2.3). Kopolimerinin IR spektrumunda (Şekil 3.5) 2985  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi, 1731  $\text{cm}^{-1}$  -OC=O gerilmesi, 1621  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1233  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-O gerilmesini karakterize eden bantlardır. 1624  $\text{cm}^{-1}$  vinil grubundaki C=C bağ gerilmesinin kaybolması ve 1731  $\text{cm}^{-1}$  -OC=O ester karbonili yapıyı desteklemektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.6), 7.7 ppm ve 7.1 ppm aromatik halka protonlarını, 6.4 ppm kumarin halkasındaki C=CH protonları, 4.1 ppm EMA birimindeki -anazincirdeki- $\text{CH}_2$ - protonları önemli sinyallerdir.

2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinin ve izobütil metakrilat ile serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen kopolimerin IR spektrumu (Şekil 3.7), 2961-2875

$\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi,  $1729 \text{ cm}^{-1}$  ester karbonili,  $1618 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C=C çift bağ gerilmesi,  $1471\text{-}1425 \text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi,  $1231 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C-O gerilmesi,  $1624 \text{ cm}^{-1}$  de vinil grubundaki C=C bağ gerilmesinin kaybolması önemli yapıyı destekleyen önemli sinyallerdir. Şekil 3.8 de gösterilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu  $7.7 - 7.1 \text{ ppm}$  aralığında aromatik halka protonlarını,  $6.4 \text{ ppm}$  de kumarin halkasındaki C=O grubuna komşu protonu,  $3.7 \text{ ppm}$  de IBMA birimindeki  $-\text{COO-CH}$  protonlarını gösterdi.

2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomerinin ve klorometil stiren serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat klorometil stiren kopolimerinin IR spektrumunda (Şekil 3.9),  $3025 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilmesi,  $2926 \text{ cm}^{-1}$  de alifatik CH gerilmesi,  $1615 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C=C çift bağ gerilmesi yapı için önemli bantlardır.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.10),  $7.3 \text{ ppm}$  ve  $6.3 \text{ ppm}$  aromatik halka protonları,  $4.5 \text{ ppm}$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}$  protonları yapıya ait olan sinyallerdir.

P(St-ko-KMS 0,07) makrobaşılatıcısı ile hazırlanan 2-okso-2H-kromen-7-il akrilatın graft kopolimeri'nin (Şema 2.7), IR spektrumunda (Şekil 3.13),  $3059\text{-}3025 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilmesi,  $2924\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$  'de alifatik C-H gerilmesi,  $1730 \text{ cm}^{-1}$  'de  $-\text{OC=O}$  ester karbonili,  $1492 \text{ cm}^{-1}$  'de aromatik C-H eğilmesi,  $1451 \text{ cm}^{-1}$  'de alifatik C-H eğilmesi,  $698\text{-}845 \text{ cm}^{-1}$  'de C-H düzlem dışı eğilme titreşimi en karakterize bantlardır.  $1730$ 'daki  $-\text{OC=O}$  ester karbonili bize yapının oluştuğunu göstermektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.14),  $7.6 \text{ ppm}$  ve  $6.2 \text{ ppm}$  aromatik halka protonlarının görülmesi özellikle makrobaşılatıcının  $^1\text{H-NMR}$  spktrumunda görülen  $4.5 \text{ ppm}$ 'deki  $\text{CH}_2\text{Cl}$  protonlarının kaybolması graftlaşmanın olduğunu kanıtlayan önemli delillerdir.

Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat metil metakrilat) 'ın NaCl pencere üzerinde film hazırlanark  $290 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $390 \text{ }^\circ\text{C}$  ye kadar kısmi olarak ısıtıldı. Isıtılan polimerlerin IR spektrumları Şekil 3.32'de gösterildi.

2-okso-2H-kromen-7-il akrilat'ın MMA, EMA ve IBMA ile hazırlanan kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisi jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Şekil 3.15'de, gösterilen GPC eğrilerinden, poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-etilmetakrilat) ve poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-izobutil metakrilat)'ların sırasıyla sayıca ortalama molekül ağırlıkları  $21430$ ,  $39460$ ,  $13730$ , polidispersiteleri ise  $1.69$ ,  $1.74$ ,  $1.51$  olarak ölçüldü.

Kopolimerlerin UV spektrumları alındığında (Şekil 3.16) 2-okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri'nin MMA, EMA ve IBMA ile hazırlanan kopolimerlerinin iki yerde

maksimum dalga boyu gösterdi. Tablo 3.16'da dalga boyları verildi. Bu dalga boyları kopolimer bileşimindeki kumarin halkasından kaynaklanmaktadır. Kopolimer'in UV'ye karşı duyarlılığını araştırmak amacıyla Poli(KuA-ko-MMA) oda sıcaklığından 290 °C, 320 °C ve 360 °C' ye kadar kısmi olarak ısıtıldı. Kalan artık 1,4-dioksan'da çözünerek UV spektrumlarında artık polimer yapısında kumarin grubunu karakterize eden dalga boyları azalan şiddette görüldü (Şekil 3.17).

2-Okso-2H-kromen-7-il akrilat monomeri ile hazırlanan kopolimerlerin DSC termogramları Şekil 3.22, Şekil 3.23, Şekil 3.24, Şekil 3.25'de gösterildi. Kopolimerlerin Tg değerleri, p(KuA-ko-MMA) için 137°C, p(KuA-ko-EMA) için 102°C, p(KuA-ko-IBMA) için 90°C ve p(KuA-ko-KMS) için de 141°C olarak ölçüldü. IBMA homopolimerinin yumuşama sıcaklığını düşük olması kopolimere yansımaktadır. Benzer durum etilmetakrilat kopolimerinde de görülmektedir. P(KuA-ko-KMS)'de yumuşama sıcaklığının 141°C olarak ölçülmesi serbest hacmin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Hazırlanan kopolimerlerin termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 analizör kullanıldı. Bu amaçla alınan belli miktardaki örnekler Azot atmosferi ortamında 5,10,15,20,30,40 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığında 500°C' ye kadar ısıtıldı. Elde edilen TGA eğrilerinden %10, %20, %30, %40, %50 bozunmanın olduğu sıcaklıklar belirlendi. Polimerlerin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanıldı. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre polimerlerin bozunma aktivasyon enerjileri tayin edildi.

Poli(2-okso-2H-kromen-7-il akrilat-ko-metil metakrilat), 5,10,15,30,40 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığında 500 °C 'ye kadar ölçüldü. Türev eğrilerinden maksimum bozunma sıcaklıkları belirlendi. Sonuçlar Tablo 3.19 de verildi.

P(KuA-ko-MMA) kopolimerinden alınan belirli miktardaki polimer örnekleri Azot atmosferi altında 5,10,15,30,40°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığında 500°C'ye kadar ısıtıldı (Şekil 3.26). Farklı ısıtma hızlarında %10,%20,%30,%40,%50 bozunmanın olduğu sıcaklıklar belirlendi (Tablo 3.20). Kopolimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa metodu ile belirlendi sonuçlar Tablo 4.1 de özetlendi. Ortalama aktivasyon enerjisi değeri 80.63 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu değere en yakın aktivasyon enerjisi değeri, % 30 dönüşüm için görüldü.

P(KuA-ko-EMA) kopolimerinden alınan belirli miktardaki polimer örnekleri Azot atmosferi altında 5,10,20,30,40°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığında 500°C'ye kadar ısıtıldı (Şekil 3.29). Farklı ısıtma hızlarında %10,%20,%30,%40,%50 bozunmanın olduğu

sıcaklıklar belirlendi (Tablo 3.22) .Kopolimerin bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa metodu ile belirlendi ve Tablo 4.1 de özetlendi. Ortalama aktivasyon enerjisi değeri 81.74 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu değere en yakın aktivasyon enerjisi değeri, %10 ve %20 dönüşüm için görüldü.

**Tablo 4.1** Flynn-Wall-Ozawa Metodu kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri

$\alpha$ (%)	P(KuA-ko-MMA)		P(KuA-ko-EMA)	
	Ea(kJ/mol)	R <sup>2</sup>	Ea(kJ/mol)	R <sup>2</sup>
10	67.02	0.9459	85.02	0.9307
20	144.18	0.9761	85.02	0.9307
30	78.20	0.9712	92.82	0.9588
40	72.76	0.9529	92.82	0.9588
50	41.03	0.9461	53.04	0.9750
ORT.	80.63		81.74	

Dielektrik malzemler elektriği iletmez. Ancak uygulanan elektrik alandan etkilenir. Elektrik alan etkisiyle elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplaşma (dipoller) oluşur. Dipolleri sınırlı mesafede konum değiştirmesi ve yönelmesine dielektrik polarizasyon denilmektedir. 10<sup>10</sup> Hz'den düşük frekans bandında yapılan bütün ölçümlerde vardır [24]. Dielektrik ölçümlerini yapmak amacıyla önce polimerler 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktör yardımıyla C<sub>p</sub> ve dielektrik sabitleri gibi parametreler ölçüldü.

Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı:

$$\epsilon' = C_p \cdot d / \epsilon_0 A$$

Burada C<sub>p</sub>= kapasitans değeri, d=kalınlık, A=etki alanı,  $\epsilon_0$ =boşluğun geçirgenliği,  $\epsilon'$  =dielektrik sabiti

Polimerlerin dielektrik kayıpları  $\epsilon'' = D_f \cdot \epsilon'$  formülüyle hesaplandı.

Burada  $\epsilon''$ =dielektrik kaybı, D<sub>f</sub>=dielektrik faktör.  $\epsilon'$ = dielektrik sabiti

Kopolimerlerin dielektrik sabiti, dielektrik kayıpları 100 Hz-2 MHz frekans ve 303-430 °K sıcaklık aralığında ölçüldü(Şekil 3.33, Şekil 3.34, Şekil 3.35,Şekil 3.36 ).

Polimerlerin dielektrik sabitleri artan frekansla azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı görüldü. Bunun nedeni polarizasyon etkisidir. Frekans arttıkça dipollerin de etkisi artacağından polarizasyon meydana gelmiş ve dielektrik sabitinde düşme görüldü. Dielektrik sabiti sıcaklıkla artar ve düşük frekanslarda artan sıcaklıkla daha hızlı arttığı

görüldü. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda iyon hareketinin fazla olmasıdır. Dielektrik kayıpların, sıcaklık yükselmesi ile arttığı görüldü. P(KuA-ko-MMA) kopolimerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı 1 KHz, 10 KHz, 100 KHz frekanslarında sıcaklığa karşı değişimi ölçüldü (Şekil 3.37 ve Şekil 3.38.)

P(KuA-ko-MMA) kopolimerinin dielektrik sabiti, dielektrik kayıpları 100 Hz-2 MHz frekans ve 303-430K sıcaklık aralığında ölçüldükten sonra, kopolimer 290 ve 320°C dereceye kadar ısıtıldı ve sonuçlar Şekil 3.39 ve Şekil 3.40 de gösterildi. Dielektrik sabitlerinde az bir artış görüldü.

P(KuA-ko-EMA) kopolimerinin dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı 1 KHz, 10 KHz, 100 KHz frekanslarında sıcaklığa karşı değişimi ölçüldü (Şekil 3.41 ve Şekil 3.42).

**Tablo 4.2.** Polimerlerin oda sıcaklığında 1 KHz Frekansta ölçülen Dielektrik Sabiti Değerleri

Polimer	Dielektrik Sabiti ( $\epsilon'$ )
P(KuA-ko-MMA)	4.576
P(KuA-ko-EMA)	3.731
P(KuA-ko-IBMA)	4.335
P(KuA-ko-KMS)	5.876

## 5. KAYNAKLAR

- [1]. **Akovağ, G.**, Polimer Ders Notları
- [2]. **Komigaito, M., Ando, T., Sawomoto, M.**, 2001. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 3689-3745.
- [3]. **Neugebauer, D., Matyjaszewski, K.**, 2002, Random and Block Copolymers by ATRP of n,n-dimethylacrylamid, *AM CHEM.*, S. 224, 486.
- [4]. **Abdiaziz A. Farah, William J. Pietro.**, 2004. Atom transfer radical polymerization of N-(x0-alkylcarbazylyl) metacrylate via the use of novel heteroleptic Ru (II) polypyridyl initiator, *Inorganica Chimica Acta*, **357**,3813-3824.
- [5]. **Seven, P.**, 2009. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yoluyla Bazı Vinil Polimerleri Üzerinde Aşılama Çalışmaları, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [6]. **Liang, Z., Qingfeng, X., Jianmei, L., Xuwei, X., Lihua, W.**, 2007. ATRP of MMA initiated by 2-bromomethyl-4,5-diphenyloxazole at room temperature and study of flourescent property, *European Polymer Journal*, **43**, 2718-2724.
- [7]. **Kurt A.**, 2009. ATRP Metodu ile Hazırlanan Üç Kollu Polimerlerin Dielektrik Özellikleri, *Tübbav Bilim Dergisi*, **2,1**,79-87.
- [8]. **Tatiana, P., Iordache, D., Jonas, A.**, 1997. Dielectric properties of PET below its glass transition temperature, *Microelectronic Engineering*, **33**, 377-384.
- [9]. **Vijayalakshmi Rao, R., Asholan, P.V., Shridhar, M.H.**, 2000. Studies of dielectric relaxation and AC conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate-poly(methyl metachrylate) blends, *Materials Science and Engeenering*, **A281**,213-220.
- [10]. **Suzuki, A., Masuka, M., Wakisaka, K.**, 2002. Pressure-dependence of dielectric relaxation time in poly (propylene glycol) and its application to high-pressure viscosity estimation, *Tribology International*, **35**, 55-63.
- [11]. **Sengwa, R.J., Chaudhary, R, Mehrotra, S.C.**, 2001. The study of dielectric relaxation in propylene glycol ±poly (propylene glycol) mixtures, *Polymer*,**43**, 1467-1471.
- [12]. **Diaz-Calleja, R., Garcia-Bernabe, A., Pagueguy, C., Gargallo, L., Radic, D.**, 2001. Dielectric relaxation of poly (2-norbornyl methacrylate) and poly (3-methyl-2-norbornyl methacrylate), *Polymer*, **42**, 8907-8910.

- [13]. **Kanapitsas, A., Pissis, P., Delides, C.G., Sysel, P., Sindelar, V., Bershtein, V.A.,** 2002. Poly(imide-amide)-poly(ethylene adipate) hybrid networks, *Polymer*, **43**, 6955-6963.
- [14]. **Vijayalakshmi Rao, R., Shridhar, M.H.,** 2002. Effect of P-toluene sulphonic acid on the dielectric properties of poly (4-Vinylpyridine), *Materials Science and Engineering A* **325**,73-78.
- [15]. **Dominiguez-Espinosa, G., Sanchis, M.J., Diaz-Calleja, R., Pagueguy, C., Gargallo, L., Radic, D.,** 2005. Comparative study of poly (2,3 and 4 methyl cyclohexyl methacrylate)s. Dielectric relaxation spectroscopy (DRS), *Polymer*, **46**, 8028-8033.
- [16]. **Mohomed, K., Moussy, F., Harmon, J.P.,** 2006. Dielectric analyses of a series of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-2,3-dihydroxypropyl methacrylate) copolymers, *Polymer*, **47**, 3856-3865.
- [17]. **Kochervinskii, V., Malyskhina, I., Gavrilova, N., Sulyanov, S., Bessonova, N.,** 2007. Peculiarities of dielectric relaxation in poly (vinylidene fluoride with different thermal history, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, 4443-4447.
- [18]. **Viciosa, M.T., Rouze, N., Dionisio, M., Gomez Ribelles J.L.,** 2007. Dielectric and mechanical relaxation processes in methyl acrylate/tri-ethyleneglycol dimethacrylate copolymer networks, *European Polymer Journal*, **43**, 1516-1529.
- [19]. **Arus, M., Ben Amor, I., Kallel, A., Fakhfakh, Z., Perrier, G.,** 2007. Crystallinity and dielectric relaxation in semi-crystalline poly (ether ether keton), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 1405-1414.
- [20]. **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.
- [21]. **Fei Yao, Qinlin Wu, Yong Lei Weihong Guo, Yanjun Xu.,** 2008. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, *Polymer Degradation and Stability*, **93**,90-98.
- [22]. <http://www.ogameclub.net/kimya/35937-polimer-kimya-molekul-agirligi-turleri-ve.html> Viskozite 10 Ekim 2009.
- [23]. <http://yesilaygebze.org.tr/dokuman/kumar/kumarin.htm> Kumarin 10 Ekim 2009.
- [24]. **İyibakanlar G., Oktay A.,** 2007. Bazı Plimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, **3,1**,11-19.

## ÖZGEÇMİŞ

11.09.1979 Tarihinde Elazığ'da doğdum. İlköğrenimimi 1990 yılında Elazığ Fırat İlköğretim Okulunda, ortaöğrenimimi 1993 yılında Elazığ Mezre Ortaokulunda, Lise öğrenimimi 1996 yılında Elazığ Mehmet Akif Ersoy Lisesinde tamamladım. 1996 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Lisans eğitimime başladım. 2000 yılında bu Lisans programından mezun oldum. 2002 Yılında Milli Eğitim Bakanlığında Sınıf Öğretmeni olarak göreve başladım. Akabinde iki yıl Müdür yardımcılığı yaptıktan sonra Anadolu Liselerine Öğretmen Seçimi sınavı ile Kimya branşına geçtim. Halen Malatya Ş.K.Ö. Anadolu Teknik Endüstri Meslek Lisesinde Kimya öğretmeni olarak görev yapmaktayım. Evli ve iki çocuk sahibiyim.