

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU YOLUYLA
BAZI VİNİL POLİMERLERİ ÜZERİNDE AŞILAMA
ÇALIŞMALARI**

Pınar SEVEN

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU YOLUYLA
BAZI VİNİL POLİMERLERİ ÜZERİNDE AŞILAMA
ÇALIŞMALARI**

Pınar SEVEN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Üye : Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Üye : Doç. Dr. Cengiz SOYKAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hilmi ERTEN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih
ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŐEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet COŞKUN' a sonsuz saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarımın başından sonuna kadar bana her konuda yardımcı olan, sürekli destek veren değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ' ye teőekkür eder, saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan, Arş.Gör. Dr. M. Fatih COŞKUN' a, Arş. Gör. Adnan KURT' a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, benden hiçbir zaman destek ve ilgisini esirgemeyen annem ve babama teőekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarıma 1307 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ayrıca teőekkür ederim.

Pınar SEVEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	V
TABLoların LİSTESİ.....	IV
ŞEMALARIN LİSTESİ.....	IX
ÖZET.....	X
ABSTRACT.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu.....	1
1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	2
1.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelemesi.....	3
1.1.2.1. Bileşimler.....	3
1.1.2.2. Monomerler.....	3
1.1.2.3. Başlatıcılar.....	3
1.1.2.4. Katalizörler.....	4
1.1.2.5. Çözücüler.....	6
1.1.2.6. Sıcaklık ve Zaman.....	6
1.1.2.7. Molekül Ağırlığı.....	6
1.1.2.8. Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	7
1.2. Aşı Kopolimerleri.....	7
1.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	9
1.3.1. Isısal Geçişler.....	9
1.3.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	9
1.3.1.2. Termogravimetrik Metot (TGA).....	9
1.3.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	10
1.4. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri.....	10
1.5. Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu Hakkında Literatür Bilgisi.....	11
1.6. PVC ile İlgili Literatür Bilgisi.....	14
1.7. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi.....	15
2. MATERYAL VE METOT.....	17
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	17
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	17
2.3. Poli{stiren-ko-p-bis[2-(2-bromisobutiroksi)etil]amino metil stiren}, P(St-co-D-i-BBS) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilakrilat ve Etilmetakrilatın Graft Kopolimerlerinin Sentezi.....	18

2.3.1. Poli(stiren-ko-Klormetilstiren%5) Kopolimerinin Hazırlanması.....	18
2.3.2. Poli[stiren-ko-p-bis(2-dihidroksietil)amino metil stiren], (P(St-ko-DEAS%5) Sentezi.....	18
2.3.3. Poli{stiren-ko-p-bis[2-(2-bromizobutiroksi)etil]amino metil stiren}, P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısının Sentezi.....	19
2.3.4. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilakrilatın Graft Kopolimerinin, p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA], Sentezi.....	19
2.3.5. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilakrilat ve Etilmetakrilat Graft Kopolimerinin, p[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA), Sentezi	20
2.3.6. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin Hazırlanması.....	21
2.4. Poli[vinilklorür-ko-bis(2-brom-2-metilpropanoato etil) aminovinil)%4], p(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Metilmetakrilat ve Stirenin Graft Kopolimerlerinin Sentezi.....	21
2.4.1. Poli[vinilklorür-ko-2,2'-(vinildietanolamin)%4], p(VCl-co-VİDE%4) Sentezi.....	21
2.4.2. Poli[vinilklorür-ko-bis(2-brom-2-metilpropanoato etil) aminovinil)%4], p(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısının Sentezi.....	21
2.4.3. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Metilmetakrilat (MMA) Monomerinin Graft Kopolimerlerinin Sentezi.....	22
2.4.4. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Stiren (St) Monomerinin Graft Kopolimerlerinin Sentezi.....	23
2.4.5. Polimerlerin Termal Ölçümleri.....	23
2.4.6. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi.....	23
2.5. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat]}, P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilmetakrilat ve n-Bütülmetakrilatın Graft Kopolimerlerinin Sentezi.....	24
2.5.1. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat%4]}, P(St-ko-KAFMA) Makrobaşlatıcısının Sentezi.....	24
2.5.2. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat%4]}, P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilmetakrilatın Graft Kopolimerlerinin Sentezi.....	25
2.5.3. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat%4]}, P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısı ile n-Bütülmetakrilatın Graft Kopolimerlerinin Sentezi.....	26
2.5.4. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi.....	27
3. SONUÇLAR.....	28
3.1. Poli(stiren-ko-klormetilstiren%5) ile Sentezlenen Graft Kopolimerlerin	

Karakterizasyonu.....	28
3.1.1. P(St-ko-KMS%5)'ın Karakterizasyonu	28
3.1.2. Poli[stiren-ko-p-bis(2-dihidroksietil)amino metil stiren], (P(St-ko-DEAS%5) Karakterizasyonu.....	29
3.1.3. Poli{stiren-ko-p-bis[2-(2-bromoizobutiroksi)etil]amino metil stiren}, P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu.....	31
3.1.4. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilakrilatın Graft Kopolimerinin, P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA], Karakterizasyonu.....	33
3.1.5. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilmetakrilat ve Etilmetakrilat Graft Kopolimerinin, p[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)], Karakterizasyonu.....	36
3.1.6. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin Karakterizasyonu	38
3.1.7. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Kopolimerlerinin Molekül Ağırlıklarının İncelenmesi.....	39
3.1.8. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-İBA] Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	40
3.1.9. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	42
3.1.10. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	43
3.1.11. P(St-ko -DEAS%5) ve Graft Kopolimerlerin İmpedans Ölçümleri.....	45
3.2. PVC ile Sentezlenen Graft Kopolimerlerin Karakterizasyonu.....	46
3.2.1. Poli[vinilklorür-ko-2,2'-(vinilimino)diolanol%4],p(VCl-ko-VİDE%4) Karakterizasyonu.....	46
3.2.2. Poli[vinilklorür-co-bis(2-bromo-2-metilpropanoato etil) aminovinil)%4], p(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu.....	47
3.2.3. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Metilmetakrilat (MMA) Monomerinin Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	48
3.2.4. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Stiren (St) Monomerinin Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	49
3.2.5. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] ve p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] Kopolimerlerinin Molekül Ağırlıklarının İncelenmesi.....	51
3.2.6. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] ve p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	52

3.2.7. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Ölçümü.....	54
3.2.8. Polimerlerin Elektriksel Direnç ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Ölçümü..	55
3.2.9. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişiminin Ölçümü.....	56
3.3. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat]}, P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşılatıcısı ve İzobornilmetakrilat ve n-Bütülmetakrilatın Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	61
3.3.1. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat%4]}, P(St-ko-KAFMA %4) Makrobaşılatıcısının Karakterizasyonu.....	61
3.3.2. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	63
3.3.3. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	65
3.3.4. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin Molekül Ağırlıklarının İncelenmesi.....	66
3.3.5. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	68
3.3.6. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin Degradasyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	69
3.3.7. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Ölçümü.....	71
4. TARTIŞMA.....	73
5. KAYNAKLAR.....	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1.1. P(St-ko-KMS%5) Kopolimerinin IR Spektrumu.....	28
Şekil 3.1.2. P(St-ko-KMS%5) Kopolimerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	29
Şekil 3.1.3. P (St-ko-DEAS%5) Kopolimerinin IR Spektrumu.....	30
Şekil 3.1.4. P(St-ko-DEAS%5) Kopolimerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	31
Şekil 3.1.5. P(St-ko-D-İ-BBS%5) IR Spektrumu.....	32
Şekil 3.1.6. P(St-ko-D-İ-BBS%5) ¹ H-NMR Spektrumu.....	33
Şekil 3.1.7. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumu.....	34
Şekil 3.1.8. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Graft Kopolimerlerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	35
Şekil 3.1.9. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerinin IR Spektrumu.....	36
Şekil 3.1.10. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	37
Şekil 3.1.11. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilmetakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin IR Spektrumları.....	38
Şekil 3.1.12. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Kopolimerlerinin GPC Eğrileri.....	40
Şekil 3.1.13. Makrobaşlatıcı ve P(St-g-i-BoA) Kopolimerlerine ait DSC Eğrileri.....	41
Şekil 3.1.14. Makrobaşlatıcı ve P(St-g-i-BoA) Kopolimerlerine ait TGA Eğrileri.....	41
Şekil 3.1.15. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Graft Kopolimerlerine ait DSC Eğrileri	42
Şekil 3.1.16. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Graft Kopolimerlerine ait TGA Eğrileri.....	43
Şekil 3.1.17. Poli(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilakrilat) Homopolimerinin Blendlerine ait DSC Eğrileri.....	44
Şekil 3.1.18. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilakrilat) Homopolimerinin Blendlerine ait TGA Eğrileri.....	44
Şekil 3.1.19. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	45
Şekil 3.2.1. P(VCl-ko-VİDE%4) Kopolimerinin IR Spektrumu.....	46
Şekil 3.2.2. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısının IR Spektrumu.....	47
Şekil 3.2.3. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat Kopolimerine ait IR spektrumu.....	48
Şekil 3.2.4. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat Kopolimerine ait ¹ H-NMR spektrumu...	49
Şekil 3.2.5. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] Kopolimerine ait IR Spektrumu.....	50
Şekil 3.2.6. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşlatıcısı ve Graft Kopolimerlere ait GPC Eğrileri	51
Şekil 3.2.7. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşlatıcısı ve Graft Kopolimerlerin DSC Eğrileri.....	52

Şekil 3.2.8. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşlatıcısı ve Graft Kopolimerlerin TGA Eğrileri.....	53
Şekil 3.2.9. Polimerlerin Kapasitans Değerlerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	54
Şekil 3.2.10. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	54
Şekil 3.2.11. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının Frekansla Değişim Grafiği.....	55
Şekil 3.2.12. Polimerlerin IZI Değerlerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	55
Şekil 3.2.13. Polimerlerin In σ Değerlerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	56
Şekil 3.2.14. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin (ϵ') Sıcaklıkla Değişim Grafikleri.....	57
Şekil 3.2.15. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının (ϵ'') Sıcaklıkla Değişim Grafikleri.....	59
Şekil 3.2.16. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin (ϵ') Belirli Frekanslarda Sıcaklıkla Değişim Grafikleri.....	60
Şekil 3.2.17. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının (ϵ'') Belirli Frekanslarda Sıcaklıkla Değişim Grafikleri.....	61
Şekil 3.3.1. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısının IR Spektrumu.....	62
Şekil 3.3.2. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.....	63
Şekil 3.3.3. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumu.....	64
Şekil 3.3.4. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumu.....	65
Şekil 3.3.5. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.....	66
Şekil 3.3.6. Polimerlerin GPC Eğrileri.....	67
Şekil 3.3.7. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin DSC Eğrileri.....	68
Şekil 3.3.8. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin TGA Eğrileri.....	68
Şekil 3.3.9. 350°C'ye Isıtılan Polimerlerin IR Spektrumları.....	70
Şekil 3.3.10. 350°C'ye Isıtılan Polimerlerin GPC Eğrileri.....	70
Şekil 3.3.11. Polimerlerin Kapasitans (Cp) Değerlerinin Frekansla (f) Değişim Grafiği.....	71
Şekil 3.3.12. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin (ϵ') Frekansla (f) Değişim Grafiği.....	72
Şekil 3.3.13. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının (ϵ'') Frekansla (f) Değişim Grafiği.....	72
Şekil 4.1. Zamanın Bir Fonksiyonu Olarak Mn yada Mw/ Mn Değerlerini Gösteren Grafik.....	74
Şekil 4.2. Kısmen Isıtılan Polimerlerin IR Spektrumları.....	76

TABLULARIN LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1.1. P(St-ko-KMS%5) Kopolimerinin IR Spektrum Değerlendirmesi.....	28
Tablo 3.1.2. P(St-ko-KMS%5) Kopolimerinin ¹ H-NMR Spektrum Değerlendirmesi.....	29
Tablo 3.1.3. P(St-ko-DEAS%5) Kopolimerinin IR Spektrum Değerlendirmesi.....	30
Tablo 3.1.4. P(St-ko-DEAS%5) Kopolimerinin ¹ H-NMR Spektrum Değerlendirmesi.....	31
Tablo 3.1.5. P(St-ko- D-İ-BBS %5) Makrobaşılatıcısının IR Spektrum Değerlendirmesi.....	32
Tablo 3.1.6. P(St-ko- D-İ-BBS %5) Makrobaşılatıcısının ¹ H-NMR Spektrum Değerlendirmesi	33
Tablo 3.1.7. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Kopolimerinin IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	34
Tablo 3.1.8. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Graft Kopolimerlerinin ¹ H-NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	35
Tablo 3.1.9. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerinin IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	35
Tablo 3.1.10. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerinin ¹ H-NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	38
Tablo 3.1.11. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşılatıcısı ile Poli(izobornilmetakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	39
Tablo 3.1.12. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Kopolimerlerinin GPC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	39
Tablo 3.1.13. Makrobaşılatıcı ve P(St-g-i-BoA) Kopolimerlerine ait DSC ve TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	40
Tablo 3.1.14. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Graft Kopolimerlerine ait TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	42
Tablo 3.1.15. Makrobaşılatıcı ve Blendlerin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	43
Tablo 3.2.1. Poli(VCl-ko-VİDE%4) Kopolimerinin IR spektrumunun Değerlendirilmesi.....	46
Tablo3.2.2. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşılatıcısının IR Spektrumunun Değerlendirilmesi..	47
Tablo 3.2.3. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat Kopolimerine ait IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	48
Tablo 3.2.4. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat Kopolimerine ait ¹ H-NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	49
Tablo3.2.5. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] Kopolimerine ait IR Spektrumunun	

Değerlendirilmesi.....	50
Tablo 3.2.6. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşılatıcısı ve Graft Kopolimerlere ait GPC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	52
Tablo 3.2.7. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşılatıcısı ve Graft Kopolimerlerin DSC ve TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	53
Tablo 3.3.1. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşılatıcısının IR Spektrumunun Değerlendirilmesi..	62
Tablo 3.3.2. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşılatıcısının ¹ H-NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	63
Tablo 3.3.3. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumunun Değerlendirmesi.....	64
Tablo 3.3.4. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumunun Değerlendirmesi.....	65
Tablo 3.3.5. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin ¹ H-NMR Spektrumunun Değerlendirmesi.....	66
Tablo 3.3.6. Polimerlerin GPC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	67
Tablo 3.3.7. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	69
Tablo 3.3.8. 350°C'ye Isıtılan Polimerlerin GPC Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	71
Tablo 4.1. Polimerlerin 1 KHz Frekansta Ölçülen Dielektrik Sabiti Değerleri.....	77

ŞEMALARIN LİSTESİ

Sayfa No

Şema 1.1. ATRP 'nin Mekanizması.....	2
Şema 2.3.1. Poli(stiren-ko-klormetilstiren%5) Kopolimeri.....	18
Şema 2.3.2. P(St-ko-DEAS%5) Sentezi.....	18
Şema 2.3.3. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı.....	19
Şema 2.3.4. P[p(st-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Graft Kopolimeri.....	20
Şema 2.3.5. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA] Sentezi.....	20
Şema 2.4.1. P(VCl-co-VİDE%4) Sentezi.....	21
Şema2.4.2. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşlatıcısının Sentezi.....	22
Şema 2.4.3. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-PMMA] Graft Kopolimerinin Sentezi.....	22
Şema2.4.4. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-PSt] Graft Kopolimerinin Sentezi.....	23
Şema 2.5.1. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısının Sentezi.....	25
Şema 2.5.2. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-BoMA] Graft Kopolimerinin Sentezi.....	26
Şema 2.5.3. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin Sentezi.....	27

1. GİRİŞ

Kimyanın en önemli alanlarından biri polimer kimyasıdır. Polimer kimyasındaki ilk çalışmalar 19. yy. da başlamıştır. İlk kez 1839 yılında Goodyear kauçuğu kükürtle vulkanize ederek eboniti elde etmiştir. 1926 yılında Staudinger selüloz ve proteinlerin makromolekül olduğunu ileri sürmüş ve polistireni sentezlemiştir [1]. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlar da üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır [2].

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. Polimer zincirindeki her bir monomer birimi “mer” olarak adlandırılır. Bir polimer zincirindeki mer sayısı en az iki en çok sonsuz olabilir.

1.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu değişik monomerler için en uygun prosestir [3]. Çünkü hemen bütün olefinik monomerler radikalik yolla homopolimerler veya kopolimerler oluşturabilirler. Ayrıca radikal polimerizasyon saf monomer içinde, sulu süspansiyonda, emülsiyonda, dispersiyonda ve başka ortamlarda yapılabilir. Fakat başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları polimerizasyon boyunca mümkündür. Bu tür reaksiyonlarda molekül ağırlığı ve polidispersitenin kontrolü zordur. Bu nedenle son yıllarda kontrollü radikal polimerizasyonu 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 [4,6]. Birçok akademik ve endüstriyel araştırma anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonu tekniklerini yaşayan polimerizasyon türleri olarak tanımlamıştır. Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon (CRP) metotlarının geliştirilmesi polimer kimyasının uzun zamandır devam eden amacıdır. Çünkü radikal prosesler fonksiyonel gruplar, karışımlar ve endüstriyel metotla üretilen polimerler için daha uygundur [7]. Son on yılda hızla geliştirilen yeni birkaç CRP metodu tanımlandı [8,9]. Bütün bu metotların temeli yavaş büyüyen serbest radikallerle cansız türler arasındaki dinamik dengeye dayanır. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunda (ATRP) ve Dejeneratif

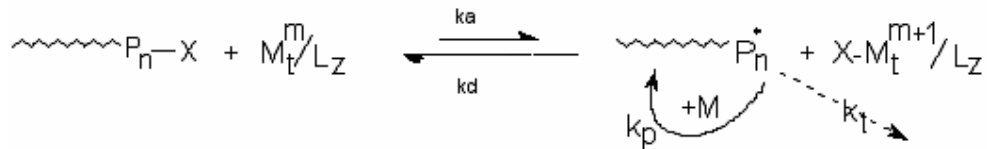
Transferde (DT) cansız türler alkil halojenürler, Tersinir Zincir Transfer Polimerizasyonunda (RAFT) tiyoesterler, Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonda (NMP) aminlerdir.

1.1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Son yıllarda geliştirilen kontrollü/yaşayan polimerizasyon (CRP) metodlarından biride 1995 yılında Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından tanımlanan bir alkil halojenür (RX) ,Bakır(I) halojenür (CuX), 2,2'-bipiridin ve türevlerinin varlığında gerçekleştirilen atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) metodudur [10,12].

Atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP de) RX gibi bir alkil halojenür başlatıcı, $M_t^m/Ligant$ sistemleri ise katalizör olarak kullanılır.Burada kullanılan geçiş metali radikalik yolla yükseltgenme özelliğine sahiptir. Burada M_t^m/L şeklindeki kompleks RX başlatıcısından homolitik olarak ayrılan $X \cdot$ radikalini transfer eder ve geçiş metalinin bir elektronluk oksidasyonu sağlanarak M_t^{m+1}/L şekline dönüşür. Böylece oluşan $R \cdot$ radikal başlatıcısı ortama ilave edilen monomere katılır ve $R-M \cdot$ radikali oluşur. Bu radikale birkaç monomer birimi bağlandıktan sonra kompleksteki geçiş metali indirgenerek $X \cdot$ halojen atomunun $R-M \cdot$ radikale geri transferi sağlanır. Reaksiyonun bu bölümüne deaktivasyon basamağı denir. Deaktive olmuş türler katalizöre $X \cdot$ radikalini vererek aktive olmuş türler ($P_n \cdot$) haline tekrar dönüşür (aktivasyon basamağı). Aktive olmuş türler yine birkaç monomer birimi kattıktan sonra deaktive olabilirler. Ortamda bulunan $X \cdot$ halojen radikalinin kompleks ile büyüyen polimer zinciri arasındaki transferi ortamda monomer tükenene kadar devam eder. Başarılı bir ATRP de sonlanma çok az, başlama basamağı ve deaktivasyon çok hızlıdır. Ayrıca bütün zincirler yaklaşık eşzamanlı büyür.

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun (ATRP nin) mekanizması Şema 1.1. de verilmiştir.



Atom transfer radikal polimerizasyon(ATRP)(M=monomer)
 $[M_t = \text{metal}, m = \text{metalin yükü}, L = \text{ligant}, z = \text{ligantın sayısı}]$
 k_a : aktivasyon basamağı hız sabiti , k_d : deaktivasyon basamağı hız sabiti

Şema 1.1. ATRP 'nin Mekanizması

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak gelişigüzel (random), blok [13], aşı (graft) [14], yıldız (star) [15] gibi çeşitli bileşimli ve topolojik yapıli kopolimerler hazırlanmıştır. Bu kopolimerlerin yapıları değişik tekniklerle belirlenmiştir.

1.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanik İncelemesi

1.1.2.1. Bileşimler

Çok bileşenli bir sistem olarak ATRP de; bir monomer, transfer edilebilir halojene sahip olan bir başlatıcı ve katalizör olarak geçiş metal kompleksi kullanılmaktadır. Başarılı bir ATRP için sıcaklık, zaman ve çözücü gibi faktörlerde uygun olmalıdır.

1.1.2.2. Monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyonu metoduyla stiren ve türevleri , akrilatlar, metakrilatlar, akrilamid ve akrilonitril gibi geniş bir monomer kitlesi polimerleştirilmiştir [16,17].

Benzer katalizör kullanılarak benzer şartlar altında her monomer için aktif ve ölü türler arasında o monomere özgü bir atom transfer denge sabiti vardır. Birleşme veya orantısız sonlanma sonucu oluşan yan zincir reaksiyonlarının olmadığı bir ATRP de , atom transfer denge sabitinin büyüklüğü ($k = k_a/k_d$) polimerizasyon hızını belirler. Eğer denge sabiti çok küçük ise ATRP ya çok yavaş gerçekleşir yada gerçekleşmez. Tersine eğer denge sabiti çok büyük olursa yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı sonlanma çok fazla olur. Bu durum geçiş metal kompleksinin yüksek oksidasyon durumunun deaktive edilerek dengenin ölü türlere doğru değişmesi ile başarılıdır [18]. ATRP de monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve deaktivasyon hızı polimerizasyon hızının ayarlanmasını sağlar.

1.1.2.3. Başlatıcılar

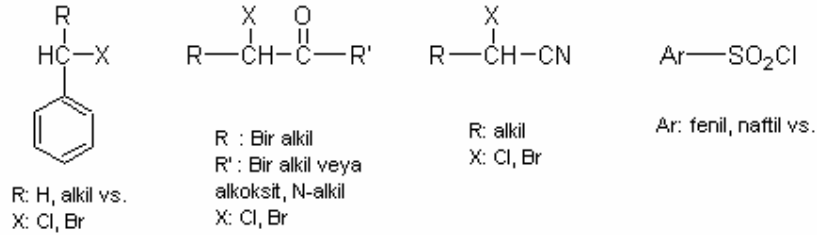
ATRPde başlatıcının ana görevi büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir.Eğer başlama hızlı ve transfer ve sonlanma reaksiyonları az ise büyüyen zincirlerin sayısı sabit ve başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna eşittir. Teorik molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP) yaşayan bir polimerizasyonda başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak artar.

$$DP = [M_0] / [Başlatıcı] \times \text{Dönüşüm}$$

ATRP de RX gibi bir alkil halojenür başlatıcı olarak kullanılır. Polimerizasyon hızı başlatıcının konsantrasyonuna bağlı olarak 1. dereceden çıkar. İyi tanımlanmış bir polimerde molekül ağırlığı dağılımının birbirine yakın olması alkil halojenürdeki halojen atomunun büyüyen zincirler ile geçiş metali arasındaki hızlı ve seçici transferine bağlıdır.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda X halojen grubunun klor veya brom olması halinde polimerde molekül ağırlığı kontrolünün en iyi olduğu görülmüştür. İyot akrilatların bakır esaslı ATRP’inde iyi sonuçlar vermiştir [19]. Flor ise C-F bağının kuvvetli olmasından dolayı homolitik olarak ayrılması zor olduğundan kullanılmamaktadır. Tiyosiyanat ve tiyosemikarbatlardaki pösedo halojenler , akrilat ve stirenin polimerizasyonunda başarıyla kullanılmıştır[19,21].

İyi bir başlatıcı ile hızlı ve kantitatif bir başlatma mümkündür. ATRP başlatıcılarını halojenlenmiş alkanlar (CCl₄ ve CHCl₃ gibi), benzilik halojenürler, α-halokarbonil bileşikleri, α-halonitriller ve sülfonil klorürler olarak gruplandırmak mümkündür[22]. Bunların genel yapıları şu şekildedir.



ATRP ile elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları olduğu için bu polimerler birer makrobaşlatıcı olarak da kullanılabilirler. Böyle makrobaşlatıcılar yeni blok/graft kopolimerler oluşturmak için ATRP ile zincir uzatmada başarıyla kullanılabilirler [23].

1.1.2.4. Katalizörler

ATRP de belki de en önemli bileşen katalizördür. ATRP de aktif ve ölü türler arasındaki atom transfer dengesinin sağlanması için ATRP nin anahtar noktasını oluşturur. Atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılan katalizörlerin görevlerini şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Hızlı ve kantitatif başlatıcı temin eder.
2. Alkil halojenür ve geçiş metali arasında ölü türlerin oluşması yönünde denge kurar. Bu denge durumunda büyüyen ölü polimer zincirleri oluşur ve radikal konsantrasyonu düşer. Polimerizasyon boyunca radikallerin sonlanması böylece minimuma iner.

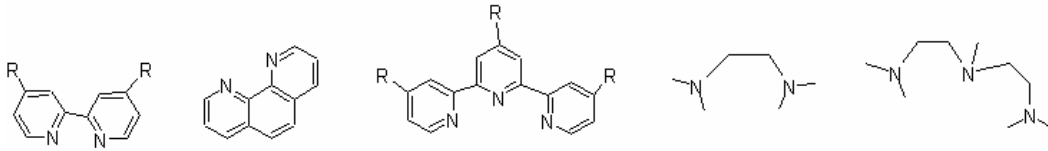
3. Halojen transferi ile aktif radikallerin hızla deaktivasyonunu sağlar. Bu bütün polimer zincirlerinin yaklaşık aynı büyüklükte olmasına ve polidispersitenin dar olmasına neden olur.
4. Deaktivasyondan daha yavaş aktif hale geçen ölü polimer zincirlerinin polimerizasyon hızlarının orta büyüklükte olmasını sağlar.
5. β - konumundaki hidrojenin ve redüksiyon/oksidasyon radikallerinin yan reaksiyonlarını engeller.

Bir geçiş metal katalizörünün yukarıda sayılan görevleri yerine getirebilmesi için gerekli olan birkaç husus vardır.

1. Metal merkezi bir elektron tarafından ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
2. Metal merkezinin halojene doğru ilgisi olmalıdır.
3. Koordinasyon küresi oksidasyon sonucunda bir halojen bulundurabilecek kadar geniş olmalıdır.
4. Ligand, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır.

ATRP katalizöründe geçiş metali olarak Cu, Ru, Ni, Fe, Rh, Cr ve Mo gibi en az iki oksidasyon basamağına sahip metaller kullanılır[24]. Burada kullanılacak geçiş metalinin halojen radikali olarak yükseltgenbilmesi ve halojen radikalini vererek indirgenbilmesi gerekir.

Bakır esaslı ATRP de ligand olarak çift dişli bir ligand olan bipyridin (bpy) yaygın olarak kullanılmaktadır[25]. Böyle bir katalizör sistemi kullanıldığında polimerde heterojenlik indisinin düşük olduğu görülmüştür. Geçiş metallerinin türlerine göre kullanılan ligantlarda bazı farklılıklar vardır. Geçiş metali olarak CuX kullanıldığında en uygun ligantlar genellikle 1,4 konumunda en az iki amin azotu bulunduran bileşikler olduğu görülmektedir. Bu tür bileşiklerin genel yapılarına bazı örnekler (bipyridin ve türevlerine ait) aşağıdaki gibidir:



Diğer geçiş metalleri için daha çok fosfor esaslı ligantlar kullanılmaktadır [26].

1.1.2.5. Çözücüler

ATRP de kütle, çözelti ve emülsiyon/süspansiyon polimerizasyonu gibi polimerizasyon prosesleri uygulanabilir. Genellikle farklı monomerler için benzen, toluen, anisol, dimetilformamid, etilenkarbonat, alkol, su, karbondioksit gibi çözücüler kullanılmaktadır. Özellikle elde edilen polimer kendi monomerinde çözünmüyorsa çözücü gereklidir. Çözücü seçiminde dikkat edilecek bazı noktalar vardır. Çözücünün zincir transfer sabiti küçük olmalıdır. Ayrıca çözücü ile katalizör sistem arasındaki etkileşimler dikkate alınmalıdır. Çözücü tarafından katalizörün zehirlenmesi [27] ve daha çok polar çözücülerde görülen polistiril halojenürlerden HX eliminasyonu gibi çözücü tarafından desteklenen yan reaksiyonlar [28] en aza indirilmelidir.

1.1.2.6. Sıcaklık ve Zaman

Atom transfer radikal polimerizasyonunda sıcaklığın yükselmesiyle radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Yüksek sıcaklıklarda radikal çoğalma aktivasyon enerjisinin radikal sonlanma aktivasyon enerjisinden büyük olması sonucunda polimerizasyonun kontrolü zorlaşır. Ayrıca polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da artış gözlenir[28,29]. Genellikle yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artar. Ancak sıcaklık artışıyla katalizörün bozunması durumu da ortaya çıkabilir[30,31]. Bu nedenlerden dolayı polimerizasyon için optimum sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

1.1.2.7. Molekül Ağırlığı

Geleneksel yaşayan polimerizasyon olarak da adlandırılan anyonik polimerizasyon benzer şekilde iyi kontrol edilmiş bir ATRP ile elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlığı tükenen monomer ve başlatıcının oranı ile belirlenir ve düşük bir molekül ağırlığı dağılımı gözlenir. Yapısı iyi tanımlanmış ve molekül ağırlığı 1000 den 150 000 e kadar değişen polimerler başarıyla sentezlenmiştir. Bununla birlikte ATRP de sonlanma ve diğer yan reaksiyonlar olsa da polimerin molekül ağırlığının dikkat çekici miktarda büyük olması hedeflenir [28].

1.1.2.8. Molekül Ağırlığı Dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı veya polidispersiti (M_w/M_n) polimerin zincir uzunluğu dağılımına bağlıdır. İyi kontrol edilmiş bir polimerizasyonda M_w/M_n oranı genellikle 1.10'dan daha düşüktür. ATRP de polidispersiti şu eşitlikle tanımlanır:

$$M_w/M_n = 1 + [([RX]_0 \cdot k_p) / (k_d \cdot [D])] \cdot (2 / p - 1)$$

$[RX]_0$ = Başlatıcının konsantrasyonu

$[D]$ = Deaktivatörün konsantrasyonu

k_p = Çoğalma hız sabiti

k_d = Deaktivasyon hız sabiti

p = Monomer dönüşümü

Aynı monomer için büyüyen polimer zincirini daha hızlı deaktive eden bir katalizör kullanılırsa düşük polidispersiteye sahip polimerler elde edilebilir. Ya da deaktivatörün konsantrasyonu artırılarak yavaş polimerizasyon hızında da polidispersiti düşmektedir. Örneğin bakır merkezli ATRP de az miktarda bakır (II) halojenür ilavesiyle polimerizasyon hızı düşeceğinden polimerizasyon daha iyi kontrol edilebilir [32].

ATRP de deaktivatörün konsantrasyonu polimerizasyon başlangıcında aniden artar ve daha sonra yavaşça yükselir. Polimerizasyon başlangıcında az miktarda bakır (II) halojenür ilavesiyle sonlanmış zincirlerin sayısı azaltılabilir. Böylece atom transfer dengesi kontrol edilebilir. Ancak bu ilave sonucunda polimerizasyon daha hızlı gerçekleşeceğinden polidispersiti artar.

1.2. Aşı Kopolimerler

Aşı kopolimerler polimerik materyallerin değerli bir sınıfını temsil ederler. Onların potansiyel uygulama alanları etki-tepki plastikleri, termoplastik elastomerler, yüzey değiştiriciler ve polimerik emülsifiyerlerdir[33-38]. Aşı kopolimerler polimer ana zincirine bir yada daha fazla yan zincirin kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan ve dalların ana zincirde genellikle rastgele dağıldığı bir yapıdadırlar. Aşı kopolimerler blok kopolimerlerin tüm özelliklerini sağlarlar ve sentezlenmeleri daha kolaydır. Bununla birlikte kopolimerin dallanmış yapısı erime viskozitesinin azalmasına sebep olur. Bu polimer materyallerin prosesi için çok büyük avantaj sağlar. Eruhimovich in teorisine göre [39] aşı kopolimerler triblok kopolimerlerden daha iyi faz ayrılması gösterir.

Bilindiği gibi özellikleri kontrol edilebilen kopolimer ve makromolekül yapılarının sentezi ve tasarlanması polimer kimyası için devam eden bir konudur[40,41]. Son çalışmalar doğrusal olmayan aş kopolimerler, dendrimerler, çok dallanmış polimer türevleri ve yıldız polimerler üzerinde odaklanmıştır[42,44]. Teorik model ile karşılaştırmak ve özelliklerinin polimer yapısına etkisini çalışmak için iyi tanımlanmış materyaller kullanmak gereklidir. Bununla birlikte özel yapılarıyla iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi ile ilişkilendirmek şimdiye kadar güç olduğundan özellikler üzerinde zincir yapısının etkisi hakkında çok az bilgi vardır[44]. Önceki çalışmalarda [45,46] ATRP ve katyonik halka açılması kopolimerizasyonunun (CROP) kombinasyonu ile star kopolimerler, tri blok kopolimerler gibi iyi tanımlanmış çeşitli türde PTHF/St kopolimerleri hazırlanmıştır.

Aş kopolimerler genellikle aşağıda verilen üç yolla hazırlanabilirler:

1. Metod: Bu teknikte polimer ana zincirinde az yada çok aktif yerler ikinci monomerin polimerizasyonunu aş polimer şeklinde gerçekleştirir.
2. Metod: Polimer ana zincirinde rastgele yada düzenli dağılmış olan –OH gibi reaktif bir grup ile polimer sonundaki –COOH gibi fonksiyonel bir grubun bağlanma reaksiyonu ile gerçekleştirilebilir.
3. Metod: Vinil monomerleri ile makromerlerin kopolimerizasyonu ile gerçekleştirilebilir.

Üçüncü metot iyi tanımlanmış aş kopolimerlerin hazırlanması için en etkin metot olarak dikkate alınır[47]. Burada kontrol kelimesi iki dallanmış nokta arasındaki zincir uzunluğu kadar zincir dalı ve polimer ana zincirinin molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı kontrolünü içerir. Graft kopolimerler için başlangıçta geliştirilen sentetik metotlar daha çok kötü tanımlanmış polimerlerin oluşumunu gösterir. Bu teknikler geleneksel serbest radikal polimerizasyon merkezlidir.

Son zamanlarda sülfür bileşikleri[48], nitroksiller[49], organometal kompleksleri [50], halojenler [51] gibi tersinir blok araçları kullanılarak kontrollü/yaşayan polimerizasyon geliştirildi. Bunlar yeni yapı ve düşük polidispersiteli iyi tanımlanmış polimerlerin sentezine imkan sağlar. Bu tekniklerden birçoğu iyi tanımlanmış aş kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılabilir[52]. Bu metotlar arasında geçiş metal kompleksiyle katalizlenen ATRP [51] iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi için çok yönlü bir deneme alanıdır.

1.3. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.3.1. Isısal geçişler

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

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

1.3.1.1. 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, örnekdeki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

1.3.1.2. Termogravimetrik Metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın veya 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.

1.3.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotda, 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.

1.4. 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 izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, ϵ (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 frekandan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır .

1.5. Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu Hakkında Literatür Bilgisi

Xiao-song Wang ve ekibi atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yoluyla etilen-propilen-dien (EPDM) terpolimeri ana zinciri üzerinde polimetilmetakrilatın (PMMA) aşılmasını çalışmışlardır. Öncelikle EPDM, N-bromsüksinimid (NBS) ile bromlanarak EPDM-Br elde edilmiştir. Daha sonra EPDM-Br makrobaşlatıcı olarak kullanılmış 90 °C de CuBr/bpy kompleks katalizörlüğünde ATRP metoduyla MMA'nın polimerizasyonu ile EPDM-g-MMA sentezlenmiştir. Maksimum graflaşma 90 °C de 20 saatte EPDM-Br : CuBr : bpy oranları 1 : 0.8 : 2.4 şeklinde olduğu zaman gerçekleşmiştir. Elde edilen kopolimer IR ve ¹H-NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir[53].

Guo Yan-Ming ve arkadaşları yan zincir olarak politetrafluran (PTHF) içeren aşı kopolimer stirenin (St) atom transfer radikal kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. GPC ve ¹H-NMR ile PTHF kopolimeri ve makromeri karakterize edilmiştir. Kopolimerin molekül ağırlığında düzgün sonuçlar elde edilmiş, molekül ağırlığı dağılımının dar olduğu görülmüştür. Bu da kopolimerizasyonun kontrol edilebildiğini desteklemektedir[54].

Garcia ve arkadaşları, iskeletini etilen-vinilasetat (EVA) kopolimeri, yan dallarının ise poli(metil metakrilat)'ın oluşturduğu aşı kopolimerleri ATRP yöntemiyle hazırlamışlardır. Makrobaşlatıcı, 2-klorpropionilklorürle kısmen hidrolizlenmiş EVA'nın esterleşme reaksiyonuyla hazırlanmıştır. Makro başlatıcının yanısıra CuCl ve bipyridin varlığında 80°C'de çözücü olarak sadece toluen ve toluen- γ -butirilakton karışımı üzerinde çalışılmış aşılama etkinliği karışımda %12, saf toluende ise %6 olarak bulunmuştur. Ayrıca saf toluende poli(metil metakrilat)'ın heterojenlik indisi 1.2 olarak tespit edilmiştir[55].

Dawa Shen ve Yong Huang tarafından yapılan çalışmada, selüloz diasetat (CDA) ve metilmetakrilatın (MMA) aşı kopolimeri ATRP ile hazırlanmıştır. ATRP de başlatıcı etkisi olduğu bilinen izobütirilbromür grubu elde etmek için selülozdiasetatta bulunan -OH grupları α -bromizobütirilbromür ile reaksiyona sokularak daha sonra fonksiyonel CDA, MMA'nın ATRP sinde makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Polimerizasyon 70°C de PMDETA/CuBr/1,4-dioksanın olduğu sistemde gerçekleştirilmiştir. Kopolimer GPC ve ¹H-NMR ile karakterize edilmiştir. Makrobaşlatıcının molekül ağırlığının çok az arttığı ve polidispersitenin düşük olduğu görülmüştür[56].

Guanjun Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ϵ -kaprolakton, α -bromo- ϵ -kaprolakton, 3-klorobenzoikasit kullanılarak Baeyer-Villiger reaksiyonu ile α -bromsikloheksanondan sentezlenmiştir. ϵ -kaprolakton monomeri ile başlatıcı olarak Alüminyumizopropoksit kullanılarak halka açılması kopolimerizasyonu sonucunda poli(ϵ -kaprolakton-ko- α -brom- ϵ -kaprolakton) kopolimeri sentezlenmiştir. Bu kopolimer

poli{(ε -kaprolakton)-g-polistiren} sentezi için stirenin kontrollü ATRP sinde makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Bütün kopolimer bileşimlerde kopolimerin molekül ağırlığının stirenin dönüşümü ile arttığı görülmüştür[57].

Zhongyu Li ve ekibi tarafından ana zincirde poli(etilenoksit) ve aşırı zinciri olarak poli(metilmetakrilat) içeren iyi tanımlanmış aşırı kopolimer ATRP ve katyonik polimerizasyonun kombinasyonu ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. İlk olarak etilvinileter tarafından glisidol korunarak, daha sonra elde edilen 2,3-epoksipropil-1-etoksietileter(EPEE) difenilmetilpotasyum ve trietilenglisol karışımının başlatmasıyla etilenoksitle (EO) polimerize edildi ve iyi tanımlanmış poli(EPEE-co-EO) elde edilmiştir. Asidik şartlarda koruma kaldırılarak daha sonra tekrar kazanılan kopolimer poli(EO-c-Gly) deki askıda olan hidroksil grupları 2-bromizobutirilbromür ile esterleştirilmiş ve ATRP de makrobaşlatıcı olarak kullanılacak olan kopolimer elde edilmiştir. Bu başlatıcı metakrilat monomerinin graflaştırılmasında kullanılmıştır. Ürünler H-NMR, MALDI-TOF-MS, FT-IR, and SEC teknikleri ile ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. Polimer çözeltisinde grafl kopolimerin molekül ağırlığı dağılımının düşük($M_w/M_n=1,2$) ve $\ln(M_0)/(M)$ nin zamana karşı değişiminin lineer olması MA nin polimerizasyonunun kontrollü olduğunu göstermektedir[58].

Jiang Lu ve arkadaşları yaşayan katyonik polimerizasyonun ATRP ye dönüşümünden β -pinen ve stirenin blok ve aşırı kopolimerlerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yaşayan poli(β -pinen) birkaç birim stiren ile 1-phenylethyl chloride/TiCl₄/Ti(OiPr)₄/nBu₄NCl başlatıcı sistemi ile hazırlandı. Poli(β -p)-St-Cl), CuCl ve bpy ile birleşerek stirenin ATRP sinde kullanıldı ve β -pinen ve Stirenin blok kopolimeri elde edildi. Diğer taraftan ter-alkilklorür başlı poli β -pinen , β -pinenin yaşayan katyonik polimerizasyonu ile elde edildi. Bromlanmış poli β -pinen N-bromsüksinimid (NBS) kullanılarak poli β -pinenin kantitatif bromlanmasıyla elde edildi. Elde edilen ürün stiren ve β -pinenin ATRP yoluyla aşırı kopolimerinin hazırlanmasında kullanıldı. Elde edilen grafl kopolimerlerin molekül ağırlığının monomer dönüşümüyle arttığı görüldü [59].

Huayi Li ve ekibinin yaptığı çalışmada allildimetilsilan (ADMS) ile propilenin kopolimerizasyonu MgCl₂ destekli geleneksel Ziegler-Natta katalizörü ile gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesinde ADMS nin konsantrasyonunun etkisi ve kopolimer özellikleri araştırıldı. Elde edilen PP-co-ADMS kopolimerinden PP-Si-Cl eldesi için benzen içinde SOCl₂ ile riflaks edildi. Klorlanan polimer CuCl/PMDETA katalizörlüğünde metilmetakrilat (MMA)nın ATRP sini başlatmada kullanıldı ve ürün olarak PP-g-MMA elde edildi. Elde edilen ürün H-NMR, ¹³C-NMR, DSC ve GPC ile karakterize edildi [60].

H. Bülbül Sönmez ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada poliakrilamit bakır merkezli ATRP metoduyla çapraz bağlı polistiren boncukları üzerindeki N-klor-sülfonamid gruplarından

graftlaştırıldı. Yüzeyle bir poliakrilamid ile bir polimer boncuğunun hazırlanması 4 basamakta gerçekleştirildi. Başlangıçta 210–420 mm partikül büyüklüğünde %10 oranında divinilbenzen içeren stiren-divinilbenzen kopolimer boncukları ClSO_3H ile klorosülfonize edildi. Daha sonra propilamin ile ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$) ile sülfamidasyona uğratıldı. Sulu hipoklorür ile N-klorlama yapıldı. CuBr –tetramethylethylenediamine (1:2) kompleksi ile sulu akrilamid çözeltisi kullanılarak graftlaşma gerçekleştirildi. Sonuçta %84 oranında akrilamid ile graftlaşan polimer reçinesinin civayı absorplama etkisi olduğu gösterildi, ppm düzeyindeki çözeltilerde Hg(II) nin kaldırılmasında kullanılabilir. Cd(II) , Fe(III) , Zn(II) ve Pb(II) gibi ortak metallere karışmadığı ortaya çıktı. Sorbe edilen civa amid gruplarının hidrolizi olmaksızın sıcak asetik asit ile tekrar etkileştirilmesiyle geri kazanılabildiği görüldü [61].

Jiang ve arkadaşları, anisol ya da sikloheksanon içinde CuCl / 2,2'-bipiridin katalizöründe p-(klormetil)stiren (CMS) ile N-sikloheksilmaleimid (NCMI)'in ATRP yoluyla hiper dallanmış kopolimerlerini elde etmişlerdir. Kopolimerlerin sentezinde sıcaklığın, çözücünün, katalizör konsantrasyonunun ve monomer oranının etkisi araştırılmıştır. Monomer reaktivite oranları $r_{\text{NCMI}} = 0.107$ ve $r_{\text{CMS}} = 0.136$ olarak hesaplanırken kopolimerdeki NCMI miktarının artması hiper dallanmış kopolimerin camsı geçiş sıcaklığını artırması, NCMI'nin, kopolimere termal kararlılık kazandırdığı sonucunu ortaya çıkarmıştır[62].

Matyjaszewski ve grubu, poli(etilen-g-stiren) ve poli(etilen-g-metil metakrilat) aşırı kopolimerlerini ATRP yardımıyla hazırlamışlardır. Ticari olarak mevcut olan poli(etilen-co-glisidil metakrilat) kopolimeri, klorasetik ve 2-bromizobutirik asitle reaksiyonu sonucu ATRP için makro başlatıcılara dönüştürüldü. Üç fonksiyonlu poliolefinler, stiren ve metil metakrilatın ATRP'nu başlatmak için kullanıldı. Her iki durumda da aşırı kopolimerlerindeki vinil monomerlerinin bileşimi reaksiyon süresiyle orantılı olarak arttığı görüldü. Hem makrobaşlatıcılar hem de aşırı kopolimerlerin yapıları $^1\text{H-NMR}$ ve DSC ile aydınlatılmıştır[63].

Zhu ve arkadaşları FeCl_2 / izoftalik asit kataliz sistemi ile N,N-dimetil formamid (DMF) çözücüsü kullanılarak polietersülfon'un metil metakrilatla ve bütül akrilatla ATRP yardımıyla aşırı kopolimerlerini hazırlamışlardır. Graftlaşma iki aşamada başarılmıştır. İlk aşamada aromatik polietersülfon'un klorometilasyonu yapılmış, ikinci aşamada ise, DMF'de FeCl_2 / izoftalik asit kataliz olarak, klorometillenmiş aromatik polietersülfon makrobaşlatıcı olarak kullanılarak akrilat monomerlerinin ATRP yoluyla aşırı kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Aşırı kopolimerlerinin karakterizasyonu, DSC, IR, ^1H ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile jel geçirgenlik kromatografisi yardımıyla yapılmıştır. Aromatik [poli(etersülfon)-g-poli(metil metakrilat)]'da sadece bir tane camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlenirken, bütül akrilatla yapılan aşırı kopolimerinde iki tane T_g gözlenmiştir[64].

1.6. PVC ile İlgili Literatür Bilgisi

Manuel Hidalgo ve ekibi tarafından 1999 yılında yapılan çalışmada p-mercaptobenzilalkol kullanılarak PVC üzerinde hidroksil gruplarının modifikasyonu gerçekleştirildi. ¹H-NMR ile tiyol grupları ve polimer üzerindeki serbest hidroksil gruplarının sinyallerinden modifikasyonun gerçekleştiği belirlendi. PVC üzerinde –OH oranı arttıkça Tg değerinin azaldığı görüldü [65].

1999 yılında N. Bıca ve arkadaşları tarafından önce PVC nin kimyasal modifikasyonu NaNO₂ 'nin THF/DMSO(1:1) yada DMF/DMSO(1:1) çözeltisi kullanılarak yapıldı. Dönüşüm oranı oda sıcaklığında ve uzun bir reaksiyon süresinde %73'e ulaştı. Modifikasyon sonucunda oluşan doymamış konjüge protonlar ¹H-NMR spektrumunda 5.6-7.5 ppm aralığında, doymuş protonlar ise 1-4.6 ppm arasında sinyal vermişlerdir. NMR analizi sonucunda polimerde klor oranı %12.7 olarak hesaplandı. GPC analizleri hissedilir zincir kırılmaları sonucunda molekül ağırlığının 73000 den 12000'e indiğini göstermiştir [66].

1996 yılında Helmut Reinecke ve ekibi tarafından yapılan çalışmada PVC üzerine p-aminotiyofenolün modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon 60°C'de sikloheksanon çözücüsü içinde azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün ¹H-NMR spektrumundaki 4.5 ppm deki CH-Cl protonlarına ait zayıf sinyal ve 5.2 ppm deki amino grubundaki protonlara ait pik modifikasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. PVC üzerinde modifikasyon derecesi arttıkça polimerin Tg değerinin amino grubunun hidrojen bağı ile zincirler arası etkileşimleri artırması sonucunda arttığı görülmüştür[67].

Yan-Hui Wu ve grubunun yaptığı çalışmada çevreye duyarlı poli(etilen glikol) (PEG), poli(vinil klorür) (PVC) 'ün hızlı bir şekilde HCl eliminasyonunu arttırmak için kullanıldı. Deneysel sonuçlar gösterdi ki 210 °C 'de 1 saatte HCl eliminasyonu derecesi PVC/PEG için % 74.2, sadece PVC için %50.0'dir. Bununla birlikte TGA eğrilerinden saf PVC ye oranla PVC/PEG için HCl eliminasyonunun daha düşük sıcaklıkta başladığı görüldü. Bununda PVC ile PEG arasındaki moleküller arası etkileşimlerden kaynaklandığı belirtildi. [68].

Jin Ah Seo ve arkadaşları tarafından poli(vinil klorür) (PVC) ana zinciri ve poli(stirensülfonik asit) (PSSA) yan zincirleri içeren amfifilik karakterdeki fırça polimerler (PVC-g-PSSA ağırlıkça% 68/32) atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) sentezlendi. Bu graft kopolimer filmi indirgen birim olarak NaBH₄ içeren Ag–Au bimetalik nanopartiküllerinin kalıp haline getirilmesinde kullanıldı. Graft kopolimer içinde Ag-Au bimetalik nanopartiküllerin yeri UV-görünür bölge spektroskopisi. X-ray dağılma (XRD) and transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ile belirlendi. Yüksek çözünürlükteki TEM resminde Ag-Au partiküllerinin iç kabukta küresel şekilde oldukları görüldü [69].

Paik ve arkadaşları PVC'deki klorlardan %1 kadarını klorasetat grubuyla yer değiştirerek ATRP için bir makrobaşlatıcı hazırladılar. CuBr/bpy katalizörlüğünde stiren, metilmetakrilat, metilakrilat ve n-bütülmetakrilatın PVC'ye grafitını gerçekleştirdi ve graft kopolimerin özellikleri verildi. [70].

1.7. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi

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 [71].

2002 yılında F.M. Reicha ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada akroleinin protonuz çözültide yüksek kroslink homopolimer yapıları sentezlendi. Oluşturulan polimer elementel analiz ve IR spektrumu alınarak karakterize edildi. Araştırılan polimerin 114 °C' ye kadar kararlı ve 0.72 eV aktivasyon enerjisine sahip olduğu görüldü. Farklı sıcaklık ve frekanslarda yapılan AC iletkenlik ölçümleri hazırlanan polimerlerin yüksek polarizasyona sahip olduklarını gösterdi [72].

1997 yılında K. P. Singh ve P. N. Gupta tarafından PVA- H_3PO_4 ve PVA- H_2SO_4 kompleks elektrolitlerinin karakteristik relaksasyon özelliklerini belirlemek için bu elektrolitlerden ince bir film tabakası oluşturuldu. Dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve kayıp tanjantı gibi çeşitli dielektrik parametreler 20-160 °C sıcaklık aralığında ve farklı frekanslarda belirlendi. Cole-cole grafiği (ϵ'' ve ϵ') kullanılarak statik dielektrik sabiti ve relaksasyon zamanı oda sıcaklığında hesaplandı. Aktivasyon enerjisinin artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığı görüldü. Dielektrik relaksasyonu değişen sıcaklıkta sabit frakansta incelendiğinde iki tip relaksasyon prosesi görüldü. Bunlar ana zincirdeki dipol hareketler (α -relaksasyon) ile yan zincirdeki dipol hareketler (β -relaksasyon) olarak yorumlandı [73].

Vijayalakshmi Rao ve ekibinin 1999 yılında yaptığı çalışmada selüloz asetat hidrojen ftalat (CAP) ile PMMA farklı bileşimlerindeki blendlerinin dielektrik sabitleri, dielektrik kayıpları ve ac iletkenlikleri 300-430°K sıcaklık ve 50-100 kHz frekans aralığında ölçüldü. Farklı

polimer bileşimlerinde blendlerin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değiştii görüldü. Blendlerde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik kaybı incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığına (T_g) bağlı olarak tek bir pik verdiği görüldü [74].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi Chyo J.L. 180 model
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektroskopisi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50
- Polimerlerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için Quad Tech7600 marka impedans analizör
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 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, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

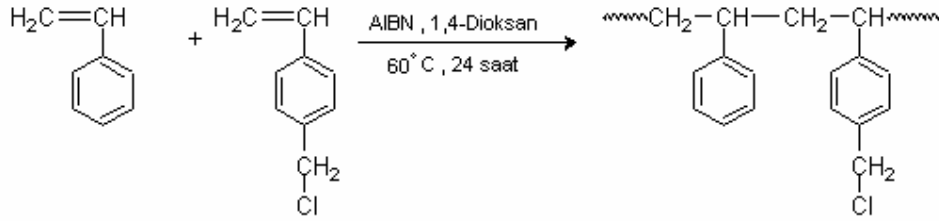
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kurutucular:** Magnezyum sülfat ($MgSO_4$), kalsiyum klorür ($CaCl_2$), metalik sodyum
- **Başlatıcılar:** AIBN
- **Monomerler:** Klormetilstiren, stiren, izobornilakrilat, izobornilmetakrilat, n-bütülmetakrilat, metilmetakrilat, etilmetakrilat
- **Çözücüler:** 1,4-dioksan, hekzan, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamit, dimetilsülfoksit, diklorometan, dietileter ve NMR spektrumları için döterolanmış kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücüler:** Etil alkol, n- hekzan
- **Reaktifler:** dietanolamin, tiyoniklorür, α -bromizobütirilbromür, klorasetilklorür
- **İnert gaz:** Argon gazı

2.3. Poli(stiren-ko-p-bis[2-(2-bromoisobutiroksi)etil]amino metil stiren), P(St-co-D-i-BBS) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilakrilat ve Etilmetakrilatın Graft Kopolimerlerinin Sentezi

2.3.1. Poli(stiren-ko-klormetilstiren%5), p(St-ko-KMS%5) Kopolimerinin Hazırlanması

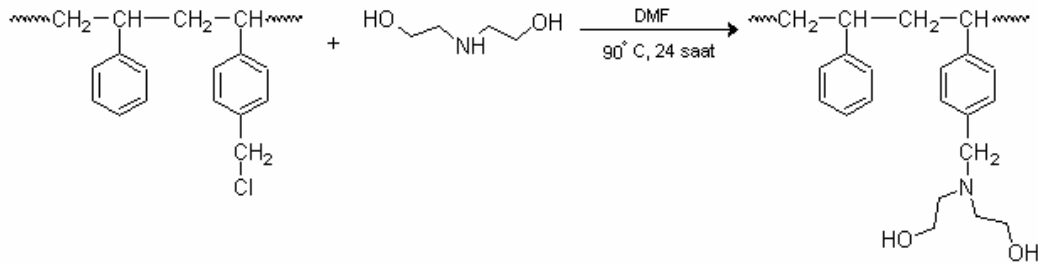
50 ml.lik polimerizasyon tüpüne , klormetilstiren (0.81 g, 5,31 mmol) ve stiren (9.6 g, 91 mmol) monomerleri konuldu. Çözücü olarak 1,4-dioksan (10 ml) , başlatıcı olarak AIBN (0.02 g) kullanıldı. 60 °C’de 24 saat reaksiyon yürütüldü. Elde edilen polimer çözeltisi diklorometanda (15 ml) seyreltildi. Etil alkolde çöktürüldü. Vakum altında 35 °C’de 24 saat kurutuldu. FT-IR, H¹-NMR, DSC ve TGA teknikleri kullanılarak kopolimer karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şema 2.3.1’ de gösterildi.



Şema 2.3.1. p(St-ko-KMS%5) Kopolimeri

2.3.2. Poli(stiren-ko-p-bis(2-dihidroksietil)amino metil stiren), (P(St-ko-DEAS%5) Sentezi

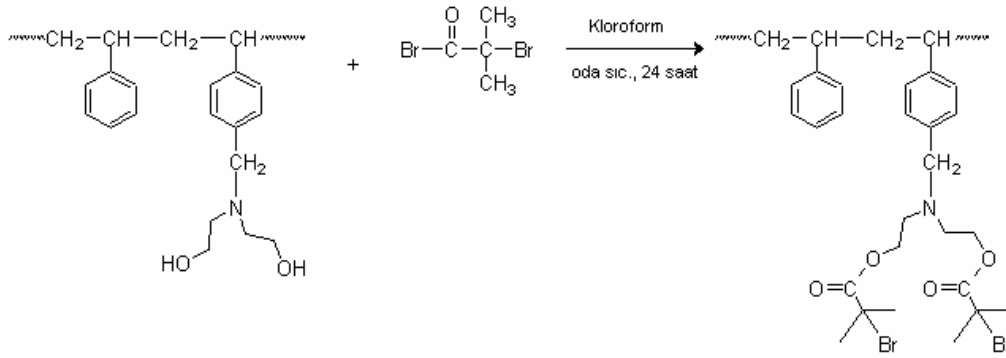
Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 1.043 gram p(St-ko-KMS%5) kopolimeri (0.65 mmol –CH₂Cl birimi içeren) , THF (5 ml) ve DMF(15 ml) ile çözüldü. Üzerine dietanolamin (0,686 g, 6.5 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 80 °C’de 24 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün alkolde çöktürülerek temizlendi, vakum altında 40 °C’de 24 saat kurutuldu. Hazırlanan polimer FT-IR, ¹H-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerin dietanolaminle modifikasyon reaksiyonu Şema 2.3.2’de gösterildi.



Şema 2.3.2. p(St-ko-DEAS%5) Sentezi

2.3.3. Poli{stiren-ko-p-bis[2-(2-bromisobutiroksi)etil]amino metil stiren}, P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısının Sentezi

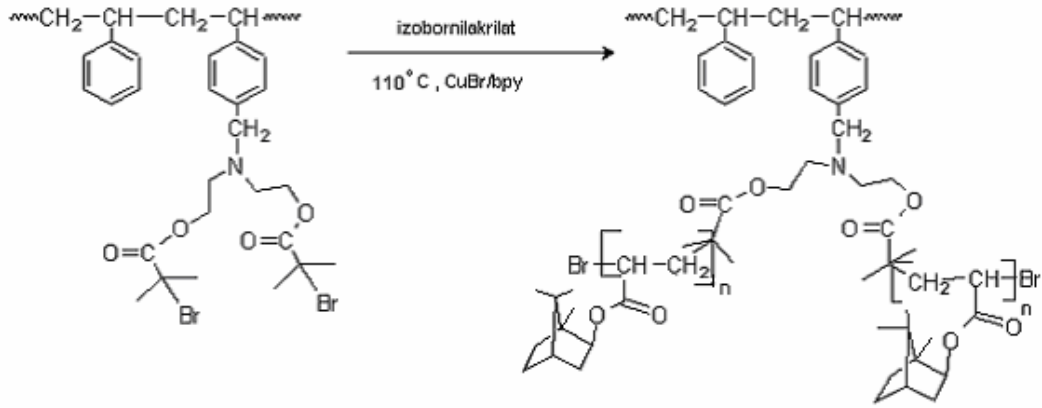
Poli(St-ko-DEAS%5) polimeri (10 g, 11.7 mmol) ve tetrahidrofuran (20 ml) reaksiyon balonuna konuldu. Balona trietilamin (1.21 g, 12 mmol) eklendi ve α -bromizobütirilbromür (2,162 g, 9.4 mmol) (tetrahidrofuranda seyreltilmiş) 5-6 °C sıcaklıkta damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile 15 dakika karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildi. Diğer işlemler bölüm 2.3.2 deki gibidir. Kopolimerin modifikasyon reaksiyonu Şema 2.3.3'de gösterildi.



Şema 2.3.3. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı

2.3.4. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilakrilatın Graft Kopolimerinin, p [(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA], Sentezi

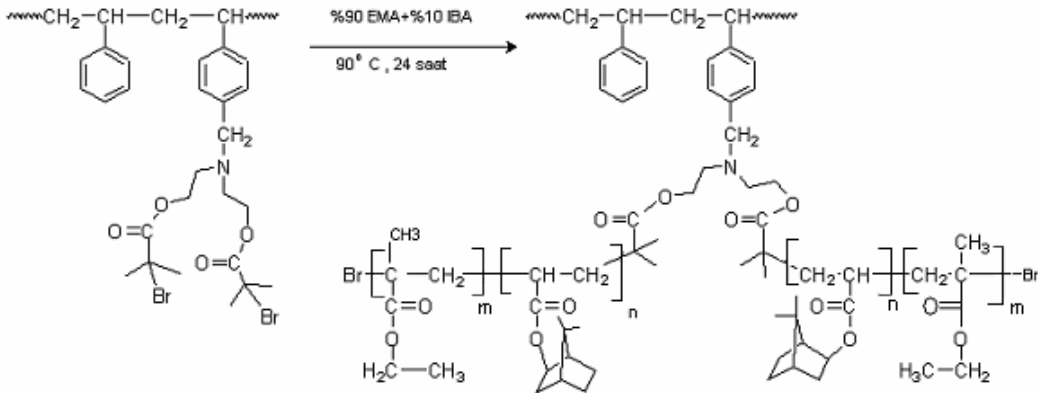
Polimerizasyon tüpünde 2,2¹-bipiridin (0,056 g, 0,364 mmol) ile CuBr (0,026 g, 0,18 mmol), argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine difenileterde (2 ml) çözülmüş p(St-ko-D-i-BBS%5) makrobaşlatıcısı (0,5 g, 0,09 mmol) eklenerek bir süre argon gazından geçirildi. Daha sonra izobornilakrilat monomeri(3,78 g,18 mmol) homojen karışıma ilave edildi. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 110 °C ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Aynı şekilde 3 polimer tüpü daha hazırlandı. Yağ banyosuna bırakılan tüpler sırasıyla 2, 5, 10 ve 20 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimerler kloroformda çözüldü ve asidik etanolde çöktürüldü. Diğer işlemler bölüm 2.3.2 deki gibidir. Polimer FT-IR, H¹-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerizasyon reaksiyonu Şema 2.3.4'de gösterildi.



Şema 2.3.4. P[p(st-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Graft Kopolimeri

2.3.5. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşılatıcısı ile İzobornilakrilat ve Etilmetakrilat Graft Kopolimerinin, p[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)], Sentezi

Polimerizasyon tüpünde 2,2¹-bipiridin (0,056 g, 0,364 mmol) ile CuBr (0,026 g, 0,18 mmol), argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine difenileterde (2 ml) çözülmüş p(St-ko-D-i-BBS%5) makrobaşılatıcısı (0,5 g, 0,09 mmol) eklenerek bir süre argon gazından geçirildi. Aynı şekilde 3 polimer tüpü daha hazırlandı. Daha sonra sırasıyla olarak %10, %30, %50 ve %90 oranında EMA monomeri içeren i-BoA/EMA monomer karışımı tüplere ilave edildi. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 90 °C ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Yağ banyosuna bırakılan tüpler 24 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimerler kloroformda çözüldü ve asidik etanolde çöktürüldü. Diğer işlemler bölüm 2.3.2 deki gibidir. Polimerler FT-IR, H¹-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerizasyon reaksiyonu Şema 2.3.5’de gösterildi.



Şema 2.3.5. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Sentezi

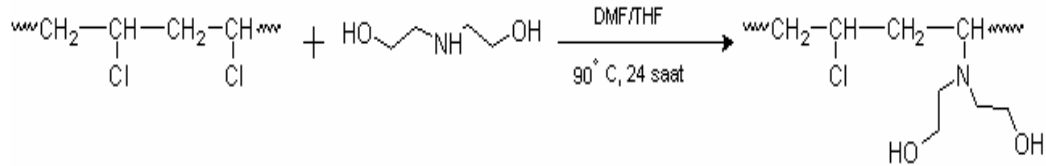
2.3.6. p(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilmetakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin Hazırlanması

Poli(St-ko-D-i-BBS%5) ile poli(izobornilmetakrilat) homopolimeri farklı tüplere toplam ağırlıkları aynı olacak şekilde konulduktan sonra üzerlerine diklorometan ilave edilerek polimerler çözüldü. Çözücüler buharlaştırıldıktan sonra tamamen kurumaları için 40 °C de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Elde edilen blendler FT-IR, DSC ve TGA ile karakterize edildi.

2.4. Poli[vinilklorür-ko-bis(2-bromo-2-metilpropanoato etil) aminovinil]%4], p(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Metilmetakrilat ve Stirenin Graft Kopolimerlerinin Sentezi

2.4.1. Poli[vinilklorür-ko-2,2'-(vinildietanolamin)%4], p(VCl-co-VİDE%4) Sentezi

Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna PVC polimeri (10g, 3,2 mmol) , THF (20 ml) ve DMF (30 ml) konuldu. Üzerine NaHCO₃ (0,27 g, 3,3 mmol) ve dietanolamin (0,34 g, 3,3 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 90 °C'de 24 saat reflaks edildi. Elde edilen ürün alkolde çöktürülerek temizlendi, vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Hazırlanan polimer FT-IR, GPC, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. PVC nin dietanolaminle modifikasyon reaksiyonu Şema 2.4.1.de gösterildi.

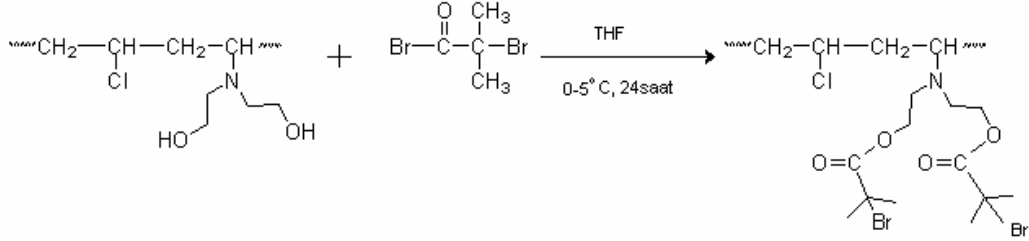


Şema 2.4.1. P(VCl-co-VİDE%4) Sentezi

2.4.2. Poli[vinilklorür-ko-bis(2-bromo-2-metilpropanoato etil) aminovinil]%4], p(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısının Sentezi

P(VCl-co-VİDE%4) polimeri (10 g, 3,13 mmol) ve kuru THF (20 ml) reaksiyon balonuna konuldu. Balona trietilamin (0.63 g, 6,3 mmol) eklendi ve α -bromizobütirilbromür (1,44 g, 6,3 mmol) (THF de seyreltilmiş) 0-5 °C arasında damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Diğer işlemler bölüm 2.4.1 deki

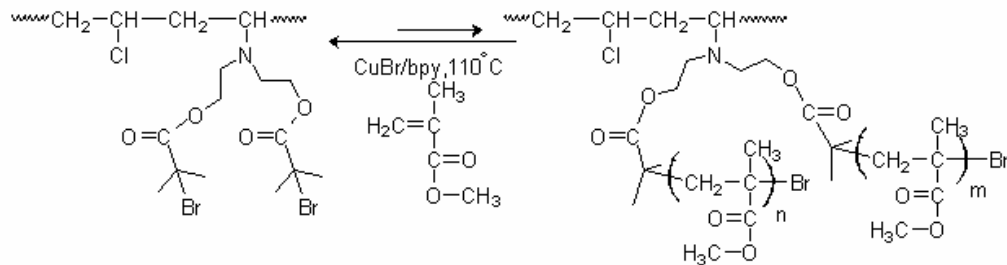
gibidir. Elde edilen kopolimer FT-IR, GPC, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerin modifikasyon reaksiyonu Şema 2.4.2 'de gösterildi.



Şema 2.4.2. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşlatıcısının Sentezi

2.4.3. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Metilmetakrilat (MMA) Monomerinin Graft Kopolimerlerinin Sentezi

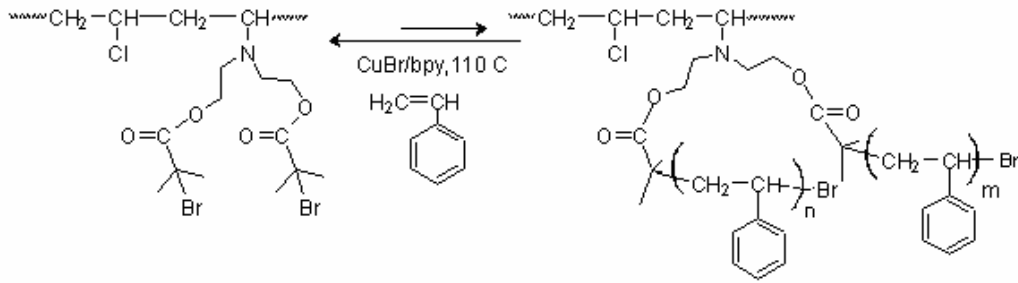
Polimerizasyon tüpünde 2,2'-bipiridin (0,183 g, 1,16 mmol) ile CuBr (0,083 g, 0,58 mmol), argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine kuru THF de (2 ml) çözülmüş p(VCl-ko-BMAV%4) makrobaşlatıcısı (0,5 g, 0,29 mmol) eklenerek bir süre argon gazından geçirildi. Daha sonra metilmetakrilat monomeri(5,8 g, 58 mmol) homojen karışıma ilave edildi. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 110 °C ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Aynı şekilde 1 polimer tüpü daha hazırlandı. Yağ banyosuna bırakılan tüpler sırasıyla 10 ve 20 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimerler kloroformda çözüldü ve asidik etanolde çöktürüldü. Diğer işlemler bölüm 2.4.1 deki gibidir. Polimer FT-IR, H¹-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerizasyon reaksiyonu Şema 2.4.3'de gösterildi.



Şema 2. 4.3. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-PMMA] Graft Kopolimerinin Sentezi

2.4.5. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Stiren (St) Monomerinin Graft Kopolimerlerinin Sentezi

Polimerizasyon t¼p¼nde 2,2'-bipiridin (0,183 g, 1,16 mmol) ile CuBr (0,083 g, 0,58 mmol), argon gazı altında bir s¼re karıştırılarak kompleks kataliz¼r elde edildi. zerine kuru THF de (2 ml) z¼lm¼ř p(VCl-ko-BMAV%4) makrobaşlatıcısı (0,5 g, 0,29 mmol) eklenerek bir s¼re argon gazından geçirildi. Daha sonra stiren monomeri (6,06 g, 58 mmol) homojen karışıma ilave edildi. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağı sıkıca kapatılarak 110 °C ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Aynı şekilde 1 polimer t¼p¼ daha hazırlandı. Yağ banyosuna bırakılan t¼pler sırasıyla 24 ve 48 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimerler THF de öz¼ld¼ ve asidik etanolde ¼kt¼r¼ld¼. Diğer işlemler b¼l¼m 2.4.1 deki gibidir. Polimer FT-IR, GPC, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerizasyon reaksiyonu şema 2.4.4'de g¼sterildi.



şema 2. 4.4. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-PSt] Graft Kopolimerinin Sentezi

2.4.6. Polimerlerin Termal l¼mleri

Sentezlenen b¼t¼n polimerlerin termal bozunma sıcaklıkları TGA eğrilerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C ye kadar ısıtıldı. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) DSC l¼mleri ile belirlendi.

2.4.7. Polimerlerin Dielektrik zelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen b¼t¼n polimerlerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için polimerler disk haline getirildi ve disk kalınlığı l¼ld¼. Disk y¼zeyleeri g¼m¼ř boyası ile boyandı. İmpedans analiz¼rle farklı frekanslarda kapasitans değerleri l¼ld¼ ve polimerlerin dielektrik sabitleri hesaplandı. Frekansa karşılık kapasitans değerleri ve frekansa karşılık dielektrik sabiti değerleri

ayrı ayrı grafiğe geçirildi. Ayrıca PVC, p(VCl-co-VİDE%4), p(VCl-ko-BMAV%4) ve p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-PMMA] 20 saatte hazırlanan grafit kopolimerin sıcaklığa karşı dielektrik özellikleri incelendi.

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

A = Numunenin alanı [m²]

C = Numunenin kapasitansı [F]

d = Numunenin çapı [m]

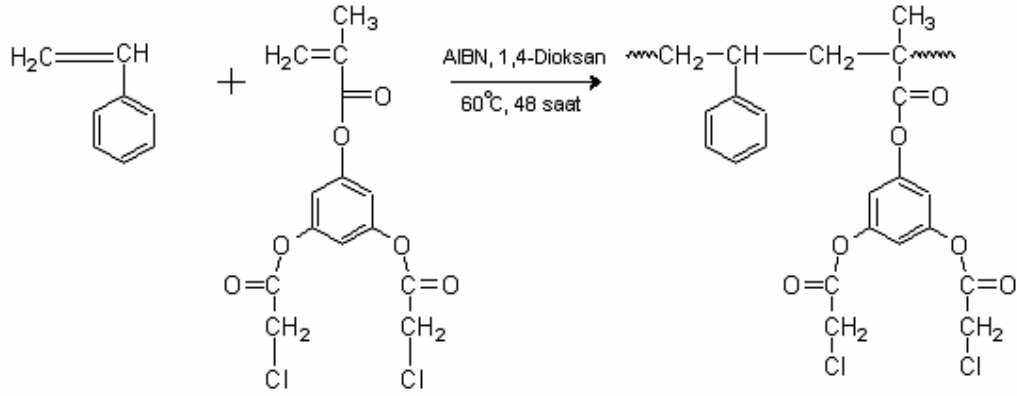
ϵ = Dielektrik sabiti

ϵ_0 = Boşluğun dielektrik sabiti (8.854x10⁻¹² F/m)

2.5. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat]}, P(St-ko-KAFMA %4) Makrobaşılatıcısı ile İzobornilmetakrilat ve n-Bütülmetakrilatın Grafit Kopolimerlerinin Sentezi

2.5.1. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat%4]}, P(St-ko-KAFMA) Makrobaşılatıcısının Sentezi

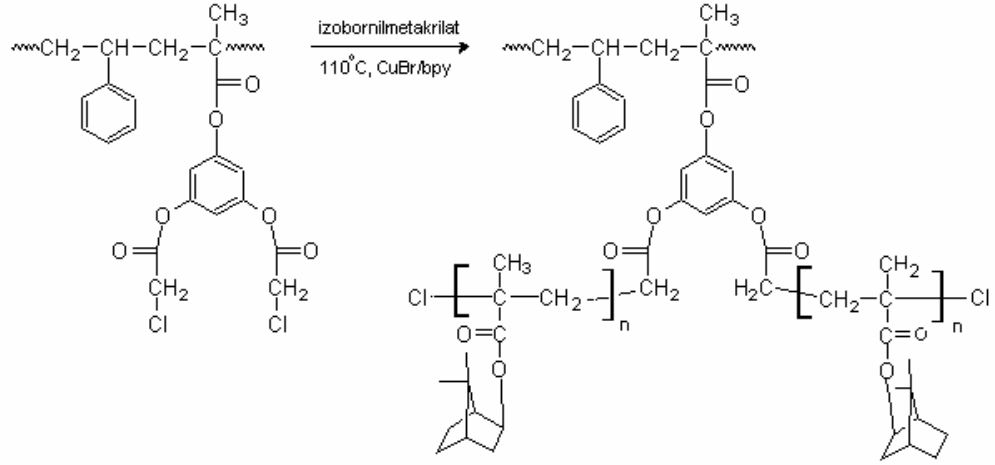
50 ml.lik polimerizasyon tüpüne 3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat (0.12 g, 0,35 mmol) ve stiren (3.46 g, 33.2 mmol) monomerleri konuldu. Çözücü olarak 1,4-dioksan (10 ml) , başlatıcı olarak AIBN (0.02 g) kullanıldı. 60 °C'de 48 saat reaksiyon yürütüldü. Elde edilen polimer çözeltisi diklorometanda (15 ml) çözüldü. Etil alkolde çöktürüldü. Vakum altında 35 °C'de 24 saat kurutuldu. FT-IR, ¹H-NMR, DSC ve TGA teknikleri kullanılarak kopolimer karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şema 2.5.1' de gösterildi.



Şema.2.5.1. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşılatıcısının Sentezi

2.5.2. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat %4]}, P(St-ko-KAFMA %4) Makrobaşılatıcısı ile İzobornilmetakrilatın Graft Kopolimerlerinin Sentezi

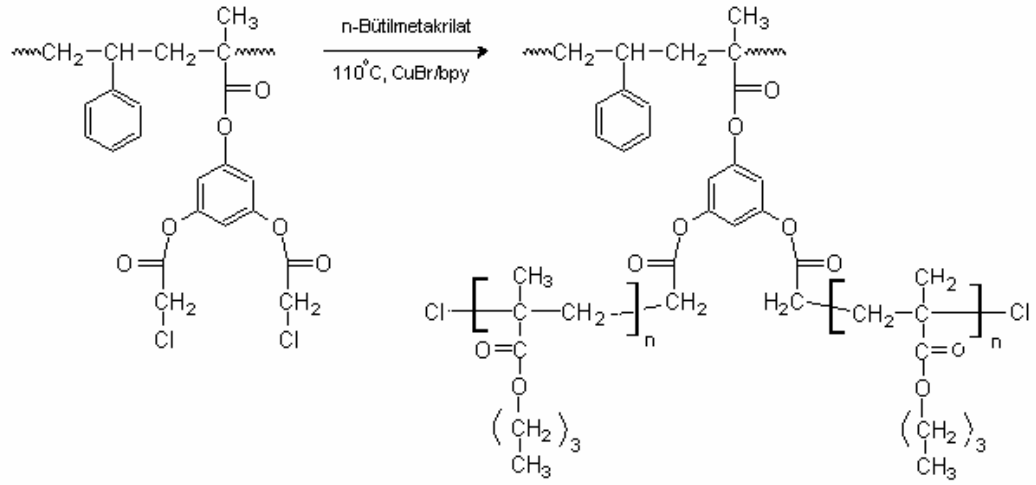
Polimerizasyon tüpünde 2,2'-bipiridin (0,106 g, 0.74 mmol) ile CuBr (0,053 g, 0,37 mmol), argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine difenileter (DPE) de (2 ml) çözülmüş P(St-ko-KAFMA%4) makrobaşılatıcısı (0,5 g, 0,18 mmol) eklenerek bir süre argon gazından geçirildi. Daha sonra izobornilmetakrilat monomeri(7.77 g, 35 mmol) homojen karışma ilave edildi. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 110 °C'ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Aynı şekilde 1 polimer tüpü daha hazırlandı. Yağ banyosuna bırakılan tüpler sırasıyla 24 ve 120 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimerler kloroformda çözüldü ve asidik etanolde çöktürüldü. Diğer işlemler bölüm 2.4.1 deki gibidir. Polimer FT-IR, H¹-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerizasyon reaksiyonu Şema.2.5.2. de gösterildi.



Şema.2..5.2. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerinin Sentezi

2.5.3. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat %4]}, P(St-ko-KAFMA %4) Makrobaşılatıcısı ile n-Bütülmetakrilatın Graft Kopolimerlerinin Sentezi

Polimerizasyon tüpünde 2,2'-bipiridin (0,106 g, 0.74 mmol) ile CuBr (0,053 g, 0,37 mmol), argon gazı altında bir süre karıştırılarak kompleks katalizör elde edildi. Üzerine difenileter (DPE) de (2 ml) çözülmüş P(St-ko-KAFMA%4) makrobaşılatıcısı (0,5 g, 0,18 mmol) eklenerek bir süre argon gazından geçirildi. Daha sonra izobornilmetakrilat monomeri(3.5 g, 15.76 mmol) homojen karışıma ilave edildi. Yaklaşık 15 dakika argon gazı geçirilen karışımın ağzı sıkıca kapatılarak 110 °C'ye ayarlı yağ banyosuna bırakıldı. Aynı şekilde 1 polimer tüpü daha hazırlandı. Yağ banyosuna bırakılan tüpler sırasıyla 24 ve 120 saat sonra çıkarıldı. Elde edilen polimerler kloroformda çözüldü ve asidik etanolde çöktürüldü. Diğer işlemler bölüm 2.4.1 deki gibidir. Polimer FT-IR, H¹-NMR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edildi. Polimerizasyon reaksiyonu Şema.2.5.3. de gösterildi.



Şema.2.5.3. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin Sentezi

2.5.4. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

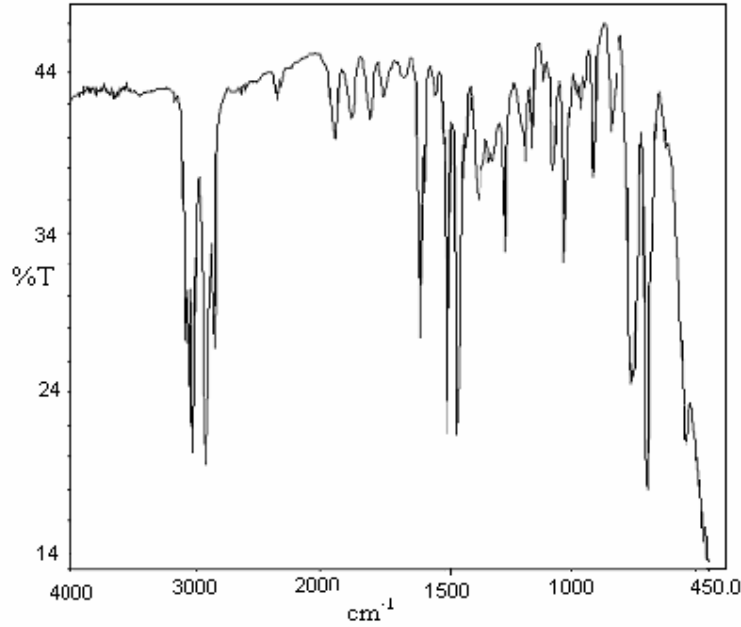
Sentezlenen bütün polimerlerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için bölüm 3.4.7 deki işlemler uygulandı.

3. SONUÇLAR

3.1. Poli(stiren-ko-KMS%5) ile Sentezlenen Graft Kopolimerlerin Karakterizasyonu

3.1.1. P(St-ko-KMS%5)'m Karakterizasyonu

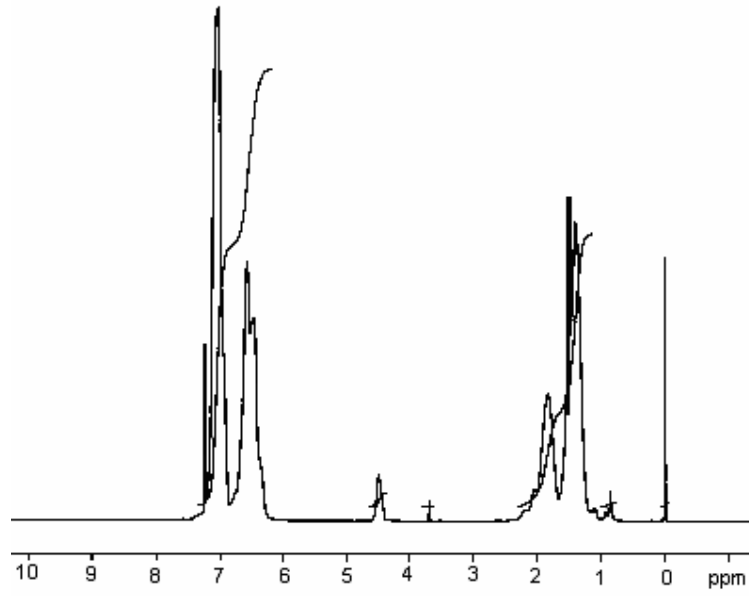
p(St-ko-KMS%5) kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.1.1'de, ¹H-NMR Spektrumu Şekil.3.1.2. de, IR spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.1.1'de , ¹H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi Tablo 3.1.2 ' de verilmiştir.



Şekil 3.1.1. p(St-ko-KMS%5) Kopolimerinin IR spektrumu

Tablo 3.1.1. p(St-ko-KMS%5) Kopolimerinin IR Spektrum Değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi
629	C-Cl gerilmesi



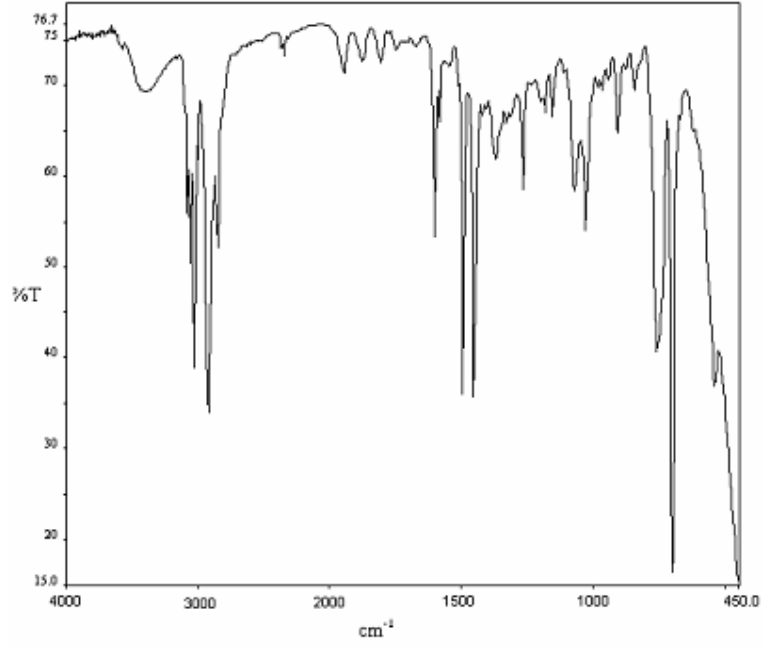
Şekil 3.1.2. p(St-ko-KMS%5) Kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu

Tablo 3.1.2. p(St-ko-KMS%5) Kopolimerinin ¹H-NMR Spektrum Değerlendirmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.2-6.3	Aromatik halka protonları
4.5	-CH ₂ Cl protonları
2.0-1.0	Alifatik protonlar

3.1.2. Poli[stiren-ko-p-bis(2-dihidroksietil)amino metil stiren], (P(St-ko-DEAS%5) Karakterizasyonu

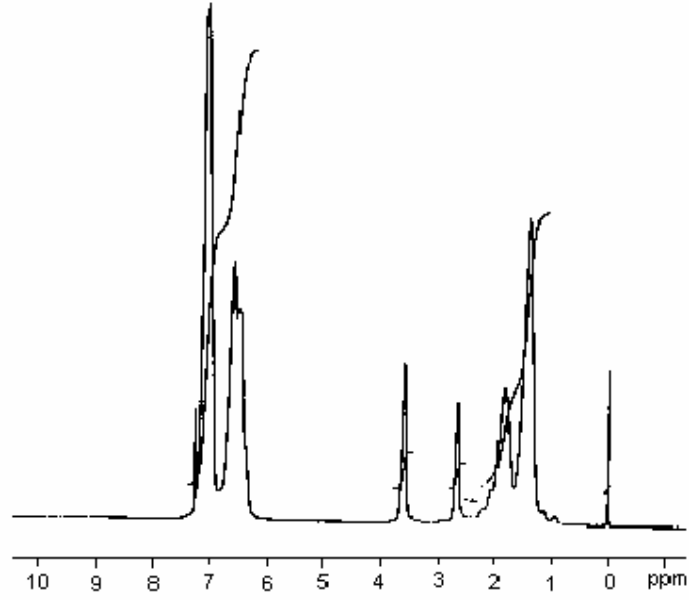
Poli(St-ko-DEAS%5) kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.1.3'de, ¹H-NMR Spektrumu Şekil.3.1.4. de, IR spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.1.3'de , ¹H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi Tablo 3.1.4' de verilmiştir.



Şekil.3.1.3. P(St-ko-DEAS%5) Kopolimerinin IR Spektrumu

Tablo 3.1.3. P(St-ko-DEAS%5) Kopolimerinin IR Spektrum Değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3200-3500	OH gerilmesi
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi



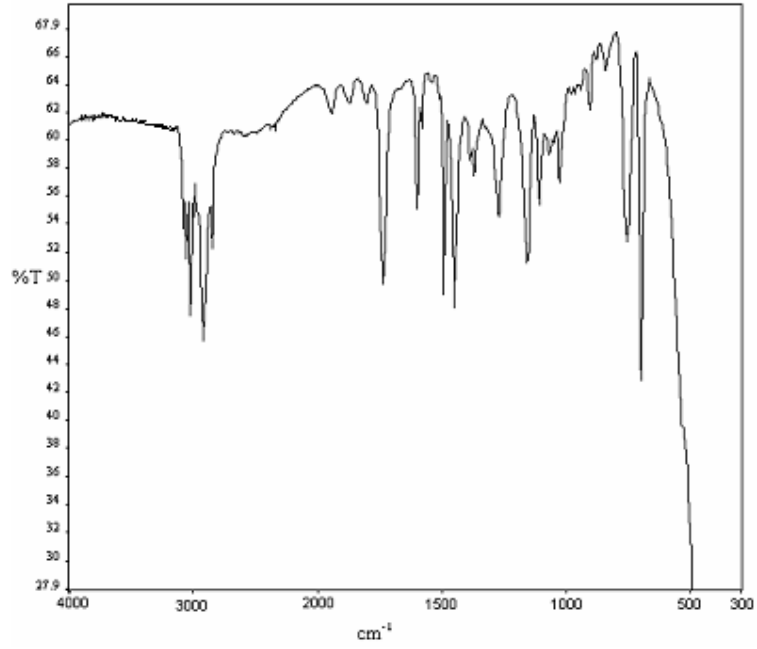
Şekil.3.1.4. P(St-ko-DEAS%5) Kopolimerinin ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.1.4. P(St-ko-DEAS%5) Kopolimerinin ¹H-NMR Spektrum Değerlendirmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.2-6.3	Aromatik halka protonları
3.6	Fenil-CH ₂ -N ve -CH ₂ -O protonları
2.7	Azota bağlı CH ₂ protonları
2.0-1.0	Alifatik protonlar

3.1.3. Poli{stiren-ko-p-bis[2-(2-bromoisobutiroksi)etil]amino metil stiren}, P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu

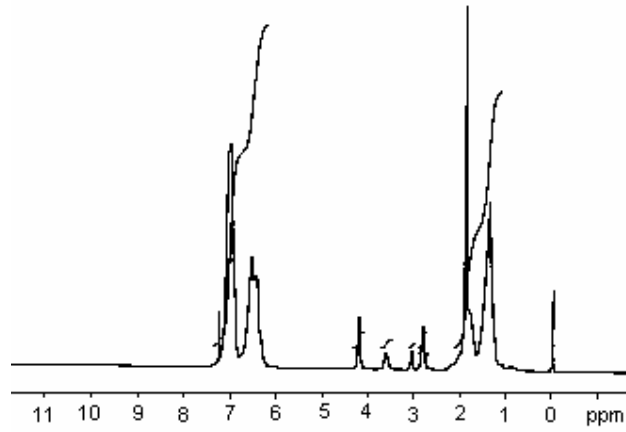
Poli(St-ko-D-i-BBS%5) makrobaşlatıcısının IR spektrumu Şekil 3.1.5'de, ¹H-NMR Spektrumu Şekil.3.1.6. da, IR spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.1.5'de , ¹H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi Tablo 3.1.6' da verilmiştir.



Şekil.3.1.5. P(St-ko-D-İ-BBS%5) IR Spektrumu

Tablo 3.1.5. P(St-ko- D-İ-BBS %5) Makrobaşılatıcısının IR Spektrum Değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1739	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1370-1390	İzobütirilbromürdeki metil grubunun eğilme titreşimi



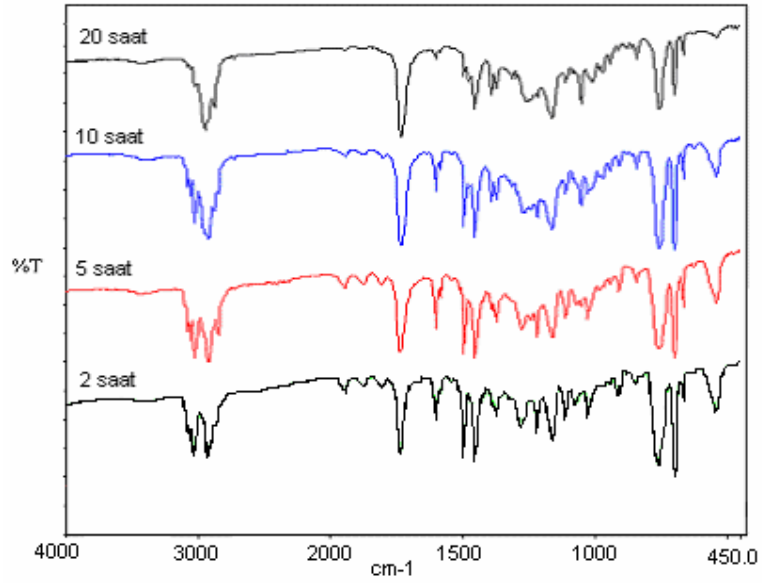
Şekil.3.1.6. P(St-ko-D-İ-BBS%5) ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.1.6. P(St-ko- D-İ-BBS %5) Makrobaşılatıcısının ¹H-NMR Spektrum Değerlendirmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.3-6.2	Aromatik halka protonları
4.2	Ester oksijenine bağlı -CH ₂ protonları
3.6	Fenil-CH ₂ -N protonları
2.8	N-CH ₂ protonları
1.2-2.2	Polimer zincirindeki -CH ₂ ve -CH protonları
1.9	İzobütül grubundaki -CH ₃ protonları

3.1.4. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşılatıcısı ile İzobornilakrilatın Graft Kopolimerinin, p[p(st-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA], Karakterizasyonu

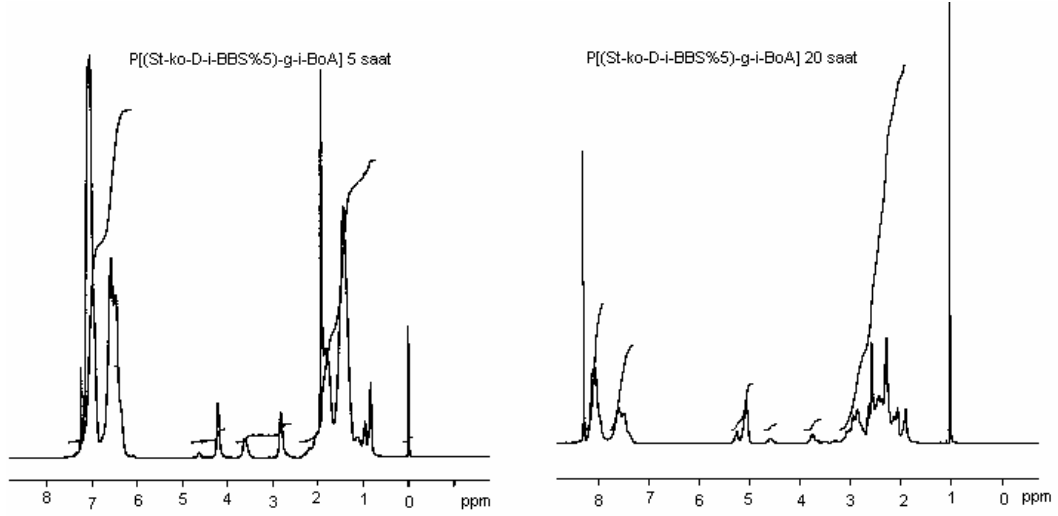
P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] graft kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.1.7’de, ¹H-NMR Spektrumu Şekil.3.1.8. de, IR spektrum değerlendirilmesi Tablo 3.1.7’de , ¹H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi Tablo 3.1.8’ de verilmiştir.



Şekil 3.1.7. p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumu

Tablo 3.1.7. p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Kopolimerinin IR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1729	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1370-1390	Metil grubunun eğilme titreşimi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi



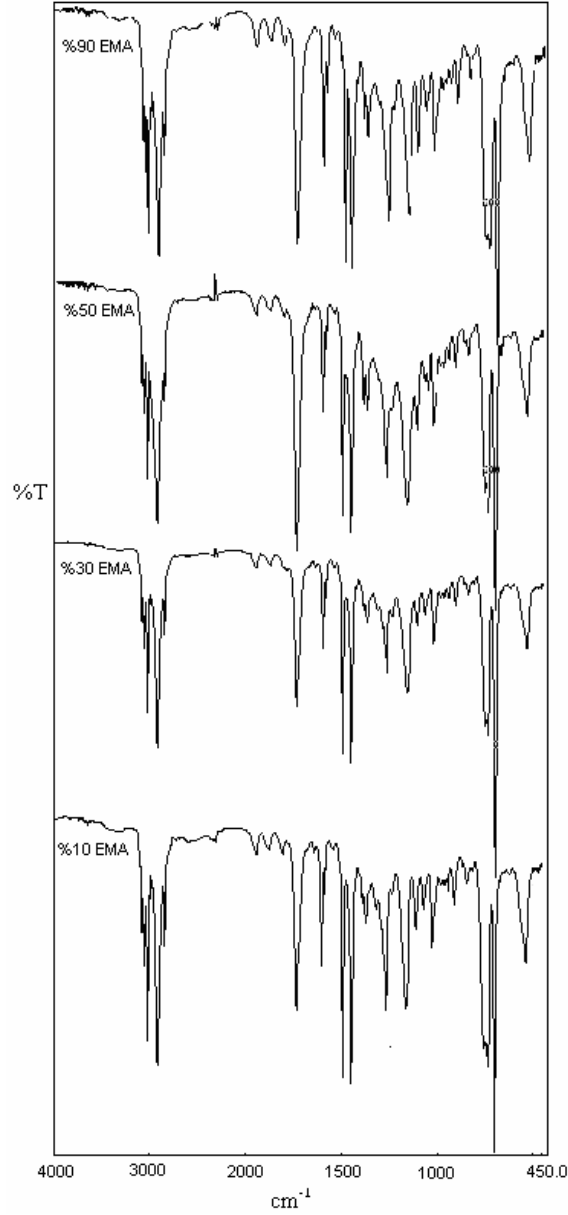
Şekil 3.1.8. p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Graft Kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Tablo 3.1.8. p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Graft Kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumunun Değerlendirilmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.3-6.2	Aromatik halka protonları
4.6	Monomerdeki ester oksijenine bağlı -CH protonları
4.2	Makrobaşlatıcıdaki ester oksijenine bağlı -CH ₂ protonları
3.6	Fenil-CH ₂ -N protonları
2.8	N -CH ₂ protonları
2.2	Graft ana zincirindeki -CH protonları
1.9	Makrobaşlatıcıdaki -C-CH ₃ protonları
1	i-BoA daki -CH ₃ protonları
0.8	i-BoA daki -CH ₃ protonları
1.1-1.8	Makrobaşlatıcı ana zincirindeki -CH ve CH ₂ protonları

3.1.5. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile İzobornilakrilat ve Etilmetakrilat Graft Kopolimerinin, p[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)], Karakterizasyonu

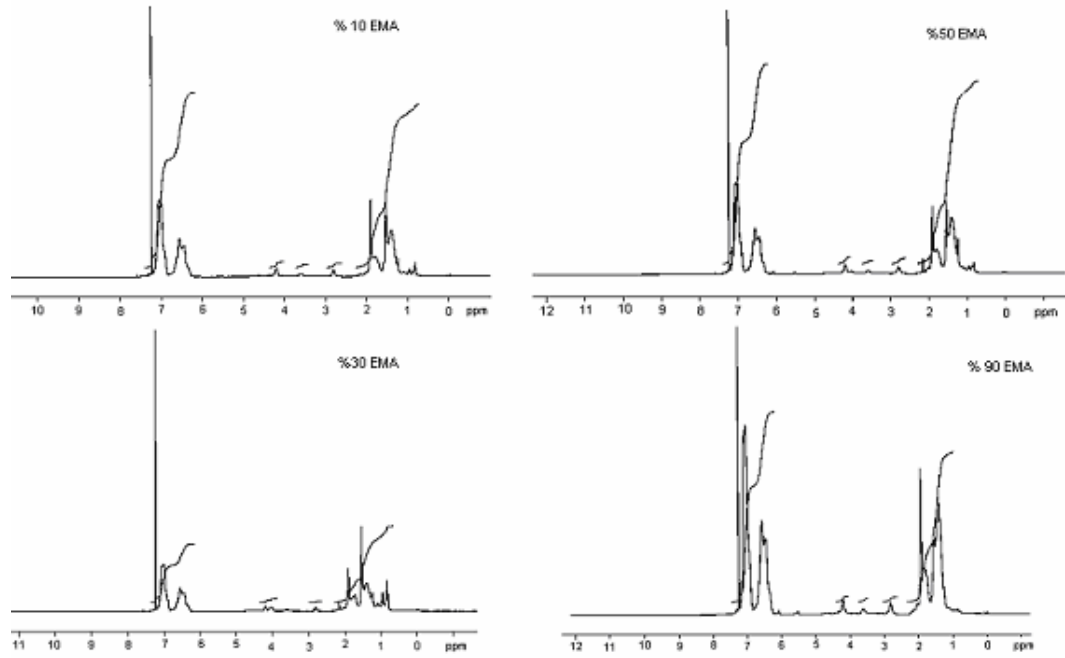
Poli [(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)], graft kopolimerlerinin IR spektrumu Şekil 3.1.9'da, ¹H-NMR Spektrumu Şekil.3.1.10. da, IR spektrum değeriendirilmesi Tablo 3.1.9'da , ¹H-NMR Spektrumu değeriendirilmesi Tablo 3.1.10' da verilmiştir.



Şekil.3.1.9. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerinin IR Spektrumu

Tablo 3.1.9. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerinin IR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1734	i-BoA monomerindeki C=O ester gerilmesi
1722	EMA daki C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1370-1390	Metil grubunun eğilme titreşimi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi



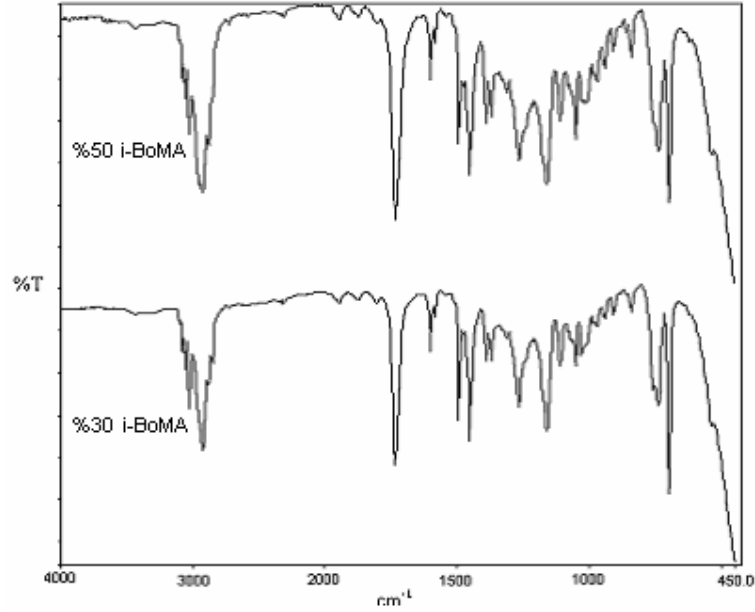
Şekil.3.1.10. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerinin ¹H-NMR Spektrumu

Tablo.3.1.10. P[p(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerinin ¹H-NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.3-6.2	Aromatik halka protonları
4.6	i-BoA daki ester oksijenine bağlı –CH protonları
4.1	EMA daki ester oksijenine bağlı –CH ₂ protonları
3.6	Fenil-CH ₂ -N protonları
2.8	N –CH ₂ protonları
2.2	Graft ana zincirindeki –CH protonları
1.9	Makrobaşılatıcıdaki –C-CH ₃ protonları
0.8	i-BoA daki –CH ₃ protonları
1.1-1.8	Makrobaşılatıcı ana zincirindeki –CH ve CH ₂ protonları

3.1.6. p(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşılatıcısı ile Poli(izobornilmetakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin Karakterizasyonu

P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşılatıcısı ile Poli(izobornilmetakrilat) homopolimerinin blendlerinin IR spektrumları Şekil.3.1.11' de verilmiştir.



Şekil 3.1.11. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşılatıcısı ile Poli(izobornilmetakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin IR Spektrumları

Tablo 3.1.11. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilmetakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

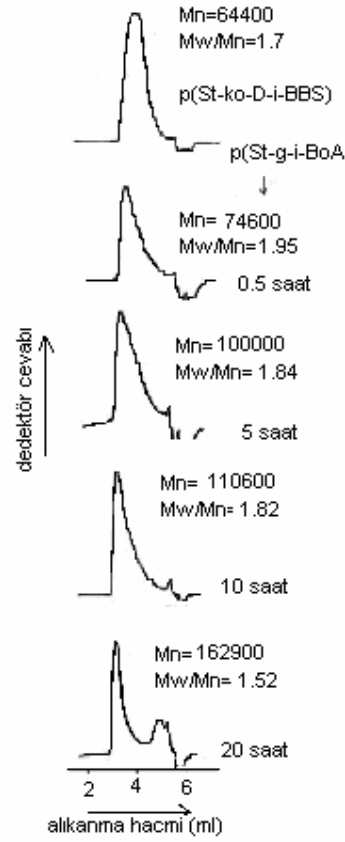
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1734	i-BoMA monomerindeki C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1370-1390	Metil grubunun eğilme titreşimi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

3.1.7. p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Kopolimerlerinin Molekül Ağrlıklarının İncelenmesi

p(St-ko-D-i-BBS%5) makrobaşlatıcısı ve 2,5,10,ve 20 saatte hazırlanan p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-İBA] grafit polimerlerine ait GPC eğrileri Şekil 3.1.12’de , polimerlerin GPC eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.1.12’ de verilmiştir.

Tablo 3.1.12. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Kopolimerlerinin GPC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Polimer	Mn	Mn/Mw
p(St-ko-D-i-BBS%5)	64400	2.15
p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 0,5 saat	74600	1.95
p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 5 saat	100000	1.84
p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 10 saat	110600	1.82
p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 20 saat	162900	1.52



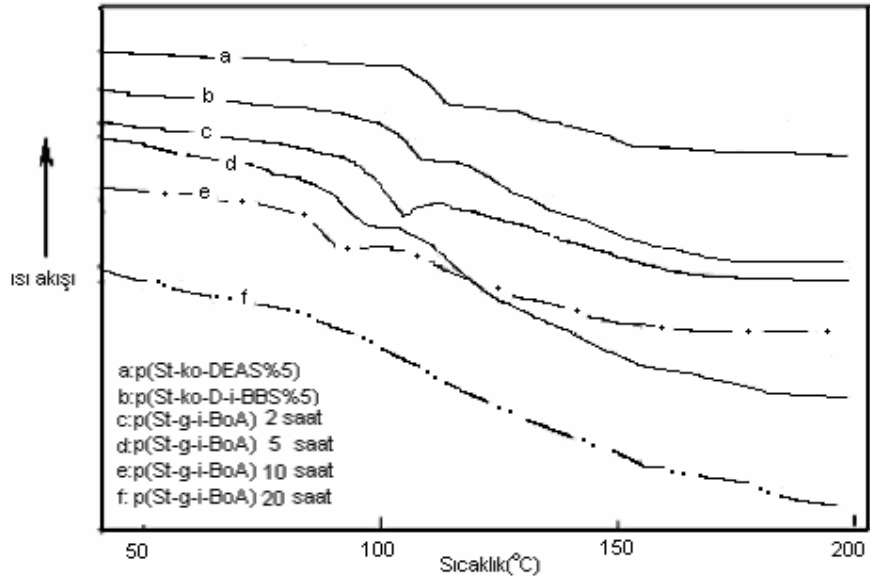
Şekil.3.1.12. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] Kopolimerlerinin GPC Eğrileri

3.1.8. p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-İBA] Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

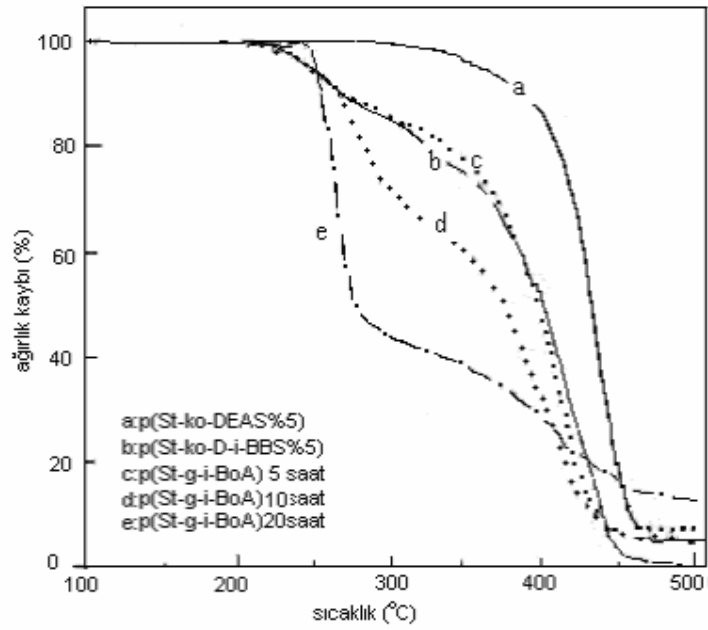
P(St-ko-DEAS%5), p(St-ko-D-i-BBS%5) makrobaşılatıcısı ve 2,5,10,ve 20 saatte hazırlanan p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] graft kopolimerlerine ait DSC eğrileri Şekil 3.1.13' de, TGA eğrileri Şekil 3.1.14'te verilmiştir. Polimerlerin TGA ve DSC eğrilerinin değerlendirilmesine ilişkin veriler Tablo 3.1.13' de verilmiştir.

Tablo 3.1.13. Makrobaşılatıcı ve P(St-g-i-BoA) Kopolimerlerine ait DSC ve TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Polimer	Camsı geçiş sıcaklığı (T _g) (°C)	1. basamağın baş. boz. sic. (°C)	2. basamağın baş. boz. sic. (°C)	%50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C'deki % ağırlık kaybı	500 °C'deki % artık
P(St-ko-DEAS%5)	112	290	-	428	15	5
P(St-ko-D-i-BBS%5)	105	190	350	390	53	0
P(St-ko-i-BoA) 5 saat	93	192	345	390	53	6
P(St-ko-i-BoA) 10 saat	88	200	340	360	70	5
P(St-ko-i-BoA) 20 saat	97	210	360	270	73	12



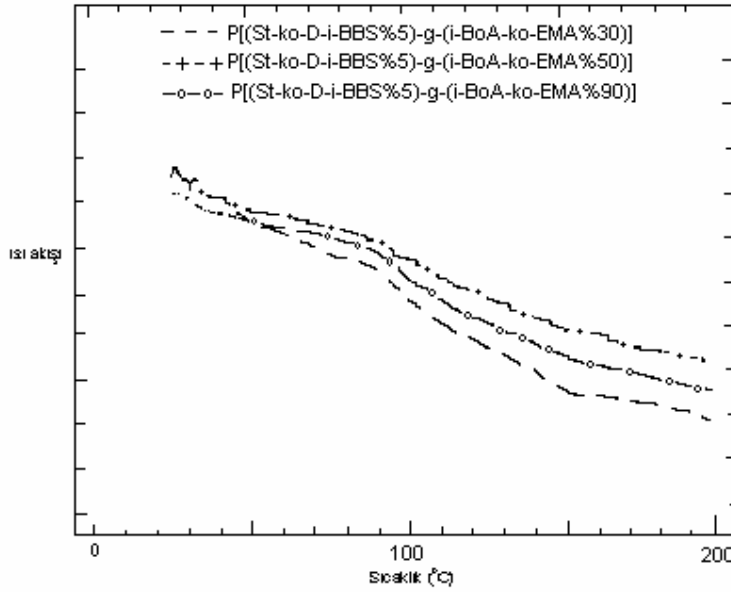
Şekil 3.1.13. Makrobaşlatıcı ve P(St-g-i-BoA) Kopolimerlerine ait DSC Eğrileri



Şekil 3.1.14. Makrobaşlatıcı ve P(St-g-i-BoA) Kopolimerlerine ait TGA Eğrileri

3.1.9. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

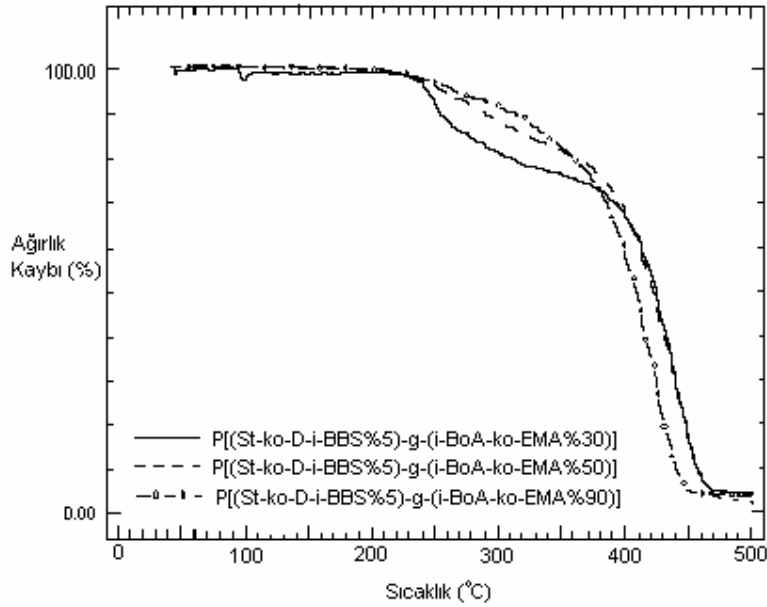
p(St-ko-D-i-BBS%5) makrobaşılatıcısı ile hazırlanan p[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] graft kopolimerlerine ait DSC eğrileri Şekil 3.1.15’ de, TGA eğrileri Şekil 3.1.16’ da verilmiştir. Polimerlerin TGA ve DSC eğrilerinin değerlendirilmesine ilişkin veriler Tablo 3.1.14’ de verilmiştir.



Şekil.3.1.15. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Graft Kopolimerlerine ait DSC Eğrileri

Tablo 3.1.14. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Graft Kopolimerlerine ait TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Polimer	Camsı Geçiş Sıcaklığı Tg (°C)	1. basamağın baş. boz. sic. (°C)		2. basamağın baş. boz. sic. (°C)		% 50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C deki % ağırlık kaybı	500 °C deki % artık
		1.	2.	1.	2.			
P[st-g-(i-BoA-ko-EMA%30)]	98	230	392	422	34	5		
P[st-g-(i-BoA-ko-EMA%50)]	100	230	378	418	36	3		
P[st-g-(i-BoA-ko-EMA%90)]	102	233	300	410	41	5		



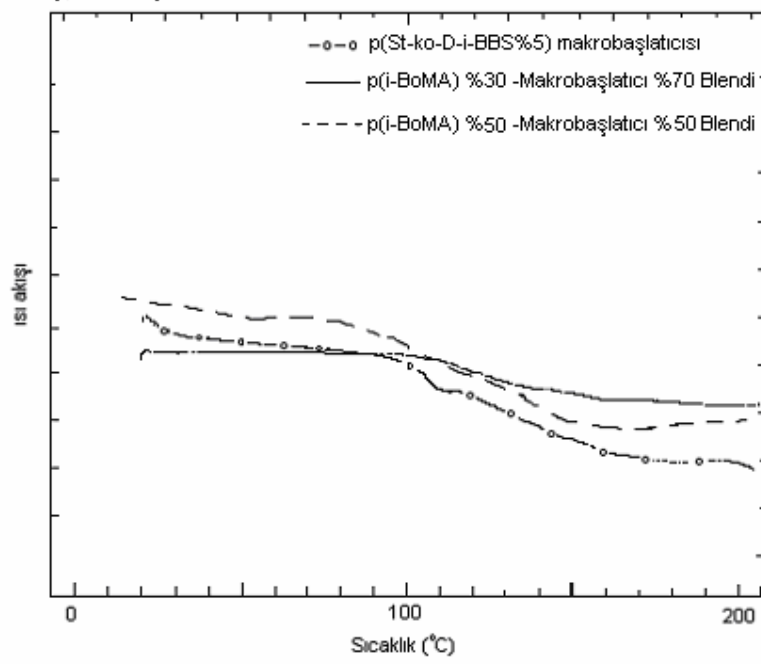
Şekil.3.1.16. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] Graft Kopolimerlerine ait TGA Eğrileri

3.1.10. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşılatıcısı ile Poli(izobornilakrilat) Homopolimerinin Blendlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

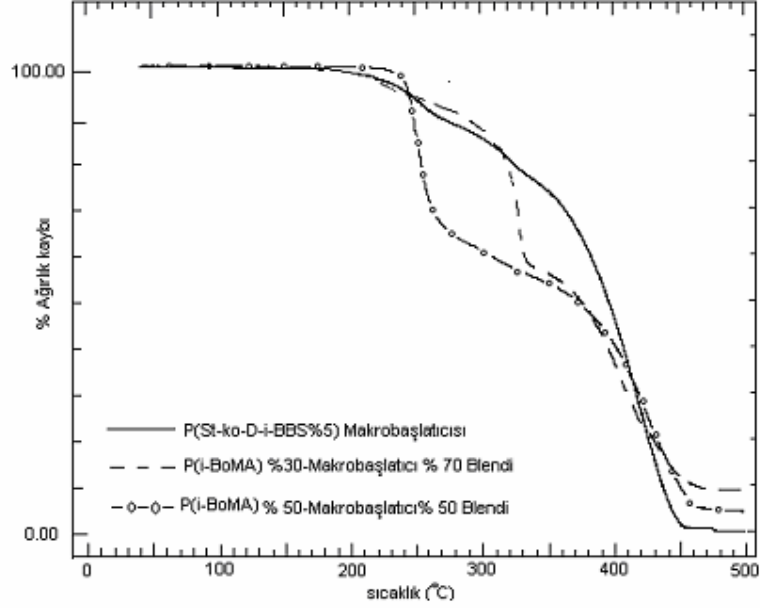
Poli(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşılatıcısı ile Poli(izobornilakrilat) Homopolimerinin Blendlerine ait DSC eğrileri Şekil 3.1.17’ de, TGA eğrileri Şekil 3.1.18’de verilmiştir. Polimerlerin TGA ve DSC eğrilerinin değerlendirilmesine ilişkin veriler Tablo 3.1.15’ de verilmiştir.

Tablo 3.1.15. Makrobaşılatıcı ve Blendlerin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Polimer	Camsı Geçiş Sıcaklığı Tg (°C)	1. basamağın baş. boz. sic. (°C)	2. basamağın baş. boz. sic. (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C deki % ağırlık kaybı	500 °C deki % artık
Makrobaşılatıcı	105	190	350	390	53	0
%30 P(i-BoMA) içeren blend	110	200	265	380	61	9
%50 P(i-BoMA) içeren blend	112	240	370	373	60	5



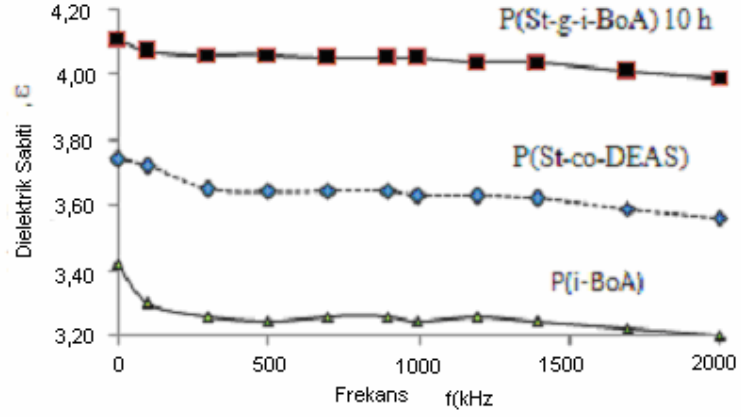
Şekil 3.1.17. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilakrilat) Homopolimerinin Blendlerine ait DSC Eğrileri



Şekil 3.1.18. P(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilakrilat) Homopolimerinin Blendlerine ait TGA Eğrileri

3.1.11. P(St-ko-DEAS%5) ve Graft Kopolimerlerin İmpedans Ölçümleri

P(St-ko-DEAS%5), izobornilakrilat monomeriyle 10 saatte hazırlanan graft kopolimerin ve P(i-BoA) homopolimerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi de Şekil 3.1.19'da gösterilmiştir.

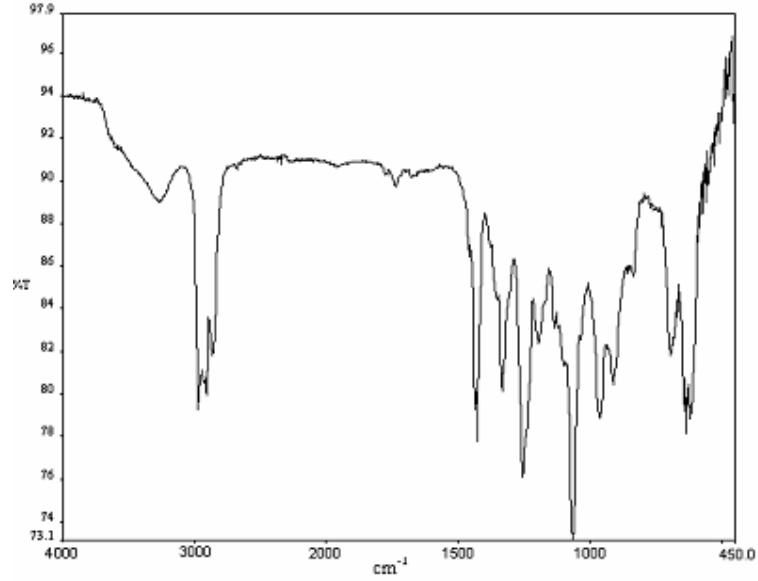


Şekil 3.1.19. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin Frekansla Değişim Grafiği

3.2. PVC ile Sentezlenen Graft Kopolimerlerin Karakterizasyonu

3.2.1. Poli[vinilklorür-ko-2,2'-(vinilimino)diolanol%4],p(VCl-ko-VİDE%4), Karakterizasyonu

P(VCl-ko-VİDE%4) kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.2.1’de, IR spektrumunun değerlendirilmesine ait veriler Tablo 3.2.1 ‘ de verilmiştir.



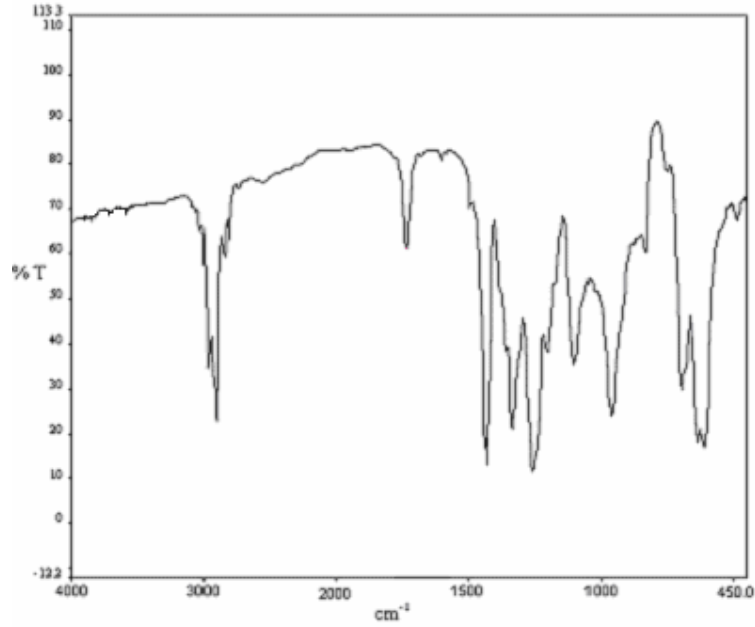
Şekil 3.2.1. P(VCl-ko-VİDE%4) Kopolimerinin IR Spektrumu

Tablo 3.2.1. P(VCl-ko-VİDE%4) Kopolimerinin IR spektrumunun Değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3200-3300	OH gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi
629	C-Cl gerilmesi

3.2.2. Poli[vinilklorür-ko-bis(2-brom-2-metilpropanoato etil aminovinil)%4], p(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısının Karakterizasyonu

P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısının IR spektrumu Şekil 3.2.2 'de, IR spektrumunun değerlendirilmesine ait veriler Tablo 3.2.2' de verilmiştir.



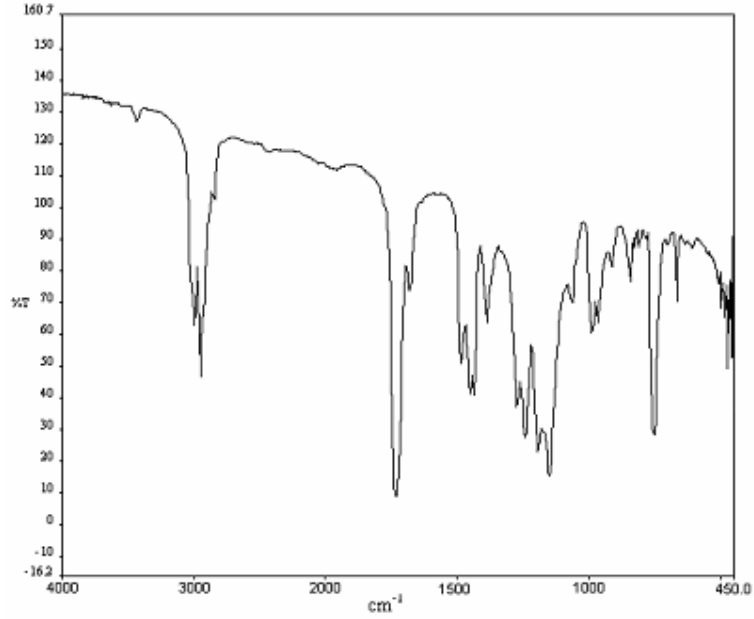
Şekil 3.2.2. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısının IR Spektrumu

Tablo 3.2.2. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısının IR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türu
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1735	C=O ester gerilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1370-1390	Metil grubunun eğilme titreşimi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi
629	C-Cl gerilmesi

3.2.3. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Metilmetakrilat (MMA) Monomerinin Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

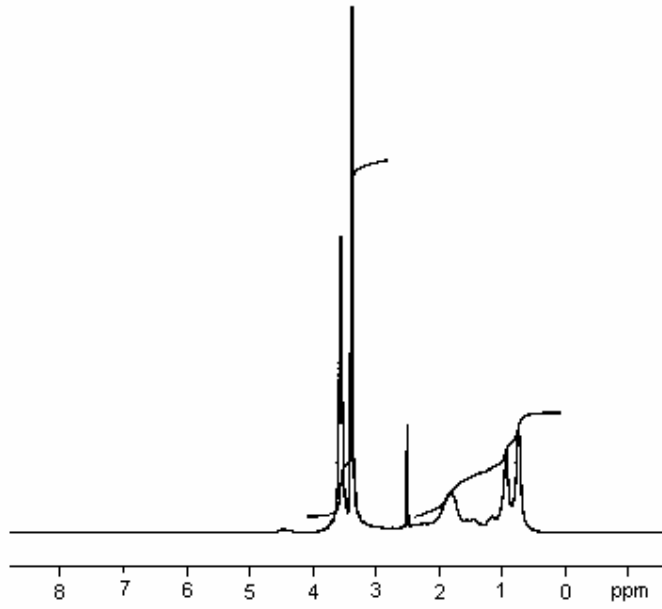
P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] kopolimerlerine ait IR spektrumu Şekil 3.2.3' de, ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.2.4 ' de verilmiştir. IR spektrumunun değerlendirilmesine ait veriler Tablo 3.2.3'de, ¹H-NMR spektrumunun değerlendirilmesine ait veriler Tablo 3.2.4'te verilmiştir.



Şekil 3.2.3. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat Kopolimerine ait IR spektrumu

Tablo 3.2.3. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat Kopolimerine ait IR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türu
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1722	C=O ester gerilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1370-1390	Metil grubunun eğilme titreşimi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi
629	C-Cl gerilmesi



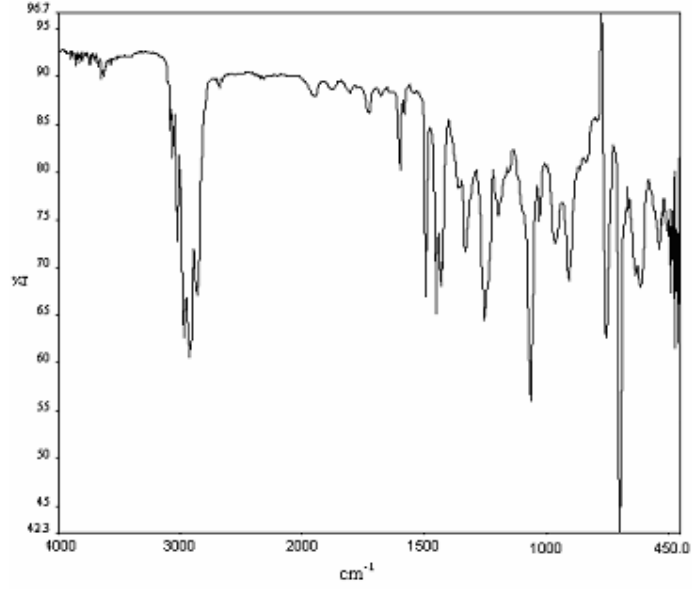
Şekil 3.2.4. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat Kopolimerine ait ^1H -NMR spektrumu

Tablo 3.2.4. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat Kopolimerine ait ^1H -NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
3.7	PVC deki CH-Cl protonları
3.4	MMA daki -O-CH ₃ protonları
1.8	MMA ve PVC ana zincirindeki -CH protonları
0.7-0.9	MMA ve izobütiril grubundaki -CH ₃ protonları

3.2.4. P(VCl-ko-BMAV%4), Makrobaşlatıcısı ile Stiren (St) Monomerinin Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] kopolimerine ait IR spektrumu Şekil 3.2.e' de, verilmiştir. IR spektrumunun değerlendirilmesine ait veriler Tablo 3.2.5'de verilmiştir.



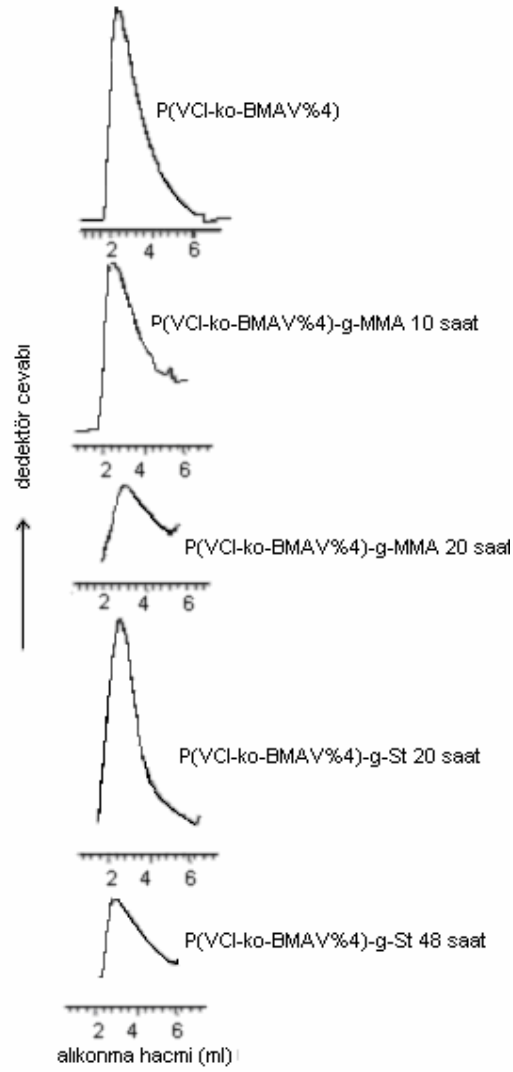
Şekil 3.2.5. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] Kopolimerine ait IR Spektrumu

Tablo 3.2.5. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] Kopolimerine ait IR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1735	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi
1370-1390	Metil grubunun eğilme titreşimi
695-836	C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

3.2.5. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] ve p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] Kopolimerlerinin Molekül Ağırlıklarının İncelenmesi

p(VCl-ko-BMAV%4) makrobaşılatıcısı ve MMA ve St monomerleriyle hazırlanan graft kopolimerlere ait GPC eğrileri Şekil 3.2.6'da , polimerlerin GPC eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.2.6' da verilmiştir.



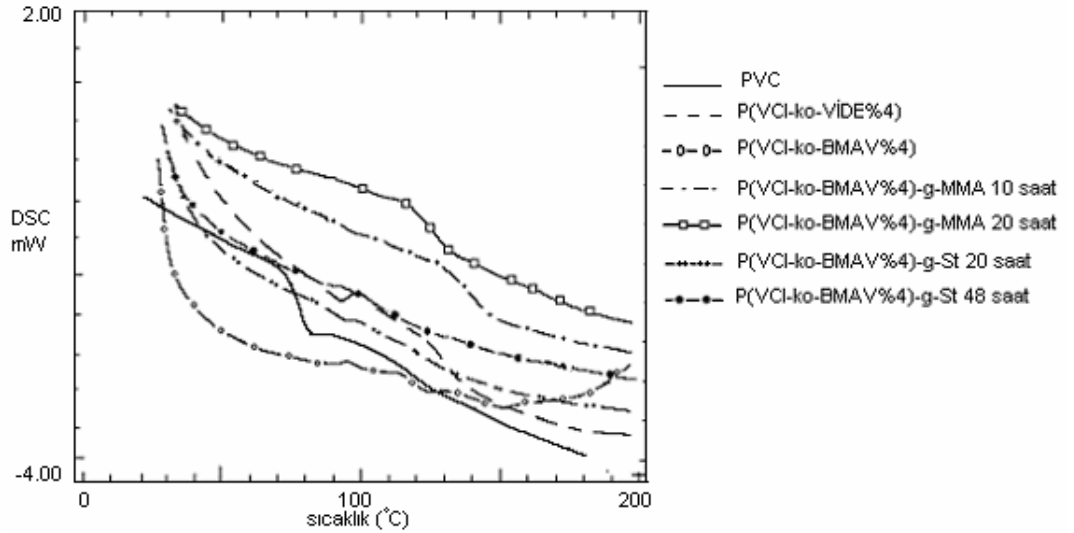
Şekil 3.2.6. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşılatıcısı ve Graft Kopolimerlere ait GPC Eğrileri

Tablo 3.2.6. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşlatıcısı ve Graft Kopolimerlere ait GPC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

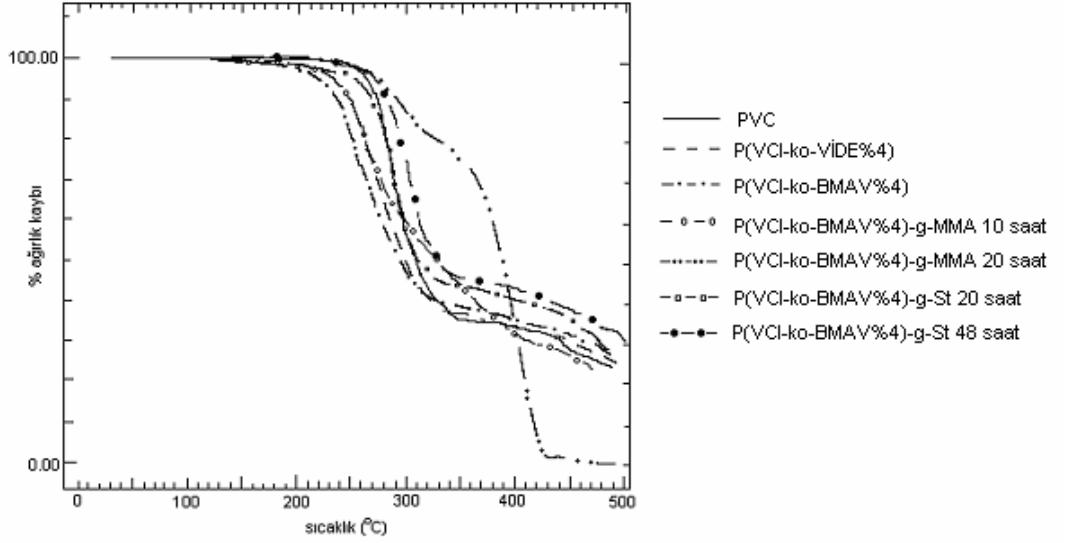
Polimer	Mn	Mn/Mw
p(VCl-ko-BMAV%4)	63700	2.17
p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 10 saat	94900	1.70
p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat	159000	1.40
p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] 20 saat	83000	1.60
p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] 48 saat	86900	1.70

3.2.6. P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] ve p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

PVC, p(VCl-ko-VİDE%4), p(VCl-ko-BMAV%4) makrobaşlatıcısı, p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] ve p[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] graft kopolimerlerine ait DSC eğrileri Şekil 3.2.7' de, TGA eğrileri Şekil 3.2.8' de verilmiştir. Polimerlerin TGA ve DSC eğrilerinin değerlendirilmesine ilişkin veriler Tablo 3.2.7' de verilmiştir.



Şekil 3.2.7. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşlatıcısı ve Graft Kopolimerlerin DSC Eğrileri



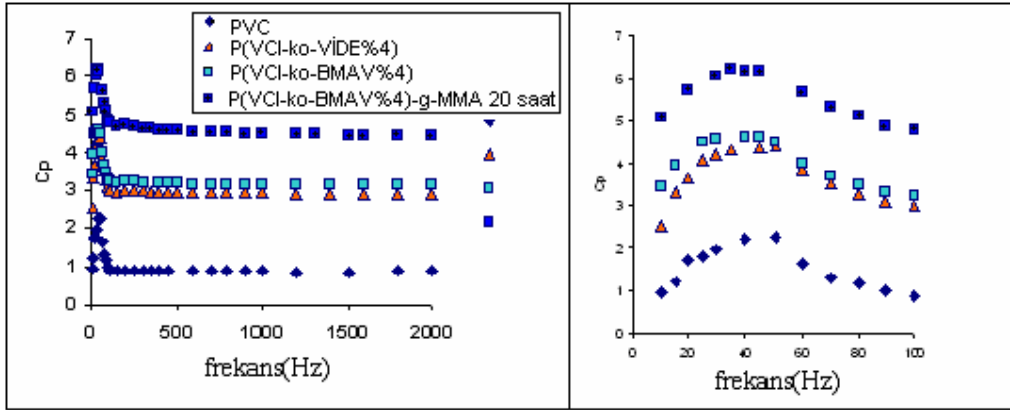
Şekil 3.2.8. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşılatıcısı ve Graft Kopolimerlerin TGA Eğrileri

Tablo 3.2.7. P(VCl-ko-BMAV%4) Makrobaşılatıcısı ve Graft Kopolimerlerin DSC ve TGA Eğrilerinin Değerlendirilmesi

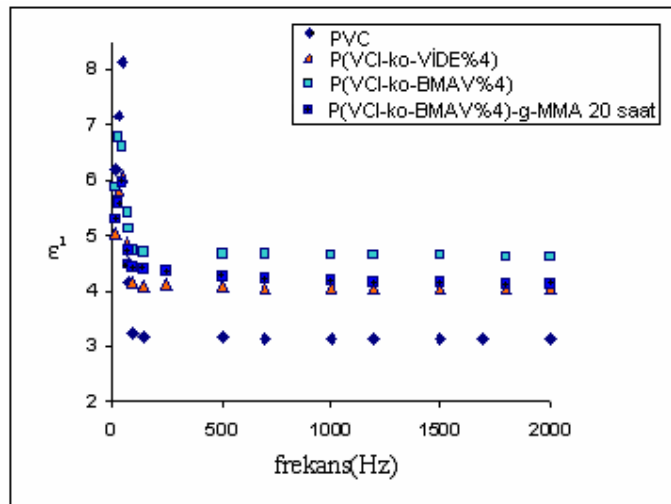
Polimer	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	1. basamağın baş. boz. sic. (°C)	2. basamağın baş. boz. sic. (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C deki % ağırlık kaybı	500 °C deki % artık
PVC	83	260	400	316	64	26
P(VCl-ko-VİDE%4)	93	235	339	306	63	27
P(VCl-ko-BMAV%4)	91	222	313	300	63	29
P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 10 saat	98	221	420	339	65	26
P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat	109	238	358	399	54	3
P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] 20 saat	94	278	345	325	40	28
P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-St] 48 saat	89	260	379	360	58	30

3.2.7. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Ölçümü

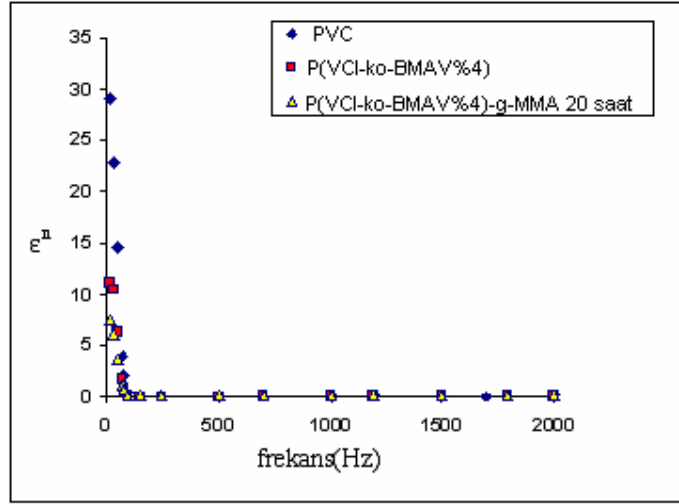
PVC, P(VCl-ko-VİDE%4), P(VCl-ko-BMAV%4) ve P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat graft kopolimeri uygun basınç altında disk haline getirildi. Çapı 0,6 cm olan altın kondaktörler yardımıyla C_p , D_f parametreleri frekansın bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında ölçüldü. Polimerlerin kapasitans değerlerinin (C_p) frekansla (f) değişimine ait grafik Şekil 3.2.9'da, dielektrik sabitlerinin (ϵ') frekansla değişimine ait grafik Şekil 3.2.10'da ve dielektrik kaybının (ϵ'') frekansla değişimine ait grafik Şekil 3.2.11'de verildi.



Şekil 3.2.9. Polimerlerin Kapasitans Değerlerinin Frekansla Değişim Grafiği



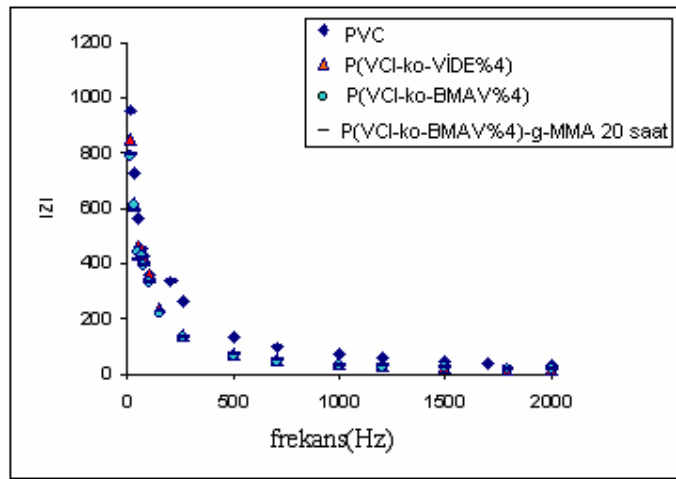
Şekil 3.2.10. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin Frekansla Değişim Grafiği



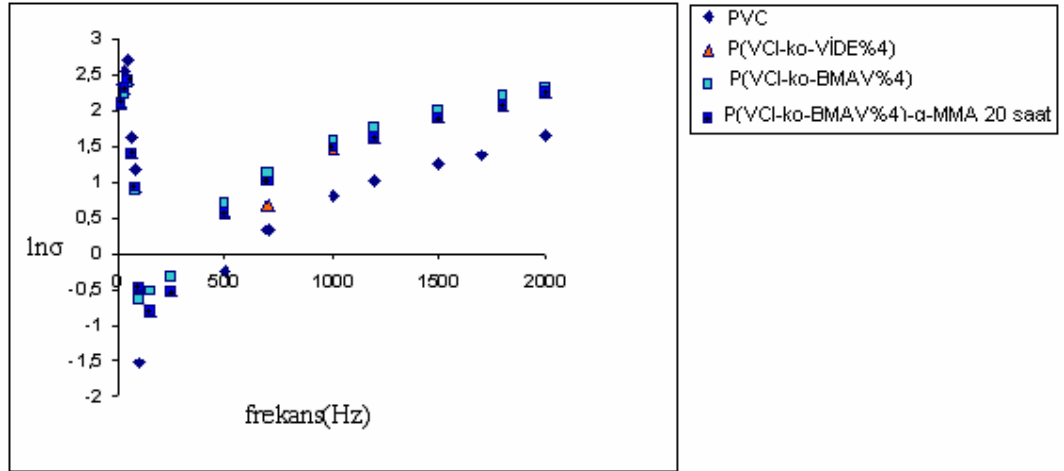
Şekil 3.2.11. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının Frekansla Değişim Grafiği

3.2.8. Polimerlerin Elektriksel Direnç ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Ölçümü

PVC, P(VCl-ko-VİDE%4), P(VCl-ko-BMAV%4) ve P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat graft kopolimerinin IZI (elektriksel direnç) ve Gp (iletkenlik) parametreleri frekansın bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında ölçüldü. Polimerlerin elektriksel direnç (IZI) frekansla (f) değişimine ait grafik Şekil 3.2.12’de, öziletkenliğin (In σ) frekansla değişimine ait grafik Şekil 3.2.13’de verildi.



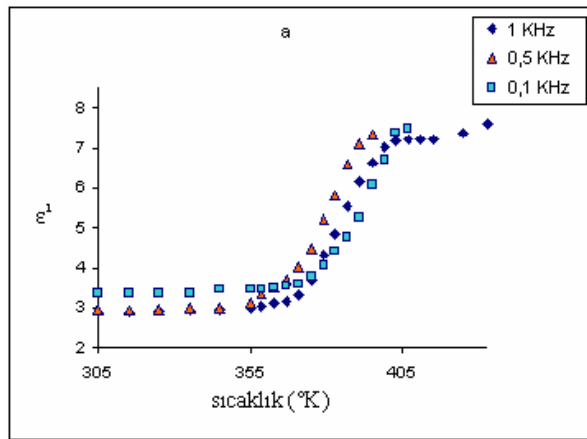
Şekil 3.2.12. Polimerlerin IZI Değerlerinin Frekansla Değişim Grafiği

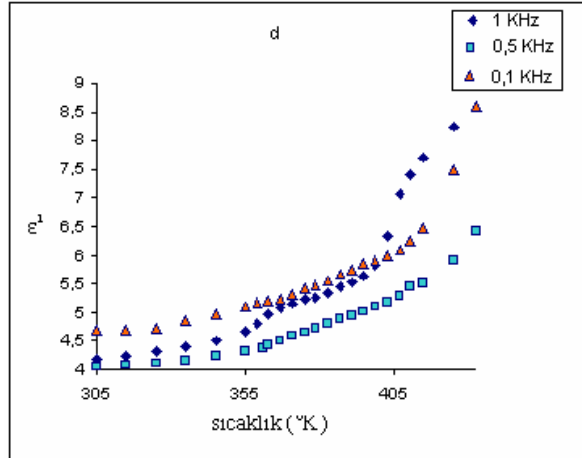
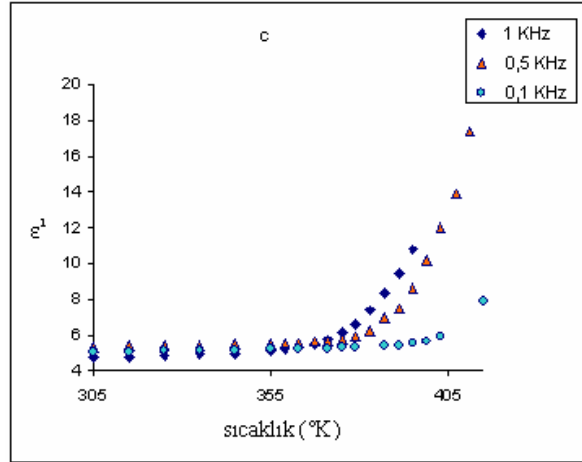
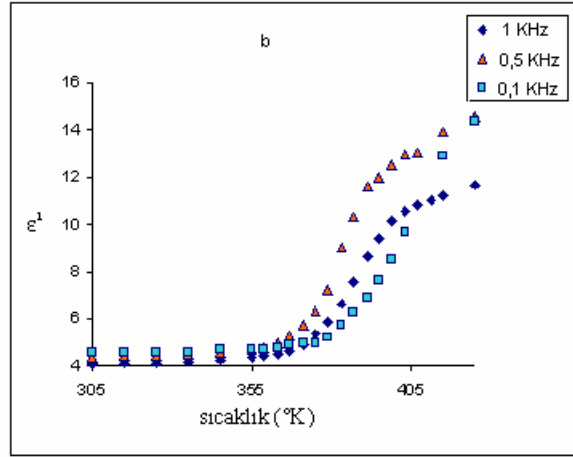


Şekil 3.2.13. Polimerlerin $\ln \sigma$ Değerlerinin Frekansla Değişim Grafiği

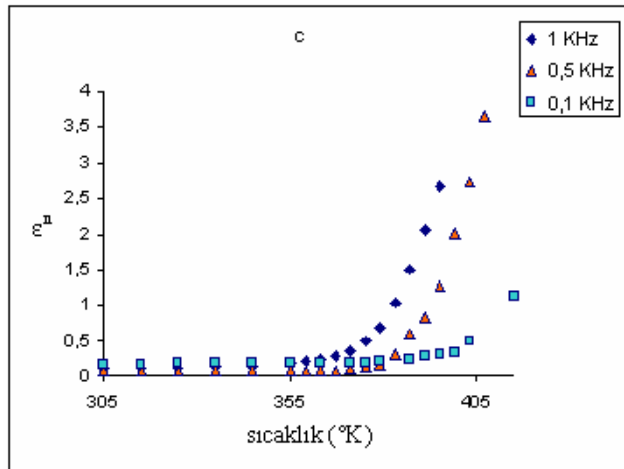
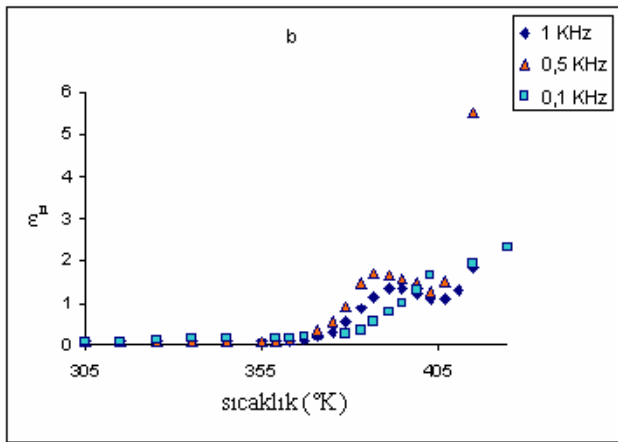
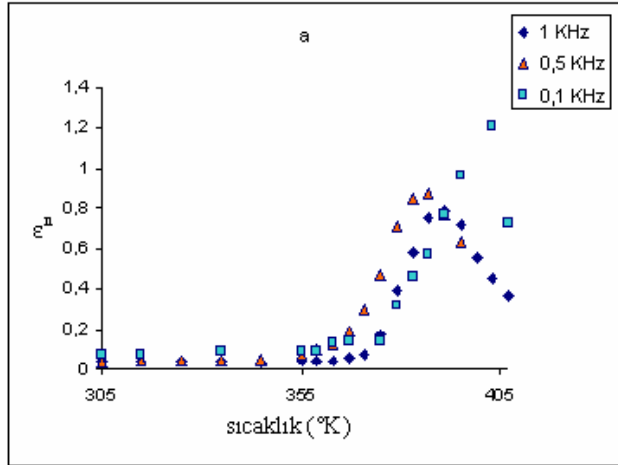
3.2.9. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişiminin Ölçümü

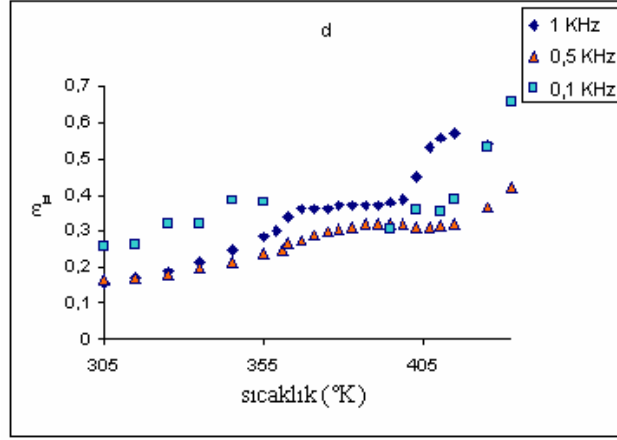
PVC, P(VCl-ko-VİDE%4), P(VCl-ko-BMAV%4) ve P[(VCl-ko-BMAV%4)-g-MMA] 20 saat graft kopolimerinin C_p , D_f parametreleri sıcaklığın ($^{\circ}\text{K}$) bir fonksiyonu olarak belirli frekanslarda (100 Hz, 500 Hz ve 1000 Hz) ölçüldü. Polimerlerin kapasitans değerlerinin (C_p) yardımıyla hesaplanan dielektrik sabitlerinin (ϵ') sıcaklıkla değişimine ait grafik Şekil 3.2.14'de ve dielektrik faktör (D_f) yardımıyla hesaplanan dielektrik kaybının (ϵ'') sıcaklıkla değişimine ait grafik Şekil 3.2.15'de verildi. Polimerlerin karşılaştırmalı olarak dielektrik sabitlerinin ve dielektrik kayıplarının sıcaklıkla değişimine ait grafikler Şekil 3.2.16 ve Şekil 3.2.17' de verildi.



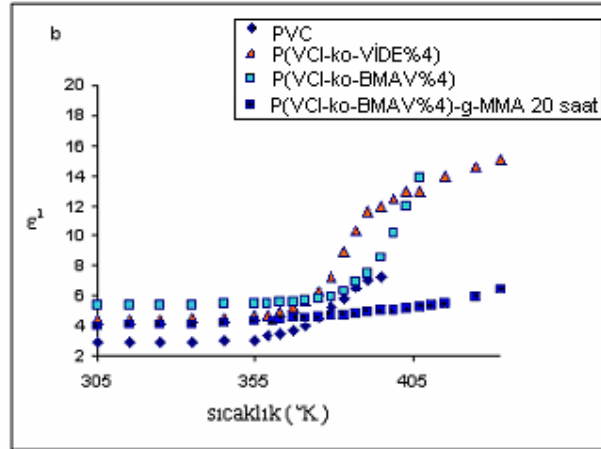
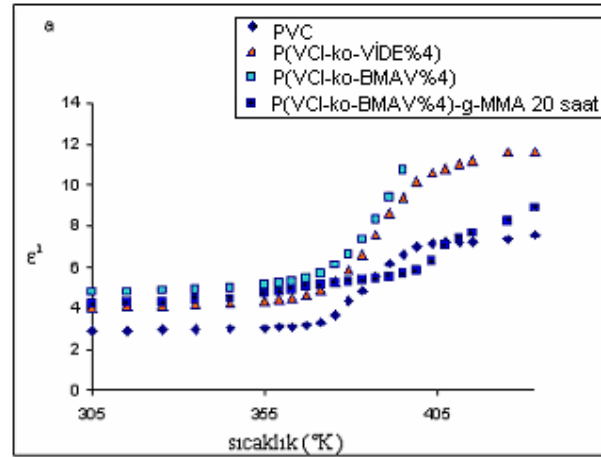


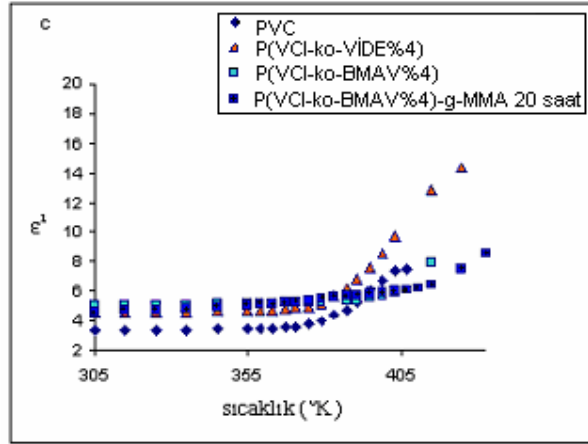
Şekil 3.2.14. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin (ϵ') Sıcaklıkla Değişim Grafikleri PVC (a), p(VCl-ko-VİDE) (b), P(VCl-ko-BMAV) (c), P[(VCl-ko-BMAV)-g-MMA] 20 saat (d)



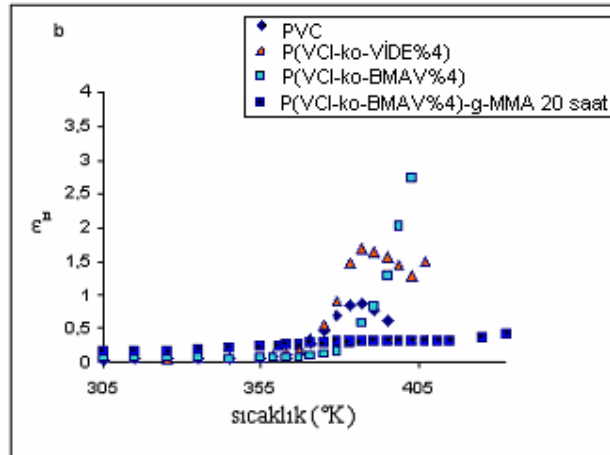
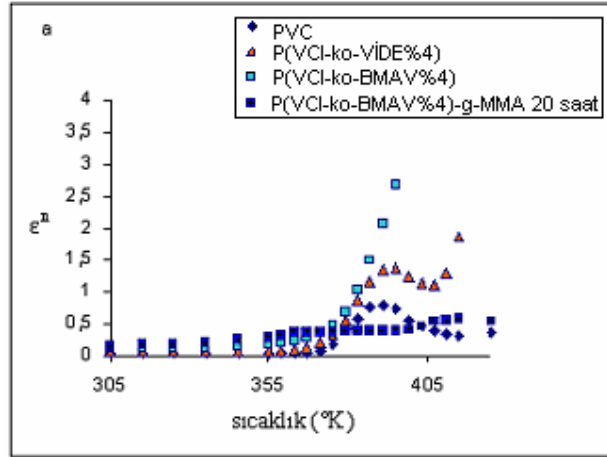


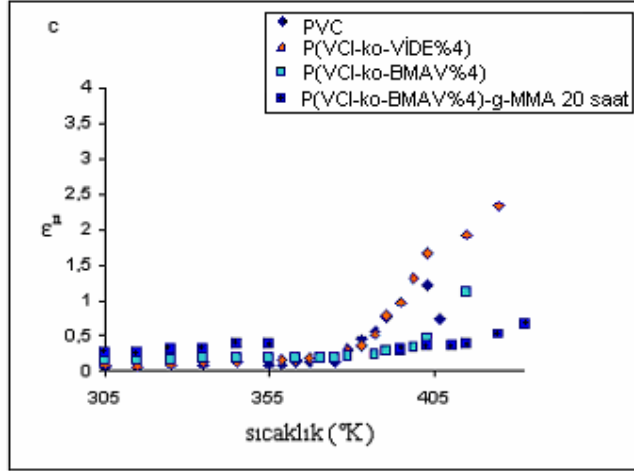
Şekil 3.2.15. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının (ϵ'') Sıcaklıkla Değişim Grafikleri PVC (a), p(VCl-ko-VİDE) (b), P(VCl-ko-BMAV) (c), P[(VCl-ko-BMAV)-g-MMA] 20 saat (d)





Şekil 3.2.16. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin (ϵ') Belirli Frekanslarda Sıcaklıkla Değişim Grafikleri , a (100Hz), b (500Hz), c (1000 Hz)



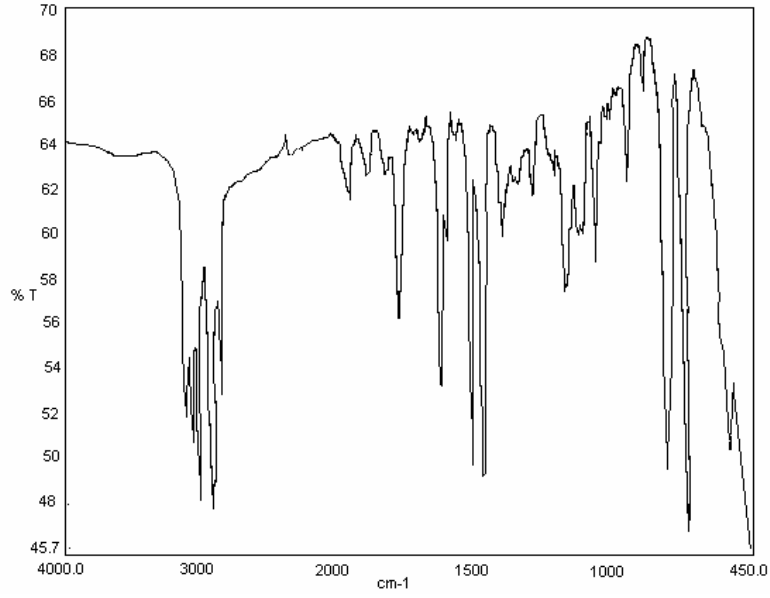


Şekil 3.2.17. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının (ϵ'') Belirli Frekanslarda Sıcaklıkla Değişim Grafikleri , a (100Hz), b (500Hz), c (1000 Hz)

3.3. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat]}, P(St-ko-KAFMA %4) Makrobaşılatıcısı ve İzobornilmetakrilat ve n-Bütülmetakrilatın Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

3.3.1. Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat%4]}, P(St-ko-KAFMA %4) Makrobaşılatıcısının Karakterizasyonu

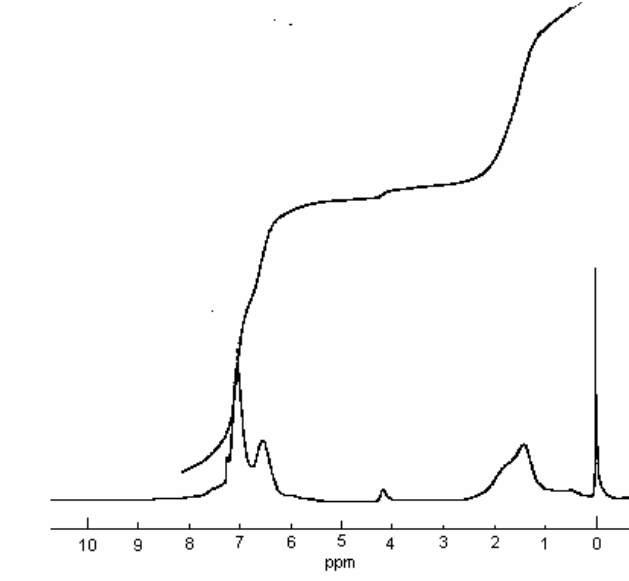
Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat%4]},P(St-ko-KAFMA%4) makrobaşılatıcısının IR spektrumu Şekil 3.3.1'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.3.2.' de verilmiştir. Makrobaşılatıcının IR spektrumunun değerlendirilmesi Tablo 3.3.1'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun değerlendirilmesi Tablo 3.3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.3.1. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısının IR Spektrumu

Tablo 3.3.1. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısının IR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1760	C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi



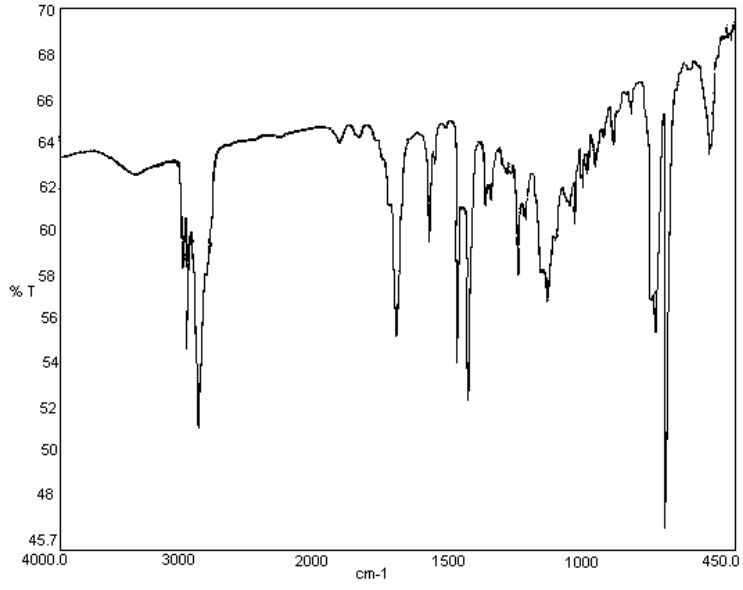
Şekil 3.3.2. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısının ¹H-NMR Spektrumu

Tablo3.3.2. P(St-ko-KAFMA%4) Makrobaşlatıcısının ¹H-NMR Spektrumunun Değerlendirilmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.3-6.5	Aromatik halka protonları
4.1	Estere bağlı -CH ₂ protonları
2.1	ana zincirdeki -CH ve -CH ₂ protonları
1.9	Makrobaşlatıcıdaki -C-CH ₃ protonları

3.3.2. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu

P[(St-ko-KAFMA %4)-g-İBMA] 120 saat graft kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.3.3.'de , IR spektrumunun değerlendirilmesi Tablo 3.3.3'de verilmiştir.



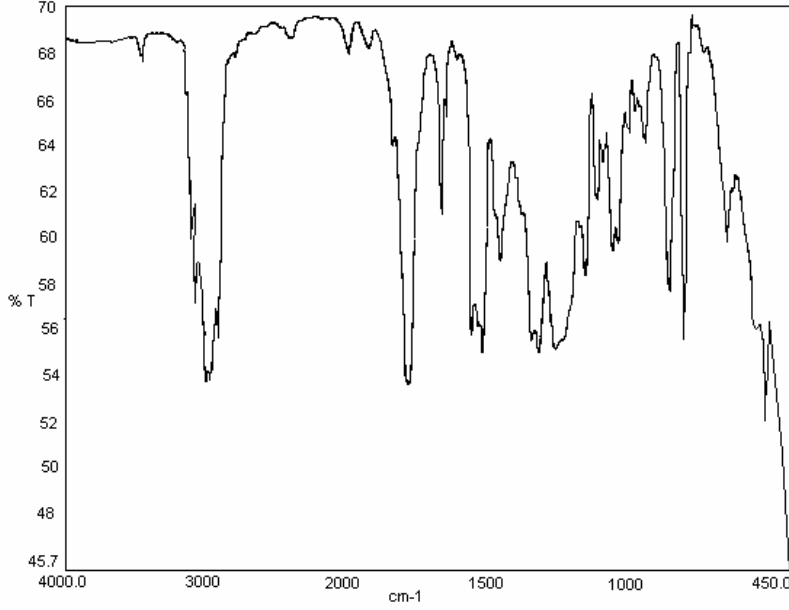
Şekil 3.3.3. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumu

Tablo 3.3.3. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumunun Değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1760	Makrobaşlatıcıdaki C=O ester gerilmesi
1722	i-BoMA daki C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi

3.3.3. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu

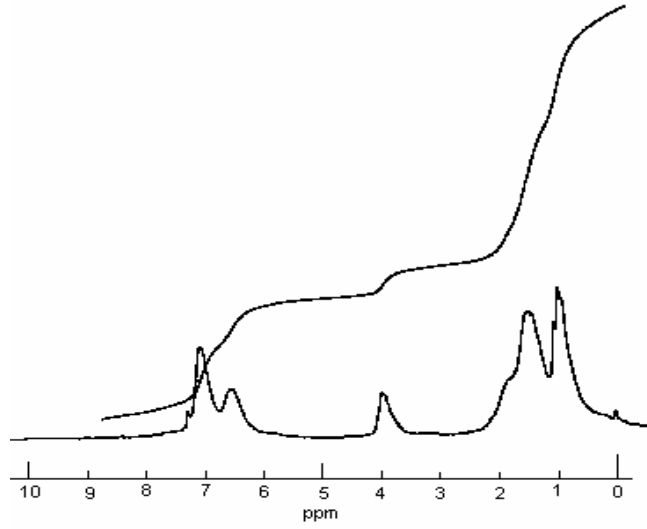
P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] graft kopolimerinin IR spektrumu Şekil 3.3.4'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.3.5'de verilmiştir. IR spektrumunun değerlendirmesi Tablo 3.3.4'de, ^1H -NMR spektrumunun değerlendirmesi Tablo 3.3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.3.4. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumu

Tablo 3.3.4. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin IR Spektrumunun Değerlendirmesi

Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3000-3100	Aromatik C-H gerilmesi
2900-3000	Alifatik C-H gerilmesi
1760	Makrobaşlatıcıdaki C=O ester gerilmesi
1722	n-BMA daki C=O ester gerilmesi
1600	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1492	Aromatik C-H eğilmesi
1452	Alifatik C-H eğilmesi



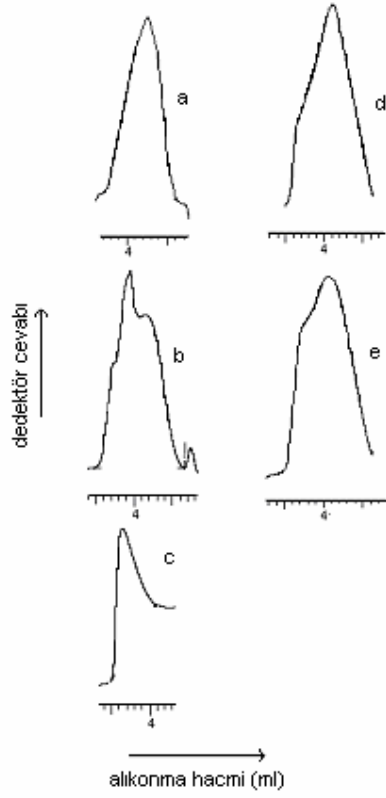
Şekil 3.3.5. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.3.5. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] Graft Kopolimerinin ¹H-NMR Spektrumunun Değerlendirmesi

Kimyasal kayma(ppm)	Proton Türü
7.3-6.5	Aromatik halka protonları
3.9	n-BMA daki ester oksijenine bağlı -CH ₂ protonları
2.0	ana zincirdeki -CH ve -CH ₂ protonları
1.6	-C-CH ₃ protonları
0.8	Graft zincirindeki protonlar

3.3.4. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin Molekül Ağırlıklarının İncelenmesi

P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] graft kopolimerlerinin GPC eğrileri Şekil 3.3.6'da, GPC eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.3.6'da verilmiştir.



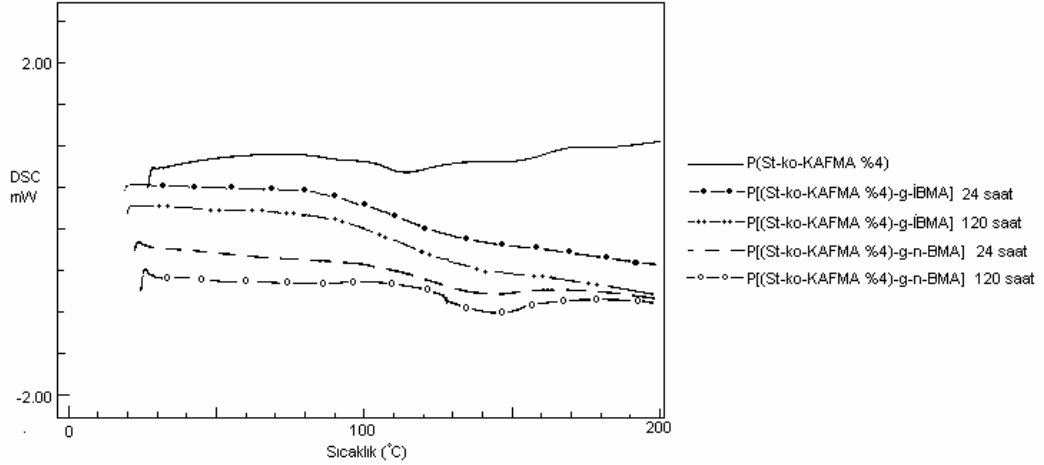
Şekil 3.3.6. Polimerlerin GPC Eğrileri **a.** P(St-ko-KAFMA %4), **b ve c.** P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] 24 ve 120 saat, **d ve e.** P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] 24 ve 120 saat

Tablo 3.3.6. Polimerlerin GPC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

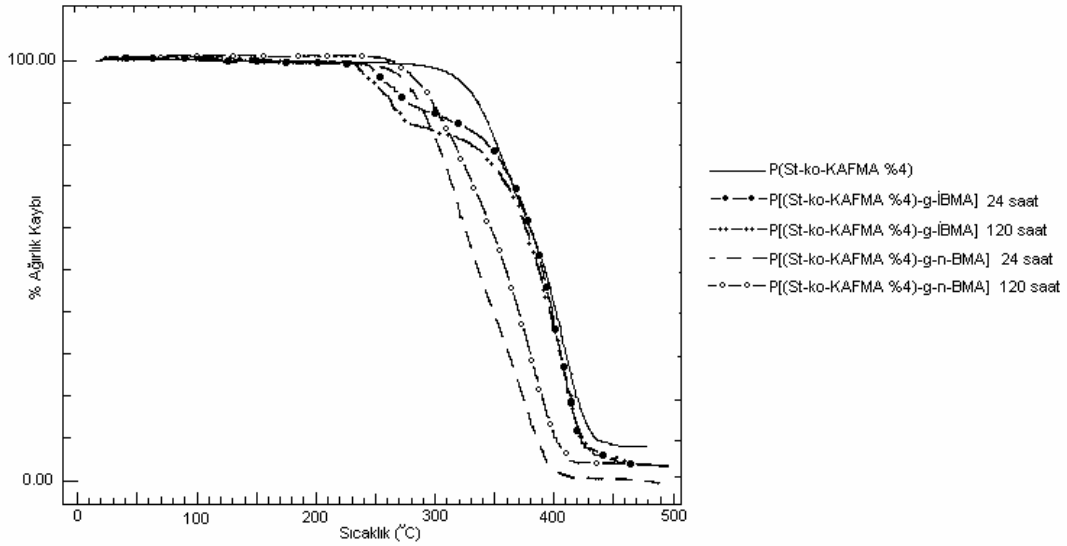
Polimer	Mn	Mn/Mw
P(St-ko-KAFMA %4)	23300	1.67
P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] 24 saat	31300	2.20
P[(St-ko-KAFMA%4)-g-n-BMA]120 saat	135900	1.40
P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA]24 saat	27000	2.80
P[(St-ko-KAFMA%4)-g-i-BoMA]120saat	27350	2.70

3.3.5. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] graft kopolimerlerinin DSC eğrileri Şekil 3.3.7’de, TGA eğrileri Şekil 3.3.8’de verilmiştir. DSC ve TGA eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.3.7. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin DSC Eğrileri



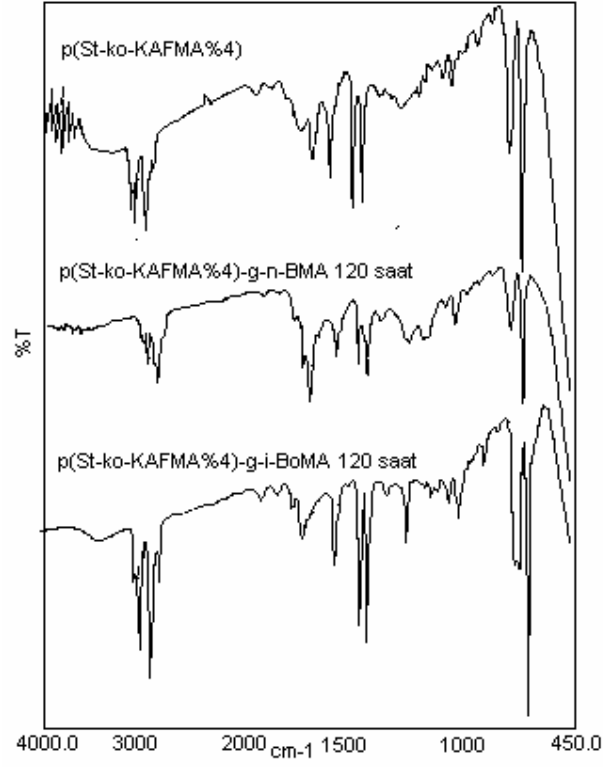
Şekil 3.3.8. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin TGA Eğrileri

Tablo 3.3.7. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-İBMA] Graft Kopolimerlerinin TGA ve DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

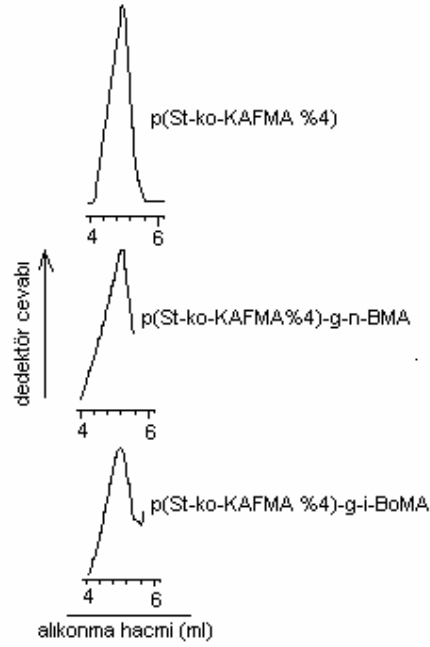
Polimer	Camsı Geçiş Sıcaklığı Tg (°C)	1. basamağın baş. boz. sic. (°C)	2. basamağın baş. boz. sic. (°C)	% 50 bozunma sıcaklığı (°C)	400 °C deki % ağırlık kaybı	500 °C deki % artk
P(St-ko-KAFMA %4),	112	305	-	392	58	7
P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] 24 saat	132	262	-	340	95	0
P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] 120 saat	136	222	-	360	87	3
P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] 24 saat	132	243	355	399	57	4
P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] 120 saat	137	230	350	390	68	4

3.3.6. P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] Graft Kopolimerlerinin Degradasyon Özelliklerinin İncelenmesi

P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-İBMA] graft kopolimerlerinin degradasyon davranışlarını incelemek için polimerler NaCl pencere üzerinde 350 °C'ye kadar ısıtıldı. Isıtılan polimerlerin IR spektrumları ve GPC eğrileri alınarak degradasyon davranışları incelendi. Isıtılan polimerlerin IR spektrumları Şekil 3.3.9'da, GPC eğrileri Şekil 3.3.10'da verilmiştir. GPC eğrilerinin değerlendirilmesi Tablo 3.3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.3.9. 350 °C'ye Istılan Polimerlerin IR Spektrumları



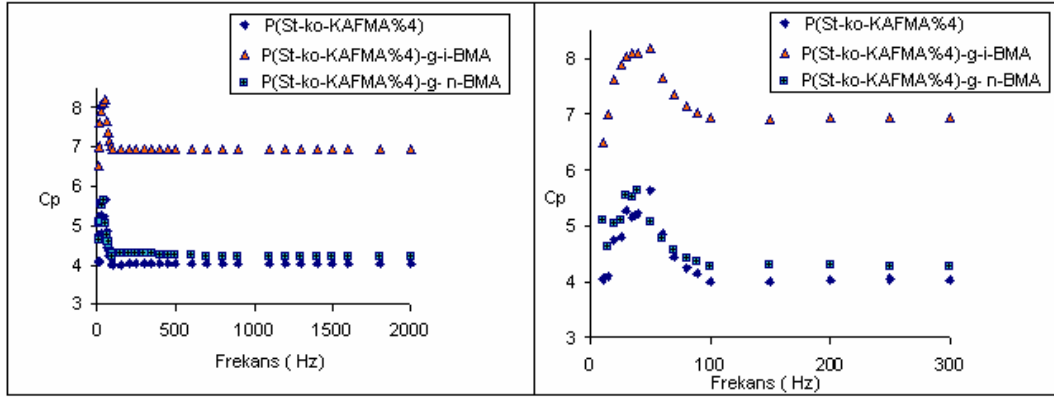
Şekil 3.3.10. 350 °C'ye Istılan Polimerlerin GPC Eğrileri

Tablo 3.3.8. 350 °C'ye Isıtılan Polimerlerin GPC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

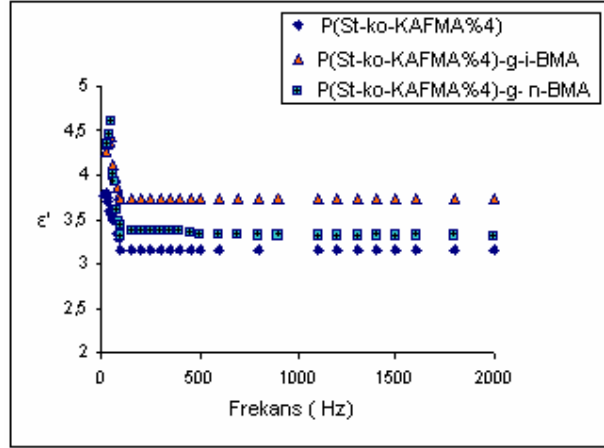
Polimer	Mn	Mn/Mw
P(St-ko-KAFMA %4)	4480	1.4
P[(St-ko-KAFMA%4)-g-n-BMA]120 saat	13200	1.68
P[(St-ko-KAFMA%4)-g-i-BoMA]120saat	5850	1.72

3.3.7. Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Ölçümü

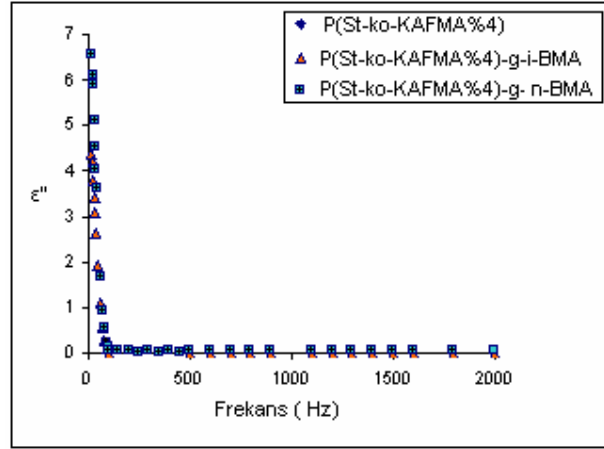
P(St-ko-KAFMA %4), P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] ve P[(St-ko-KAFMA %4)-g-İBMA] 20 saat graft kopolimeri uygun basınç altında disk haline getirildi. Çapı 0,6 cm olan altın kondaktörler yardımıyla Cp, Df parametreleri frekansın bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında ölçüldü. Polimerlerin kapasitans değerlerinin (Cp) frekansla (f) değişimine ait grafik Şekil 3.2.11'de, dielektrik sabitlerinin (ϵ') frekansla değişimine ait grafik Şekil 3.2.12'de ve dielektrik kaybının (ϵ'') frekansla değişimine ait grafik Şekil 3.2.13'de verildi.



Şekil 3.3.11. Polimerlerin Kapasitans (Cp) Değerlerinin Frekansla (f) Değişim Grafiği



Şekil 3.3.12. Polimerlerin Dielektrik Sabitlerinin (ϵ') Frekansla (f) Değişim Grafiği



Şekil 3.3.13. Polimerlerin Dielektrik Kayıplarının (ϵ'') Frekansla (f) Değişim Grafiği

TARTIŞMA

Poli(St-ko-KMS%5) kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu yoluyla hazırlandı. Dietanolamin reaktifi kullanılarak modifikasyon yapıldı. Elde edilen p(St-ko-DEAS%5) kopolimerinin –OH uçlarının α -bromizobütirilbromür ile açillenmesiyle sentezlenen p(St-ko-D-i-BBS) izobornilakrilat(i-BoA) ve etilmetakrilatın (EMA) ATRP ile aşırı kopolimerlerinin sentezinde makrobaşılatıcı olarak kullanıldı..

Poli(St-ko-KMS%5)'in IR spektrumunda; 3000-3100 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2900-3000 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1726 cm^{-1} 'de C=O ester gerilmesi, 1600 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1492 cm^{-1} 'de aromatik C-H eğilmesi, 1452 cm^{-1} 'de alifatik C-H eğilmesi, 1265 cm^{-1} 'de CH_2Cl 'deki C-H eğilmesi, 695-836 C-H düzlem dışı eğilme titreşimi ve C-Cl gerilmesine ait olan 673'deki omuz yapıyı karakterize etmektedir. Poli(St-ko-KMS%5)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7.2-6.3 aralığındaki sinyaller aromatik halka protonlarına, 4.5 ppm'deki sinyal klometilstirendeki $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonlarına aittir. Aromatik bölgedeki proton sinyallerinin (7.2-6.3 ppm) integral yüksekliği ile 4.5 ppm'deki $-\text{CH}_2\text{Cl}$ protonlarının integral yüksekliklerinin karşılaştırılmasından klometil gruplarının kopolimerde mol olarak % 6.5 olarak hesaplandı.

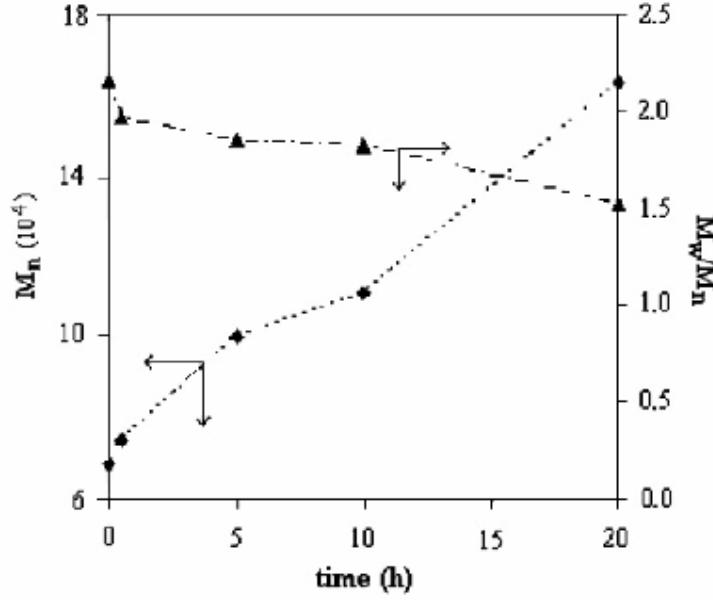
Poli(St-ko-DEAS%5) kopolimerinin IR spektrumunda; 3200-3500 cm^{-1} 'de OH gerilme titreşim pikinin ortaya çıkması ve Poli(St-ko-KMS%5) kopolimerinin IR spektrumunda 1265 cm^{-1} 'deki CH_2Cl 'deki C-H eğilmesine ait olan titreşim pikinin ve 673 cm^{-1} 'deki omuz şeklinde C-Cl gerilme pikinin kaybolması yapının oluştuğunu gösterdi. Poli(St-ko-DEAS%5) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; Poli(St-ko-KMS%5)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4.5 ppm'deki benzilik $-\text{CH}_2-$ ye atfedilen sinyalin ortadan kalkması ve 3.6 ppm'de fenil- $\text{CH}_2\text{-N-}$ ve $-\text{CH}_2\text{O-}$ protonlarına, 2.7 ppm'de $-\text{N-CH}_2-$ protonlarına ait sinyallerin ortaya çıkması yapının oluştuğunu göstermektedir.

Poli(St-ko- D-İ-BBS %5) makrobaşılatıcısı, Poli(St-ko-DEAS%5) kopolimerinin uygun şartlarda α -bromizobütirilbromür ile açillenmesinden elde edildi. Poli(St-ko- D-İ-BBS %5) makrobaşılatıcısının IR spektrumunda; 1739 cm^{-1} 'deki ester karboniline ait gerilme titreşimlerinin ve 1370-1390 cm^{-1} 'deki metil grubunun eğilme titreşimlerinin ortaya çıkması ve 3200-3500 cm^{-1} 'deki OH gerilme titreşimlerinin oradan kaybolması yapıyı karakterize etmektedir. Poli(St-ko-D-İ-BBS %5) makrobaşılatıcısının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 3.6 ppm'deki sinyalin fenil- $\text{CH}_2\text{-N}$ protonlarına, 2.8 ppm'de $-\text{N-CH}_2-$ protonlarına ait sinyallerin yanında 4.2 ppm'deki ester oksijenine bağlı $-\text{CH}_2-$ protonlarına ait sinyalin, 1.9 ppm 'deki izobütiril grubundaki α -metil protonlarına ait sinyallerin ortaya çıkması yapıyı karakterize etmektedir.

P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] aşısı kopolimerleri, Poli(St-ko-D-İ-BBS %5) makrobaşılatıcısı kullanılarak ATRP şartlarında sentezlendi. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] aşısı kopolimerlerinin IR spektrumunda; makrobaşılatıcının 1739 cm^{-1} 'de çıkan ester karbonilinin 5 saatte hazırlanan aşısı kopolimerde 1734 cm^{-1} 'e, 20 saatte hazırlanan aşısı kopolimerde 1729 cm^{-1} 'e kaydığı görüldü. Ayrıca 20 saatte hazırlanan aşısı kopolimerde makrobaşılatıcıdan gelen 1600 cm^{-1} deki aromatik C=C gerilme titreşiminin şiddetinin makrobaşılatıcıya oranla azaldığı görüldü. Bu da polimer zincirinde i-BoA birimlerinin arttığını göstermektedir. P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] aşısı kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; 4.2 ppm'deki sinyalin makrobaşılatıcıdaki ester oksijenine bağlı $-\text{CH}_2$, protonlarına, 3.6 ppm'dekinin makrobaşılatıcıdaki fenil- CH_2 -N- protonlarına ve 2.8 ppm'deki $-\text{N-CH}_2$ - protonlarına ait sinyaller zayıfta olsa görülmektedir. Bunların yanında; 4.6 ppm'deki monomerdeki ester oksijenine bağlı $-\text{CH}$ protonlarına ait sinyal, 2.2. ppm'deki aşısı kopolimer ana zincirindeki $-\text{CH}$ -protonlarına ait sinyal, 1 ppm'deki i-BoA daki $-\text{CH}_3$ protonlarına ait sinyal ve 0.8 ppm'deki monomerdeki köprüde bulunan $-\text{CH}_3$ protonlarına ait sinyaller grafitlaşmanın gerçekleştiğini göstermektedir.

P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] aşısı kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları incelendiğinde, makrobaşılatıcının sayıca ortalama molekül ağırlığının (M_n) 644400 ve heterojenlik indisinin (M_w/M_n) 2.15 olduğu görüldü. 20 saatlik aşılama sonunda kopolimerin M_n değerinin 162900'e çıktığı ve M_w/M_n oranının 1.52'ye düştüğü görüldü. Sayıca ortalama molekül ağırlığı veya heterojenlik indisi değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.1) aşılama reaksiyonu boyunca molekül ağırlığının arttığı ve heterojenlik indisi değerinin azaldığı görüldü.

Bütün polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri DSC eğrileri alınarak belirlendi. Bütün aşısı kopolimerlerinin tek geçiş gösterdiği görüldü. P(St-ko-DEAS %5) kopolimerinin T_g değerinin 112 $^{\circ}\text{C}$, p(St-ko-KMS%5) kopolimerinin T_g değerinin 100 $^{\circ}\text{C}$ ve P(St-co-D-i-BBS%5) makrobaşılatıcısının T_g değerinin 105 $^{\circ}\text{C}$ olduğu görüldü. P(St-ko-DEAS%5) kopolimerinde T_g değerinin yüksek çıkması yapıdaki $-\text{OH}$ gruplarının zincirler arasında oluşturduğu hidrojen bağlarının zincir hareketliliğini, esnekliğini azaltması ve zincir gerginliğini arttırmasından ileri gelmektedir. Yarım saatte hazırlanan aşısı kopolimerinin T_g değerinin (103 $^{\circ}\text{C}$) makrobaşılatıcının T_g değerine yakın, 5 saatte ve 10 saatte hazırlanan aşısı kopolimerlerinin T_g değerlerinin sırasıyla 93 $^{\circ}\text{C}$ ve 88 $^{\circ}\text{C}$ olduğu görüldü. 20 saatte hazırlanan aşısı kopolimerinde ise 97 $^{\circ}\text{C}$ olarak ölçüldü. Aşısı kopolimerlerinde makrobaşılatıcıya göre T_g değerinin azalmasının sebebi aşılama gruplarının zincir hareketliliğini arttırarak serbest hacmi arttırıcı yönde etki ettiğini gösterir.



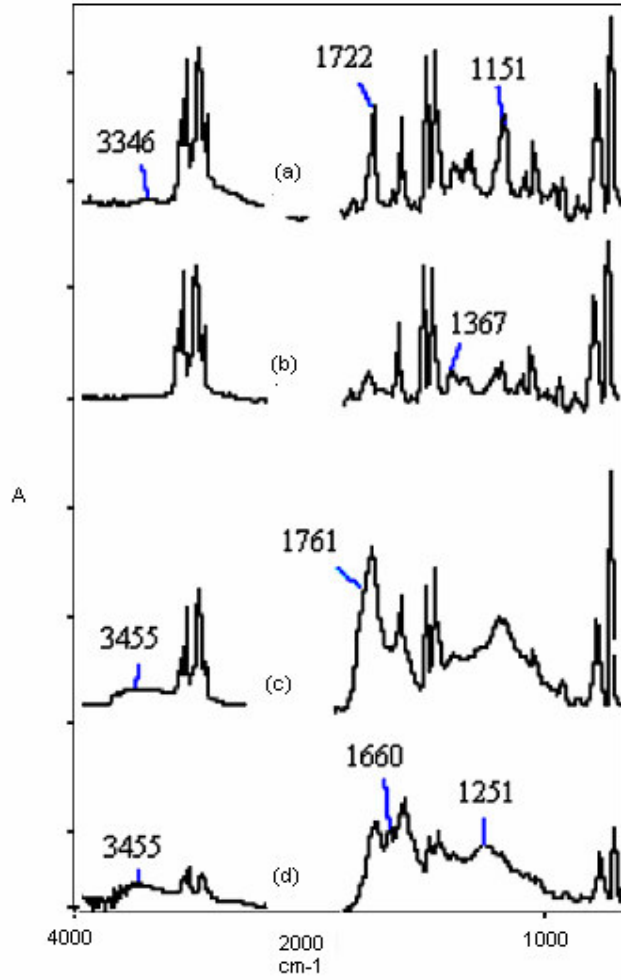
Şekil 4.1. Zamanın Bir Fonksiyonu Olarak M_n ve M_w/M_n Değerlerini Gösteren Grafik

Polimerlerin termal kararlılıkları azot atmosferinde $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile $500\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar ısıtılarak TGA ölçümleri yapılarak belirlendi. P(St-ko-DEAS%5) kopolimerinin tek basamakta, diğer polimerlerin iki basamakta bozdukları görüldü. Bütün polimerlerin termal kararlılıklarının polistirenin ($\text{PSt} \approx 330\text{ }^\circ\text{C}$) termal kararlılığından düşük çıktığı görüldü. Polimerlerin termal özellikleriyle ilgili bilgiler Tablo 3.1.13’de verilmiştir.

TGA eğrilerinden iki basamakta bozduğu görülen P(St-ko-D-i-BBS%5) kopolimerinin ve P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 20 saatte hazırlanan aşı kopolimerinin termal bozunma davranışlarını incelemek için P(St-ko-D-i-BBS%5) kopolimeri NaCl pencere üzerinde 210 ve $270\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar ısıtılarak, P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] kopolimeri 320 ve $370\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar ısıtılarak IR spektrumları alındı. $210\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar ısıtılan P(St-ko-D-i-BBS%5) IR spektrumunda 1739 cm^{-1} ‘deki karbonil bandının 1720 cm^{-1} ’e kaydığı ve 1390 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} ’deki metil grubunun eğilme titreşimlerinin 1371 cm^{-1} ’de tek bir sinyal şeklinde ortaya çıktığı görüldü. $270\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar ısıtılan P(St-ko-D-i-BBS%5) IR spektrumunda 1267 cm^{-1} ’deki esterdeki asimetrik C-O-C gerilmesinin ve 1720 cm^{-1} ’deki karbonil bandının ortadan kalktığı görüldü. Bu sonuçlar P(St-ko-D-i-BBS%5) kopolimerinin termal degradasyonunun karbon-karbon ikili bağı veren HBr eliminasyonu ile başladığını ve ester parçalanmasıyla devam ettiğini göstermiştir.

P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] kopolimerinin TGA eğrisinde $320\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar %60 ağırlık kaybı gözlenmiştir. Polimerin NaCl pencere üzerinde $320\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar ısıtılarak IR spektrumu alındı. IR spektrumunda 1760 cm^{-1} ’de (C=O gerilmesi), 1020 cm^{-1} ’de (C-O-C

gerilmesi) ve 3455 cm^{-1} 'de $-\text{O}-\text{H}$ gerilmesine ait yeni sinyaller ortaya çıkmıştır. 1760 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} 'deki bantlar siklik anhidrit yapılarına atfedilebilir. Polimer 370°C 'ye kadar ısıtılarak IR spektrumu alındığında 3455 cm^{-1} 'deki $-\text{O}-\text{H}$ bandının hala durduğu, 1660 cm^{-1} 'de ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi) yeni bir bant oluştuğu görüldü. Siklik anhidrit yapılarına atfedilen bandlar kaybolurken, 1600 cm^{-1} 'de aromatik karbon-karbon gerilmesi net bir şekilde görüldü. Kısmen ısıtılan polimerlere ait IR spektrumları Şekil.4.2'de verildi.



- 210°C 'ye kadar ısıtılan P(St-co-D-i-BBS)
- 270°C 'ye kadar ısıtılan P(St-co-D-i-BBS)
- 320°C 'ye kadar ısıtılan P(St-g-i-BoA) 20 saat
- 370°C 'ye kadar ısıtılan P(St-g-i-BoA) 20 saat

Şekil 4.2. Kısmen Isıtılan Polimerlerin IR Spektrumları

Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; elektronik, iyonik ve moleküler polarlanabilirliğin bir sonucudur. Bu özellikler polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapılarıyla ilişkilidir. Polimerlerin morfolojik davranışları teknolojik açıdan son derece önemli olduğu da bir gerçektir. Polimerlerde dielektrik özellikler frekansla değişir. Örneğin seri ve paralel kapasitans, dielektrik sabiti, kondüktans ve admittans gibi parametreler dielektrik parametreleri olarak tanımlananlar arasındadır [75]. Dielektrik deneyleri alternatif (AC) ve doğru akım deneyleriyle (DC) yapılmaktadır. Dielektrik deneyinde AC katı bir malzemeye uygulandığında alternatif bir elektriksel polarlaşma meydana gelir. Kapasitans değerinin ve dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı görülür. Bunun sebebinin polarizasyon etkisi olduğu düşünülebilir. Frekans arttıkça dipollerin etkisi artacağından polarizasyon meydana gelir. Bu çalışmada, önce 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla C_p ve dielektrik sabitleri gibi parametreler ölçüldü.

Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

Burada, C = kapasitans değeri, d = kalınlık, A = etki alanı, ϵ_0 boşluğun geçirgenliği ve ϵ = dielektrik sabitidir.

Polimerlerin oda sıcaklığında 1 kHz frekansta ölçülen dielektrik özellikleri ile ilgili bilgiler Tablo 4.1'de verilmiştir. Polimerlerin dielektrik sabitlerini 3.42 ile 4.27 arasında olduğu görüldü. P(St-ko-D-i-BBS%5) makrobaşlatıcısının dielektrik sabitinin yüksek çıkması yapıdaki α -bromokarbonil grubunun polarizasyondaki güçlü etkisiyle açıklanabilir[76].

P(St-ko-DEAS%5), P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 10 saat ve P(iBoA) homopolimerinin dielektrik sabitlerinin artan frekansla azaldığı görüldü. Dielektrik sabiti değerinin azalması 1 kHz 'den 2 MHz'e yaklaşık % 5'tir. Bu eğilim birkaç çalışmada rapor edilmiştir. [77-78]

Tablo 4.1. Polimerlerin 1 KHz Frekansta Ölçülen Dielektrik Sabiti Değerleri

Polimer	Dielektrik sabiti (ϵ')
P(St-ko-DEAS%5)	3.74
P(St-ko-D-i-BBS%5)	4.27
P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 2 saat	4.22
P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 5 saat	4.20
P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 10 saat	4.11
P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] 20 saat	3.70
P(i-BoA)	3.42

Poli(St-ko-D-İ-BBS %5) makrobaşılatıcısı kullanılarak ATRP şartlarında farklı EMA oranlarında Poli[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] aşırı kopolimerleri hazırlandı. Kopolimerlerin IR spektrumunda; 1734 cm^{-1} 'de i-BoA ve makrobaşılatıcı birimlerinden kaynaklanan ester karbonili, 1722 cm^{-1} 'de ise EMA birimlerinden kaynaklanan ester bandının oluşması kopolimer bileşiminde hem i-BoA hem de EMA birimlerinin varlığını kanıtlamaktadır. Polimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 4.2 ppm'de makrobaşılatıcıdaki ester oksijenine bağlı $-\text{CH}_2$, protonları, 3.6 ppm'de makrobaşılatıcıdaki fenil- CH_2 -N- protonları ve 2.8 ppm'deki $-\text{N}-\text{CH}_2$ - protonlarına ait sinyaller zayıfta olsa görülmektedir. Bunların yanında; 4.6 ppm'deki i-BoA'daki ester oksijenine bağlı $-\text{CH}$ protonlarına ait sinyal, 2.2. ppm'deki graft ana zincirindeki $-\text{CH}-$ protonlarına ait sinyal ve 0.8 ppm'deki monomerdeki köprüde bulunan $-\text{CH}_3$ protonlarına ait sinyallerin yanında 4.1 ppm'deki EMA'daki ester oksijenine bağlı $-\text{CH}_2$ -protonlarına ait sinyal aşılamanın gerçekleştiğini göstermektedir.

Poli [(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] aşırı kopolimerlerinin camısı geçiş sıcaklıkları DSC eğrileri alınarak belirlendi. 1:1 monomer oranında hazırlanan aşırı kopolimerinde Tg değeri 100 °C olarak belirlendi.

Poli [(St-ko-D-i-BBS%5)-g-(i-BoA-ko-EMA)] aşırı kopolimerlerinin termal kararlılıkları TGA eğrileri alınarak belirlendi. Bütün kopolimerlerin iki basamakta bozdukları görüldü. Polimerlerin P[(St-ko-D-i-BBS%5)-g-i-BoA] aşırı kopolimerlerine göre daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladıkları ve 400 °C'deki ağırlık kayıplarının daha az olduğu görüldü. Yapıya EMA birimlerinin katılmasıyla polimerin termal kararlılığının arttığı belirlendi.

Poli(St-ko-D-i-BBS%5) Makrobaşlatıcısı ile Poli(izobornilmetakrilat) homopolimerinin blendlerinin IR spektrumlarında; makrobaşlatıcıda 1739 cm⁻¹'de görölen karbonil bandının 1734 cm⁻¹'deki i-BoMA 'ın ester karboniline kayması blendlerin oluştuğunu göstermektedir.

Blendlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değerleri DSC eğrileri alınarak belirlendi. Tg değerlerin makrobaşlatıcuya oranla arttığı göröldü. Blendlerin termal davranışları ise TGA eğrileri alınarak belirlendi. Blendlerin iki basamakta bozundukları göröldü. Blendler içinde i-BoMA yüzdesi arttıka bozunmaya daha yüksek sıcaklıkta başladıkları göröldü. %50 bozunma sıcaklıklarının makrobaşlatıcuya göre daha düşük sıcaklıkta gerçekeştiği ve 400 °C'deki ağırlık kaybının ise arttığı göröldü. P(i-BoMA) homopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı 260 °C ve %50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklık 275 °C olarak literatürde verilmiştir [79]. Poli(St-ko-D-i-BBS%5) ile oluşturduğu blendlerde P(i-BoMA) homopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığının (240 °C) düşmesi ve %50 ağırlık kaybının olduğu sıcaklığın (375 °C) yükselmesi Poli(St-ko-D-i-BBS%5) kopolimerinin termal kararlılığının blend içinde arttığını fakat P(i-BoMA) homopolimerinin termal kararlılığının ise azaldığını gösterir. Blend polimerlerin ise karışım içinde p(i-BoMA) bileşimi arttıka termal kararlılığının arttığı gözlendi. Ayrıca DSC eğrilerinde tek geçişin gözlenmesi hazırlanan blend bileşimlerinin birbirleriyle uyumlu ve tek faz dağılımına sahip olduğunu göstermektedir.

Poli[vinilklorür-ko-2,2'-(vinilimino)dietanol%4],p(VCl-ko-VİDE%4), kopolimeri PVC'nin dietanolaminle modifikasyonu sonucunda elde edildi. Elde edilen ürünün α -bromizobütirilbromür ile açillenmesi sonucunda p(VCl-ko-BMAV%4) makrobaşlatıcısı sentezlendi. p(VCl-ko-BMAV%4) makrobaşlatıcısı kullanılarak metilmetakrilat (MMA) ve Stiren (St) monomerleriyle aşı kopolimerleri sentezlendi.

P(VCl-ko-VİDE%4) kopolimerinin IR spektrumunda; 3200-3300 cm⁻¹'deki yayvan band -OH gerilme titreşimlerine aittir. Orjinal PVC'de görölmeyen bu band dietanolamindeki -OH gruplarından ileri gelmektedir. Ayrıca 629 cm⁻¹'de PVC'deki C-Cl gerilmelerine ait bandlar görölmektedir.

P(VCl-ko-BMAV %4) kopolimerinin IR spektrumunda; 1735 cm⁻¹'deki sinyal ester karboniline aittir. Ayrıca p(VCl-ko-VİDE%4) kopolimerinin IR spektrumunda görölen -OH gerilme titreşimlerinin ortadan kalkması açilleme reaksiyonunun gerçekeştiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca α -bromizobütirilbromür grubundaki metil grubunun 1370-1390 cm⁻¹'de eğilme titreşimlerinin ortaya çıkmasında yapıyı aydınlatan bir diğer kanıttır.

P[(VCl-ko-BMAV %4)-g-MMA] aşı kopolimerinin IR spektrumunda 1722 cm⁻¹'de MMA birimlerindeki ester karboniline ait sinyalin oluşması, 1370-1390 cm⁻¹'de metil grubunun eğilme titreşimlerine ait band şiddetinin ve PVC ana zincirindeki C-Cl titreşimlerinin şiddetinin azalması kopolimer bileşimine MMA birimlerinin katıldığını göstermektedir. P[(VCl-ko-

BMAV %4)-g-MMA] aşı kopolimerinin ¹H-NMR spektrumunda; 3.7 ppm'de PVC'de ki CH-Cl protonlarına ait sinyal, 3.4 ppm'deki MMA daki -O-CH₃ protonları ve 1.8 ppm'deki MMA aşı zincirindeki ve PVC ana zincirindeki -CH- protonlarına ait sinyallerin ortaya çıkması MMA monomerinin aşılandığına ait verileri desteklemektedir. Ayrıca spektrumdaki 07-0.9 ppm'deki sinyaller MMA zincirindeki ve izobütiril grubundaki -CH₃ protonlarına aittir.

P[(VCl-ko-BMAV %4)-g-St] aşı kopolimerinin IR spektrumunda; 1735 cm⁻¹'deki sinyal ester karboniline ait bandın yanında 3000-3100 cm⁻¹'deki aromatik C-H gerilmesine ait bandlar, 1600 cm⁻¹'deki aromatik C=C çift bağ gerilmesine ait band, 1492 cm⁻¹'de aromatik C-H eğilmesine ait bandın oluşması stirenin aşılandığını gösteren kanıtlardır.

P(VCl-ko-BMAV %4) makrobaşlatıcısı ve MMA ve Stiren ile sentezlenen aşı kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımları incelendiğinde, makrobaşlatıcının sayıca ortalama molekül ağırlığının (M_n) 63700 ve heterojenlik indisinin (M_w/M_n) 2.17 olduğu görüldü. MMA ile 10 saatlik graflaşma sonunda polimerin M_n değerinin 94900'e çıktığı ve M_w/M_n oranının 1.7'ye düştüğü 20 saatlik aşılama sonunda polimerin M_n değerinin 159000'e çıktığı ve M_w/M_n oranının 1.4'e düştüğü görüldü. St ile 20 saatlik aşılama sonunda polimerin M_n değerinin 83000'e çıktığı ve M_w/M_n oranının 1.6'ya düştüğü, 48 saatlik aşılama sonunda polimerin M_n değerinin 86900'e çıktığı ve M_w/M_n oranının 1.7'ye düştüğü görüldü. Sayıca ortalama molekül ağırlığı veya heterojenlik indisi değerleri zamana bağlı olarak incelendiğinde aşılama reaksiyonu boyunca molekül ağırlığının arttığı ve heterojenlik indisi değerinin azaldığı görüldü.

Bütün polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri DSC eğrileri alınarak belirlendi. Bütün aşı kopolimerlerinin tek geçiş gösterdiği görüldü. P(VCl-ko-VİDE %4) kopolimerinin T_g değerinin 93 °C , p(VCl-ko-BMAV%4) kopolimerinin T_g değerinin 91 °C ve PVC'nin T_g değerinin 83 °C olduğu görüldü. P(VCl-ko-VİDE %4) kopolimerinde T_g değerinin yüksek çıkması yapıdaki -OH gruplarının zincirler arasında oluşturduğu hidrojen bağlarının zincir hareketliliğini, esnekliğini azaltması ve zincir gerginliğini arttırmasından ileri gelmektedir. 10 saatte MMA ile hazırlanan aşı kopolimerinin T_g değerinin (98 °C) makrobaşlatıcının T_g değerine yakın, 20 saatte MMA ile hazırlanan aşı kopolimerinin T_g değerinin 109°C olduğu görüldü. 20 saatte St ile hazırlanan aşı kopolimerinin T_g değerinin 94°C, 48 saatte St ile hazırlanan aşı kopolimerinin T_g değerinin 89 °C olduğu görüldü. MMA aşı kopolimerlerinde T_g değerinin artması aşı ana zincirindeki α-metil grubunun T_g'yi arttırıcı etkisiyle ve karbonil grubunun zincir hareketliliğini azaltıcı etkiye sahip olmasıyla açıklanabilir. St ile hazırlanan aşı kopolimerlerinde T_g değerinin düşmesi ise PVC ana zincirinde dallanan PSt birimlerinin zincirlerin yakınlaşmalarını engelleyerek serbest hacmi arttırıcı yönde etki yapmasıyla açıklanabilir.

Polimerlerin termal kararlılıkları azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C ye kadar ısıtılarak TGA ölçümleri yapılarak belirlendi. Polimerlerin iki basamakta bozdukları görüldü. MMA aşısı kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıklarının orijinal PVC ye oranla daha düşük sıcaklıkta, St aşısı kopolimerlerinde ise PVC ile yaklaşık aynı sıcaklıkta başladığı görüldü. Bütün aşısı kopolimerlerinin %50 ağırlık kaybına uğradıkları sıcaklığın PVC'den daha yüksek olduğu gözlemlendi. MMA ile 20 saatte hazırlanan aşısı kopolimerinin %97 bozunmaya uğradığı, diğer polimerlerin 500 °C'de yaklaşık %30 artık bıraktıkları görüldü.

PVC, p(VCl-ko-VİDE%4), P(VCl-ko-BMAV%4) ve 20 saatte hazırlanan P[(VCl-ko-BMAV %4)-g-MMA] aşısı kopolimerinin dielektrik özelliklerini belirlemek için 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline gelen polimerlerin altın kondaktörler yardımıyla önce değişen frekanslarda kapasitans değerleri (Cp), Dielektrik faktörü (Df), Gp (iletkenlik) ve IZI (direnc) değerleri ölçüldü. Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\varepsilon = C \frac{d}{\varepsilon_0 A}$$

Polimerlerin dielektrik kayıpları; $\varepsilon'' = Df \cdot \varepsilon'$ formülüyle

Polimerlerin öziletkenlik değerleri;

$$\sigma = Gp \times \frac{d}{A}$$

formülüyle hesaplandı.

Polimerlerin kapasitans değerlerinin artan frekansla önce arttığı, bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaya başladığı ve yüksek frekanslarda sabitlendiği görüldü. Bu, muhtemelen ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin artan frekansla azaldığı ve bir noktadan sonra değişmediği görüldü. En yüksek dielektrik sabiti değeri makrobaşlatıcıda görüldü (100 Hz'de 4.76). Bu sonuç Poli(VCl-ko-BMAV%4) yapısındaki α -bromokarbonil grubunun polarizasyondaki güçlü etkisinin dielektrik sabitini yükseltmesi olarak yorumlanabilir. En yüksek dielektrik kaybı PVC' de görüldü. Polimerlerin elektriksel dirençlerinin artan frekansla azaldığı görüldü. Yine polimerlerin öziletkenlik değerlerinin artan frekansla önce azaldığı daha sonra arttığı görüldü. En yüksek öziletkenlik değerine ulaşan polimer Poli(VCl-ko-BMAV%4) (2000 Hz'de $\ln\sigma=2.33$) dir. Bunun sebebi yine α -bromokarbonil grubunun yüksek polarizasyon etkiyle yorumlanabilir.

PVC, p(VCl-ko-VİDE%4), P(VCl-ko-BMAV%4) ve 20 saatte hazırlanan P[(VCl-ko-BMAV %4)-g-MMA] aşısı kopolimerinin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik özelliklerini belirlemek için 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline gelen polimerlerin altın kondaktörler yardımıyla belirli frekanslarda kapasitans değerleri (Cp), Dielektrik faktörü (Df),

değerleri ölçüldü. Camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif alanda polarlaşma olur. Camsı geçiş sıcaklığında polimerlerin dielektrik sabiti değerlerinin sıcaklıkla birlikte hızla arttığı görüldü. Bu, sıcaklıkla polimer zincirlerinin polarlaştığını gösterir. Yapısında polar gruplar taşıyan P(VCl-ko-BMAV%4) nin ve yapısında –OH grubu bulunduran p(VCl-ko-VİDE%4) nin artan sıcaklıkla dielektrik sabiti değerleri daha fazla artmıştır. Benzer şekilde polimerlerin dielektrik kayıpları sıcaklıkla orantılı olarak artmıştır.

Poli{stiren-ko-[3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilat]},P(St-ko-KAFMA%4) makrobaşılatıcısı stiren ile 3,5-bis(2-klor-2-asetoksifenil)metakrilatın kopolimerizasyonu sonucunda sentezlendi. P(St-ko-KAFMA%4)'nın IR spektrumunda; 3000-3100 cm⁻¹'deki aromatik C-H gerilmesi, 1760 cm⁻¹'deki estere ait karbonil gerilmesi ve 1600 cm⁻¹'deki aromatik C=C gerilmesi yapıyı karakterize etmektedir. P(St-ko-KAFMA%4)'nın ¹H-NMR spektrumunda, 7.3-6.5 ppm aralığında aromatik halka protonlarına ait sinyaller, 4.1 ppm'de ester oksijenine bağlı –CH₂-protonlarının sinyali, 1.9 ppm'de –C-CH₃ protonlarına ait sinyal ve ana zincirdeki –CH- ve –CH₂- protonlarına ait 2.1 ppm'deki sinyaller polimerizasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

P[(St-ko-KAFMA %4)-g-i-BoMA] aşısı kopolimerinin IR spektrumunda; makrobaşılatıcıdan kaynaklanan 3000-3100 cm⁻¹'deki aromatik C-H gerilmesi, 1760 cm⁻¹'deki ester karbonilinin yanında 1722 cm⁻¹'de i-BoMA birimlerindeki estere ait karbonil bandının ortaya çıkması aşılamanın gerçekleştiğini göstermektedir.

P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] aşısı kopolimerinin IR spektrumunda; makrobaşılatıcıdan gelen bandlar dışında n-BMA dan kaynaklanan 1722 cm⁻¹'deki ester karbonili yapıyı karakterize etmektedir. P[(St-ko-KAFMA %4)-g-n-BMA] aşısı kopolimerinin ¹H-NMR spektrumunda; 7.3-6.5 ppm'deki aromatik halka protonları, 3.9 ppm'deki n-BMA birimlerindeki ester karboniline bağlı –CH₂- protonlarına ait sinyal, 1.6 ppm'deki –C-CH₃-protonlarına ait sinyal IR spektrumunu desteklemektedir.

Polimerlerin GPC eğrilerinden sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve heterojenlik indisi (M_w/M_n) değerleri bulundu. Polimerlerin M_n değerlerin zamanla arttığı görüldü. M_w/M_n değerlerinin n-BMA ile hazırlanan polimerde makrobaşılatıcıya göre düştüğü görüldü. Buda polimerizasyonun kontrollü bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) , DSC eğrileri alınarak belirlendi. Makrobaşılatıcının T_g değerinin aşısı kopolimerlerinin T_g değerinden küçük olduğu görüldü. P(i-BoMA) (T_g = 200 °C) [79] homopolimerine göre aşısı (i-BoMA) kopolimerinin T_g (137 °C) değerinin yüksek çıkması makrobaşılatıcının zincir hareketliliğinin graft birimleride etkilediğini göstermektedir. Aşısı kopolimerlerinin T_g değerlerinin makrobaşılatıcıya göre yüksek çıkması

bağlı birimlerin zincir hareketliliğini, esnekliğini azaltması ve zincir gerginliğini arttırmasından ileri gelmektedir.

Polimerlerin termal kararlılıkları TGA eğrileri alınarak belirlendi. İ-BoMA ile hazırlanan aşı kopolimerlerin 2 basamakta, diğer polimerlerin tek basamakta bozdukları görüldü. Aşı kopolimerlerin bozunmaya başladıkları sıcaklığın makrobaşlatıcının bozunmaya başladığı sıcaklıktan (305 °C) düşük olduğu belirlendi. %50 bozunma sıcaklığının makrobaşlatıcı ve i-BoMA ile hazırlanan aşı kopolimerlerinde, n-BMA ile hazırlanan kopolimerlere göre daha yüksek olduğu görüldü. Bu verilere bağlı olarak makrobaşlatıcının termal kararlılığının aşı kopolimerlerine göre yüksek olduğu söylenebilir.

Polimerin NaCl pencere üzerinde 350 °C'ye kadar ısıtılarak IR spektrumu alındı. 120 saatte hazırlanan i-BoMA ve n-BMA aşı kopolimerlerinin IR spektrumlarında görülmeyen 1760 cm⁻¹'de (C=O gerilmesi), 1020 cm⁻¹'de (C-O-C gerilmesi) ve 3455 cm⁻¹'de -O-H gerilmesine ait yeni sinyaller 350 °C 'ye yapılan ısıtma sonucunda ortaya çıkmıştır. 1760 cm⁻¹ ve 1020 cm⁻¹'deki bantlar siklik anhidrit yapılar atfedilebilir. Elde edilen artıkların GPC eğrileri incelendiğinde polimerlerin Mn değerlerinin oldukça düştüğü görüldü.

Polimerlerin dielektrik özelliklerini belirlemek için 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline gelen polimerlerin altın kondaktörler yardımıyla önce değişen frekanslarda kapasitans değerleri (Cp), Dielektrik faktörü (Df) değerleri ölçüldü. Dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıpları Cp ve Df değerlerinden yararlanılarak hesaplandı. Polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp sabitlerinin artan frekansla azaldığı görüldü. P(St-ko-KAFMA%4)-g-i-BoMA aşı kopolimerinin dielektrik sabitinin diğer polimerlerden daha yüksek olduğu görüldü. Bu durum polimerin polarlaşma derecesinin yüksek olmasına yorumlanabilir.

5. KAYNAKLAR

1. Kurbanova, R., 1996, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.
2. URL, 2008, <http://yararlibilgiler.blogder.com/polimer>
3. Matyjaszewski, K., 1999, Chem. Eur. J., 5, No. 11.
4. Szwarc, M. .1956, Nature, 178, 1168.
5. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. , 1956 , Polymerization initiated by electron transfer to monomer. a new method of formation of block polymers, J. Am. Chem. Soc., 78, 2657.
6. Webster, O. W. , 1991, Science, 251, 887.
7. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G. , 2000; In Applied Polymer Science; Craver, C. D., Carraher, C.E., Jr., Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, p 929.
8. Matyjaszewski, K., Ed.; 1998, Controlled Radical Polymerization; American Chemical Society:Washington, DC.; Vol. 685.
9. Matyjaszewski, K., Ed.; 2000;Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP,NMP, and RAFT; American Chemical Society: Washington, DC, Vol. 768.
10. Wayland, B. B., Poszmik,G., Mukerjee,S.L., et al., 1994, Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes, J. Am. Chem. Soc., 116(17), 7943-7944
11. Mardare,D., Matyjaszewski, K., 1994, Living Radical Polimerization of Vinyl-Acetate, Macromolecules,27(3), 645-649
12. Matyjaszewski, K., Gaynor, S., Grezsta, D., et al., 1995, Synthesis of Well-Defined Polymers by Controlled Radical Polimerization, Macromol. Symp.,98, 73-89
13. Matyjaszewski, K.; Wang, J. S. WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5, 763,548
14. Paik, H.-j.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. ,1998, Macromol. Rapid Commun., 19, 47.
15. Wang, J.-S.; Greszta, D.; Matyjaszewski, K., 1995, Polym. Mater. Sci. Eng., 73, 416.
16. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. ,1998 , Adv. Mater., 10, 901.
17. Matyjaszewski, K. ,1999, Chem. Eur. J., 5, 3095.
18. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., 1995, Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, Macromolecules, 28, 7901.
19. Davis, K.; O'Malley, J.; Paik, H.-j.; Matyjaszewski, 1999, K. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 38 (1), 687.
20. Nishimura, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. , 1999, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem, 40 (2), 470.

21. Singha, N. K.; Klumperman, B., 2000, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 1116.
22. Matyjaszewski, K. And Xia J., 2001, *Atom Transfer Radical Polymerization*, *Chem. Rev.* 101, 2921-2990.
23. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, s.g., Nakagawa, Y., J.S.M. WO Pat. 9801480. us pat. 5, 789,487.
24. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. , 1999, *Acc. Chem. Res.*, 32, 895.
25. Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E. ,1997, *Macromolecules*, 30, 8161.
26. Kamigaito M., Audo T., Savamoto M., 2001, *Metal Catalyzed Living Radical Polymerization*, *Chem. Rev.* , 101, 3689-3745.
27. Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J.,1997, *Controlled/“Living” Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene* , *J. Am. Chem. Soc.* ,119, 674.
28. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M. , 1997, *Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene*, *Tetrahedron*, 53, 15321.
29. Matyjaszewski, K. *Macromol. Symp.* 1998, 134, 105.
30. Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, 1996, *Metal-Catalyzed “Living” Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis* ,*Macromolecules*, 29, 3665.
31. Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigato, M.; Sawamoto, M. , 1997, *Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate* ; *Macromolecules*, 30, 2249.
32. Davis, K.; Paik, H.-j.; Matyjaszewski, K.,1999, *Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate*, *Macromolecules* 1999,32, 1767
33. Dreyfuss P., Quirk RP In: Kroschwitz JI.editor, 1987, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 7, 551.
34. Rempp P., Lutz PJ., 1984, *Adv. Polym. Sci.*, 58,1
35. Maniruzzman MK., Kawaguchi S., Ito K., 2000, *Macromolecules*, 33,1583.
36. Zen FQ, Shen YQ., Zhu SP., Delton R., 2000, *Macromolecules*, 33,1583.
37. Tsukahara Y., Tsai HC., Yamashita Y., Muroya Y., 1987, *Polym.J.*, 19, 1033
38. Xie HQ., Zhou SB., 1999, *Appl. Pol. Sci.*, 42, 199.
39. Dobrynin AV., Erukhimowich IY., 1993, *Computer-aided comparative investigation of architecture influence on block copolymer phase diagrams* *Macromolecules*,26,276
40. Webster OW., 1994, *Science*, 251,887.

41. Frejhet JMJ., 1994, *Science*, 263,1710.
42. Matthews OA, Shipway AN., Stoddart JF., 1998,*Prog. Polym. Sci.*, 23,1
43. Voit B. , 2000, *J Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* 38,2505.
44. Pitsicalis M., Pispass S., Mays JW., Hadjischristidis N., 1998, *Adv. Polym. Sci.*, 135,1
45. Xu YJ., Pan CY., 2000,*Macromolecules*,33, 4456.
46. Guo YM, Pan CY., 2001, *Polymer*, 42,2863.
47. Meijis GF., Rizzardo RJ., 1990, *Macromol. Sci. Rev.*, 30, 305.
48. John Chiefari, Y. K. (Bill) Chong, Frances Ercole, Julia Krstina, Justine Jeffery, Tam P. T. Le, Roshan T. A. Mayadunne, Gordon F. Meijs, Catherine L. Moad, Graeme Moad, Ezio Rizzardo, and San H. Thang, 1998, *Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*, *Macromolecules*, 31, 5559.
49. Michael K. Georges, Richard P. N. Veregin, Peter M. Kazmaier, Gordon K. Hamer,1993, *Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process*, *Macromolecules*, 26, 2987.
50. Bradford B. Wayland, George Poszmik, Shakti L. Mukerjee, Michael Fryd, 1994, *Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes*, *Macromolecules*, 116, 7943.
51. Mitsuru Kato, Masami Kamigaito, Mitsuo Sawamoto, Toshinobu Higashimura, 1995, *Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris (triphenylphosphine)ruthenium(II)/MethylaluminumBis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System Possibility of Living Radical Polymerization*, *Macromolecules*, 28, 1721
52. Sebastian G. Roos and Axel H. E. Müller, 1999, *Copolymerization of n-butyl Acrylate with Methyl Methacrylate and PMMA Macromonomers: Comparison of Reactivity Ratios in Conventional and Atom Transfer Radical Copolymerization*, *Macromolecules*, 32, 8331.
53. Xiao-song Wang, Ning Luo, Sheng-kang Ying, 1999 , *Synthesis of EPDM-g-PMMA through atom transfer radical polymerization*,*Polymer*,40, 4515-4520
54. Guo Yan-Ming, Wang Ting, Zou Yin-Fang, Pan Cai-Yuan, 2001, *Atom Transfer Radical Copolymerization Styrene and poly(THF) Macromer*, *Polymer*,42, 6385-6391
55. Garcia, F.G., Pinto, M.R., Soares, B.G., 2002, *European Polymer Journal*, 38, 759-769
56. Dawa Shen, Yong Huang, 2004, *The synthesis of CDA-g-PMMA copolymers through atom transfer radical polymerization*, *Polymer*, 45, 7091-7097
57. Guanjun Wang, Yan Shi, Zhifeng Fu, Wantai Yang, Qigu Huang, Yudong Zhang, 2005, *Controlled synthesis of poly(ϵ -caprolactone)-graft-polystyrene by atom transfer radical polymerization with poly(ϵ -caprolactone-co- α -bromo- ϵ -caprolactone) copolymer as macroinitiator*, *Polymer*, 46, 10601-10606

58. Zhongyu Li, Pengpeng Li, Junlian Huang, 2006, Synthesis and characterization of amphiphilic graft copolymer poly(ethylene oxide)-graft-poly(methyl acrylate), *Polymer*, 47, 5791-5798.
59. Jiang Lu, Hui Liang, Anlong Li, Qing Cheng, 2004, Synthesis of block and graft copolymers of β -pinene and styrene by transformation of living cationic polymerization to atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal*, 40, 397-402.
60. Huayi Li, Haichuan Zhao, Xiaofan Zhang, Yingying Lu, Youliang Hu, 2007, A novel route to the synthesis of PP-g-PMMA copolymer via ATRP reaction initiated by Si-Cl bond, *European Polymer Journal*, 43, 119-118.
61. H. Bulbul Sonmez, B.F. Senkal, D.C. Sherrington, N. Bıçak, 2003, Atom transfer radical graft polymerization of acrylamide from *N*-chlorosulfonamidated polystyrene resin, and use of the resin in selective mercury removal, *Reactive and Functional Polymers*, 55, 1-8.
62. Jiang, X., Zhong, Y., Yan, D., Yu, H., Zhang, D., 2000, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 1992-1997.
63. Matyjaszewski, K., Teodorescu, M., Miller, P.J., Peterson, M.L., 2000, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol, 38, 2440-2448.
64. Zhu, S., Xiao, G., Yan, D., 2001, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol, 39, 2943-2950.
65. Manuel Hidalgo, Helmut Reinecke, Carmen Mijangos, 1999, PVC containing hydroxyl groups I. Synthesis, characterization, properties and crosslinking, *Polymer*, 40, 3525-3534.
66. N. Bıçak ,D.C. Sherrington , H. Bulbul, 2001, Vinylamine polymer via chemical modification of PVC, *European Polymer Journal*, 37, 801-805.
67. Helmut Reinecke and Carmen Mijangos, 1996, Synthesis and characterization of poly(vinyl chloride)-containing amino groups, *Polymer*, 38 - 2291 -2294.
68. Yan-HuiWu, Qian Zhou, Tao Zhao, Mei-Ling Deng, Jin Zhang, Yu-Zhong Wang,2008, Poly(ethylene glycol) enhanced dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), *Journal of Hazardous Materials*.
69. Jin Ah Seo, Jung Tae Park, Joo Hwan Koh, Jong Hak Kim, 2008, Templated synthesis of Ag-Au bimetallic nanoparticles by amphiphilic PVC-g-PSSA graft copolymer film, *Materials Letters*, 62 ,4492-4493.
70. Paik H.J., Gaynor S.G., Matyjaszewski, K., 1998, Synthesis and characterization of graft copolymers of poly(vinylchloride) with styrene and (meth)acrylates by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 19,47.
71. T. Fahmy,2007, Dielectric Relaxation Spectroscopy of Poly (VinylChloride-co-Vinyl Acetate-co-2-Hydroxypropyl Acrylate)/Poly (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) Polymer

- Blend, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 46, 7–18.
72. F.M. Reicha, M. Ishra, M. Mansour Gabr, 2003, On the physical and electrical properties of poly propenal prepared by electropolymerization technique, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64 ,1157–1161.
73. K. P. SINGH and P. N. GUPTA, 1998, Study of Dielectric Relaxation in Polymer Electrolytes, Eur. Polym. J. , 34, 1023-1029.
74. Vijayalakshmi Rao, P.V. Ashokan, M.H. Shridhar, 2000, Studies of dielectric relaxation and a.c. conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate–poly(methyl methacrylate) blends , Materials Science and Engineering, A281 , 213–220.
75. İyibakanlar, G. ve Oktay A., 2007, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 3, 1, 11-19.
76. C.C. Ku, R. Liepins, Electrical Properties of Polymers, Hanser Publishers, Munich, 1987.
77. K.P. Singh, P.N. Gupta, Eur. Polym. J. 34 (1998) 1023–1029.
78. V. Rao, P.V. Ashokan, M.H. Shridhar, Mater. Sci. Eng. A281 (2000) 213–220.
79. Coşkun, F., 2008 ‘Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Metoduyla Amfifilik Karakterde Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

ÖZGEÇMİŞ

21.04.1981 tarihinde Elazığ iline bağlı Maden ilçesinde doğdum. İlköğrenimimi Giresun'un Tirebolu ilçesinde, ortaöğrenimimi Elazığ'ın Maden ilçesinde tamamladım. 2001 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl F.Ü. Fen Bilimleri Enst. Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladım. 2003 yılı Ağustos ayında mezun oldum. 2003 yılında doktora programına başladım. Halen Elazığ Cumhuriyet Anadolu Lisesi'nde Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktayım.

Pınar SEVEN